

Chemisches Zentralblatt.

1922 Band III.

Nr. 11.

13. September.

(Wiss. Teil.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A. J. J. Vandeveld, *Ernst Solvay (1838—1922)*. Nachruf. (Chem. Weekblad 19. 309—11. 20/7. [Juni.] Gent.) GROSZSFELD.

Jacques Loeb, *Die elektrischen Ladungen der kolloidalen Partikel und anormale Osmose. II. Einfluß des Ionenradius*. (I. vgl. Journ. Gen. Physiol. 2. 673; C. 1920. III. 611.) Wenn Lsgg. von KCl , $NaCl$ oder $LiCl$ durch eine *Kolloidium-Gelatine* Membran von salzfreiem W. getrennt ist, und die $[H^+]$ größer ist, als dem isoelektrischen Punkt der Gelatine entspricht, so diffundiert das W. in die Salzlsg. mit einer Geschwindigkeit, die mit wachsendem Radius der Kationen abnimmt. Vom Standpunkt der Adsorptionstheorie müßte diese Beobachtung durch eine Erhöhung der Potentialdifferenz zwischen der Fl. und der Membran innerhalb der Poren der Gelatineschicht der Membran erklärt werden. Direkte Messungen zeigen jedoch, daß der Einfluß der drei Salze auf diese Potentialdifferenz bei $p_H = 3,0$ gleich groß ist. Dagegen wurde gefunden, daß die Potentialdifferenz, die sich zwischen der Salzlsg. u. dem W. zu beiden Seiten der Gelatine-Kolloidmembran einstellt, in ähnlicher Weise beeinflußt wird wie die Diffusionsgeschwindigkeit des W. durch die Membran. Sie ändert sich in umgekehrtem Sinne wie die relative Beweglichkeit der drei Kationen. Vf. schließt daraus, daß dieser verschieden große Einfluß der drei Kationen auf die *Diffusionsgeschwindigkeit* der Fl. zum Teil durch ein Diffusionspotential bewirkt wird. (Journ. Gen. Physiol. 4. 621—27. 20/5. [21/3.] ROCKEFELLER Inst. f. Medical Research.) OHLE.

L. Royer, *Über die Umkehrung des Drehungsvermögens in den anisotropen Flüssigkeiten*. Das starke, gewissen anisotropen Fl. eignende optische Drehungsvermögen führt Vf. nicht auf molekulare, sondern auf strukturelle Wrkkg. zurück, weil gerade die anisotropen Fl., denen nach GRANDJEAN von FRIEDEL u. ROYER (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1320; C. 1922. I. 906—07) ein Aufbau nach äquidistanten Schichten zugeschrieben wurde, das Drehungsvermögen besitzen, während es jenen von kreiselförmigem Typus fehlt. Dabei ist bemerkenswert, daß sich der Sinn des Drehungsvermögens sowohl mit veränderlicher Temp. (z. B. bei Mischungen von 2,5 bis 2,75 Teilen aktivem *Cyanbenzalaminozimtsäureamylester* auf 1 Teil *Cholesterinbenzoat*) wie auch bei veränderter Wellenlänge umkehren kann. Beispiele für den letzteren Fall liefern Mischungen von 5 Teilen *Azoxyphenetol* mit 6 Teilen *Cholesterinbenzoat* (für den violetten Teil des Spektrums linksdrehend, für den roten rechtsdrehend), sowie Mischungen gleicher Teile von *Cholesterinbenzoat* mit *acetat*. Diese Erscheinung scheint bei Gemischen allgemein zu sein, während bei reinen Körpern die Wellenlänge, bei der die Umkehrung erfolgt, meist nicht mehr im sichtbaren Teil des Spektrums zu liegen scheint.

Dies ist jedoch noch der Fall bei *Cholesterincinnamylat* (Name? Die Red.). Der Stoff schm. bei 156° zu einer anisotropen Fl., die bei 198° isotrop wird u. sich bis ca. 115° unterkühlen läßt. Bei genauere Unters. zeigt sich, daß die mit fallender Temp. von kürzerem zu längerem λ sich verschiebende Wellenlänge, für die der Sinn des Drehungsvermögens sich umkehrt, sich in gleichem Sinne verschiebt wie die Wellenlänge der reflektierten Farbe, sodaß diese beiden λ anscheinend identisch sein dürften. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1182—85. 1/5.*) SPANGENBERG.

Junzō Okubo, Über die Struktur der zweiten Cyanbande. Die untersuchte, als Cyanbande bezeichnete Reihe von Linien gehört eigentlich dem N an; sie wird durch einen in Luft brennenden Lichtbogen erzeugt. Die zwischen 4216 und 3900 Å liegenden etwa 1555 Linien werden gemessen und nach internationalen Einheiten berechnet. Die vom Vf. benutzten Instrumente haben eine größere Dispersion und Auflösungskraft als die früherer Autoren, daher werden mehrere Linien, die diese als einfache beschrieben haben, zu doppelten aufgelöst. Drei besondere Serien werden untersucht und ihre Intensitätsverteilung beschrieben. (The science reports of the Tōhoku imp. univ. [I]. 11. 55–86. April.) ZAPPNER.

B. Anorganische Chemie.

Wilhelm Biltz, Dichtemessungen an Aluminiumhalogeniden. Quecksilber als Pyknometerflüssigkeit. (Nach Versuchen von Walter Wein.) Zu einer Best. der Molekularvolumina hat Vf die D. von $AlCl_3$, $AlBr_3$ und AlJ_3 neu bestimmt. Das nach SEUBERT und POLLARD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2575) dargestellte $AlCl_3$ wurde unter CO_2 oder im Vakuum in ein Pyknometergefäß eingewogen, das mit einem Schlift am unteren Teil eines T-Rohres des von HÜTTIG vorgeschlagenen App. (vgl. Fig. 7) sitzt. Im Hochvakuum einer Gaedeölpumpe ließ man die Meß-



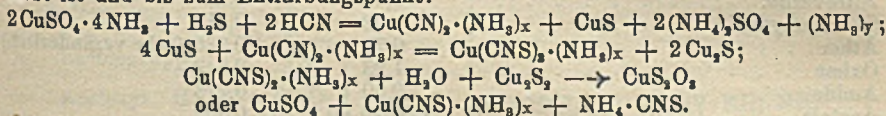
Fig. 7.

flüssigkeit Toluol über das Präparat treten. Das T-Rohr führt einerseits zum Manometer und zur Pumpe, andererseits zu einem Tropftrichter mit Hg-gesichertem Hahn. Als Mittel ergab sich bei 25° D. 2,44. Die Übereinstimmung mit einem vorläufigen Wert HÜTTIGS (vgl. BILTZ, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 115. 241; C. 1921. I. 974) an käuflichem $AlCl_3$ erklärt sich dadurch, daß $Al(OH)_3$ zufällig die D. 2,42 besitzt. Die D. von $AlBr_3$ und AlJ_3 wurde mit Hg ebenso bestimmt. Damit die Substanz nicht an die Oberfläche steigt, muß man sie aus dem Glasrohrstückchen herauschmelzen oder das Rohrstückchen mittels einer U-förmigen Stahlbandfeder am Aufsteigen verhindern. Es ergab sich die D. für $AlBr_3 = 3,01$ und $AlJ_3 = 3,98$. Als Molekularvolumina ergeben sich $[AlF_3, 27,1]$, $AlCl_3, 54,7$, $AlBr_3, 88,7$, $AlJ_3, 102,5$. Für die letzten 3 ergibt sich, wenn man die Molekularvolumina zu den Mole-

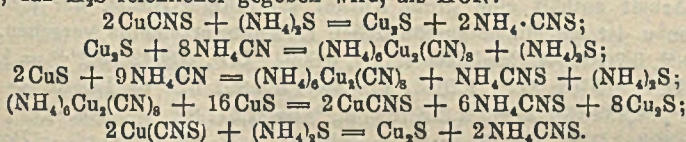
kularräumen der Kaliumhalogenide aufträgt, keine Gerade. Die Halogenide des Al. stehen im scharfen Gegensatz zu allen übrigen. Im Gegensatz zu den festen Bromiden u. Jodiden des Al u. Hg mit Molekülgittern könnte man den Chloriden ein Ionengitter zuschreiben. Das Ungewohnte wäre der Übergang des Ionengitters in eine aus Molekülen bestehende Schmelze. — Zweifellos besteht eine Tendenz zur Polymerisation; hiernach könnte man für den geschmolzenen Zustand auf Polymerisation schließen und eine entsprechende Atomanhäufung im festen Zustand wahrscheinlich machen. Der Zustand der Schmelzen wäre dann mit den Formeln $[Al_2Cl_6]$, $[Al_2Br_6]$, $[Al_2J_6]$ zu beschreiben. Sie sieden in der Reihenfolge der freien Halogene und sind, da freie Ionen fehlen, unfähig zu leiten. Beim Krystallisieren bildet sich ein Unterschied heraus: Das Bromid und Jodid bleibt wie es ist; bei den stärker negativen Halogeniden tritt ein elektrostatischer Gegensatz auf zwischen den Metallionen und dem Autokomplexion nach der Formel: $Al^{III}[AlCl_6]^{III}$. Sehr beweisend ist die ungewöhnlich hohe D. und Wärmewiderstandsfähigkeit des Fluorids. — Die Hg-Salze sind im vergasten und gel. Zustand monomolekular; die wenig ausgeprägten thermischen und räumlichen Unregelmäßigkeiten dürften auf eine Autokomplexbildung in den Krystallen zurückzuführen sein. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 121. 257–65. 16/5. [13/2.] Hannover, Techn. Hochschule.) JUNG.

W. Glund, *Neue Beobachtungen am Kupfersulfid*. I. (Ber. d. Ges. f. Kohlentech. [Dortmund-Eving] 2. Heft. 45—70. 1922. [Aug. 1921.] Sep. v. Vf. — C. 1922. I. 1169.) SONN.

W. Glund, K. Keller und W. Mühlendyck, *Über das Kupfersulfid*. II. *Umsetzung zwischen Kupfersulfid und Kupfercyaniden*. (I. vgl. Berichte d. Gesellsch. f. Kohlentech. 2. Heft. 45; vorst. Ref.) Die beim gleichzeitigen Einleiten von HCN und H₂S in eine ammoniakal. Cu-Lsg. sich abspielenden Prozesse sind folgende: a) Solange noch überschüssiges Cu vorhanden ist und die Lsg. blau gefärbt ist und bis zum Entfärbungspunkt:



b) Vom Beginn der Entfärbung ab bei weiterem Einleiten von HCN unter der Annahme, daß H₂S reichlicher gegeben wird, als HCN:



Die in der Lsg. nachweisbare Rhodanmenge nimmt zunächst zu, dann aber wieder ab. Diese Abnahme erklärt sich daraus, daß die entstehenden Rhodanverbb. mit CuS unl. Anlagerungsverbb. bilden, die das Rhodan aus der Lsg. weitgehend mit sich niederreißen. (Ber. d. Ges. f. Kohlentech. [Dortmund-Eving] 2. Heft. 70—76. 1922. [Aug. 1921.] Sep. v. Vf.) SONN.

W. Glund, *Die Strukturformel des Kupfersulfids*. Der Inhalt deckt sich mit den vorstehend referierten Arbeiten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1760—61. 17/6. [10/4.] Dortmund-Eving, Lab. d. Gesellsch. f. Kohlentech. m. b. H.) SONN.

G. Tammann und K. Schönert, *Über die Diffusion des Kohlenstoffs in Metalle und in die Mischkristalle des Eisens*. (Vgl. Stahl u. Eisen 42. 654; C. 1922. III. 335.) Verss. über die Diffusion von C in Metalle zeigten, daß eine solche beim Fe bereits bei 750° eintritt, während sie bei Ni, Co, Mn, Cr, W, Mo, V, Si und Pt bis 980° nicht nachweisbar ist. In Fe-reichen Mischkristallen mit W, Mo, Ni, Co und Mn wächst die Eindringungstiefe des C zunächst mit steigendem Gehalt an Zusatzmetall, um dann abzunehmen. Die Maxima liegen bei W und Mo beim Molenbruch 0,0306, bei Ni, Co und Mn bei 0,114. Die relative, maximale Erhöhung der Eindringungstiefe beträgt bei W und Mo 0,166, bei Ni, Co und Mn 0,057. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 122. 27—43. 1/6. [15/3.] Göttingen, Univ., Inst. f. physik. Chemie.) ZAPPNER.

D. Organische Chemie.

S. T. J. Tromp, *Spezifische Eigenschaften von hydrolytischen Spaltungen*. Bei der Bindung des W. während der Hydrolyse an die, aus der hydrolysierten Substanz entstehenden Komponenten erfahren gewisse spezifische Eigenschaften des W. eine Änderung, deren Richtungssinn und Größe einen Rückschluß auf die Konst. der hydrolysierten Substanz gestattet. Am besten eignen sich für diese Unterss. das Molekularvol. und die Mol.-Befr. Die Änderung dieser Konstanten berechnet man nach der Formel: $V = v + v' - v'' \pm a$, worin V das Molekularvol. einer hydrolysierbaren Substanz, v und v' die der beiden Komponenten und v'' die des freien W. bedeuten, während a die Änderung desselben für das in den Komponenten gebundene W. darstellt. In der folgenden Tabelle sind die Durch-

schnittswerte des spezifischen Vol. und des Brechungsindex des gebundenen W. für verschiedene Körperklassen zusammengestellt.

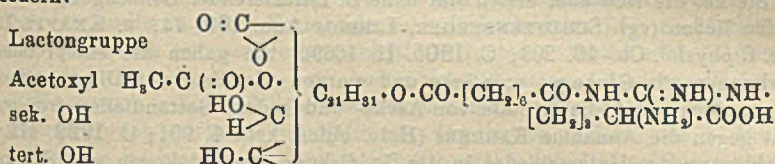
	Spezifisches Vol.	$\left[\frac{n-1}{d} \right]_D^{15}$
Ester (Ausnahme die der HCOOH)	1,00	0,327
Nitrile	1,45	0,279
Isonitrile	1,25	—
Nitroverb.	1,65	0,250
Säureanhydride	1,08	0,319
Äther	0,77	0,325 (sehr veränderlich)
Oxime	1,23	0,243
Amide	2,00	0,273
Acetale	1,60–1,80	0,400
W. (frei)	1,00	0,334

Die Arbeit enthält eine große Anzahl sorgfältiger Best. der erforderlichen Konstanten u. ist mit einem ausführlichen Literaturverzeichnis versehen. *Methylalkohol* D.⁴⁵, 0,7681. — *Cetylalkohol* D.⁶¹, 0,8097; D.⁷³, 0,8042; n_D^{51,10} = 1,43911. — *Glycerin* D.¹⁵, 1,2644; D.³⁰, 1,2613; n_D¹⁵ = 1,47580; n_D³⁰ = 1,4746. — *Ameisensäure* D.¹⁰, 1,232 45; D.²⁵, 1,213 78; n_D²⁰ = 1,371 87. — *Eg.* D.¹⁵, 1,054 81; D.²⁵, 1,043 28; D.⁴⁵, 1,0215; n_D¹⁵ = 1,3744; n_D²⁰ = 1,3721. — *Propionsäure* D.¹⁵, 0,997 33; D.²⁵, 0,985 81; n_D¹⁵ = 1,3885; n_D²⁰ = 1,3862. — *Buttersäure* D.¹⁵, 0,964 34; D.²⁵, 0,954 11; n_D¹⁵ = 1,3004; n_D²⁰ = 1,4043. — *Isovaleriansäure* D.¹⁵, 0,947 26; D.²⁵, 0,928 06; n_D¹⁵ = 1,4064; n_D²⁰ = 1,4043. — *Capronsäure* n_D¹⁵ = 1,4168. — *Heptylsäure* D.¹⁵, 0,924; D.²⁵, 0,916; n_D¹⁵ = 1,4220. — *Ölsäure* D.²⁵, 0,8896. — *Blausäure* D.⁰, 0,7208; D.³, 0,7090; D.¹⁵, 0,6992. — *Methylformiat* D.¹⁷, 0,9764; n_D^{3,93} = 1,344 37. — *Äthylformiat* D.¹⁵, 0,924 90; D.²⁵, 0,911 70; n_D¹⁵ = 1,3622. — *Glycerintriformiat* D.²⁰, 1,320. — *Geraniolformiat* D.^{15,3}, 0,916 41; D.²⁵, 0,884 16; n_D^{19,93} = 1,45 557. — *Citronellolformiat* D.¹⁵, 0,89 184; D.²⁵, 0,884 16; n_D^{19,93} = 1,45 557. — *Benzylformiat* D.^{14,4}, 1,085; D.^{17,3}, 1,083; n_D^{18,90} = 1,515 37. — *Äthylacetat* D.¹⁵, 0,904 76; D.²⁵, 0,892 42; D.⁴⁵, 0,8690; n_D¹⁵ = 1,3747. — *Glycerintriacetat* n_D^{19,70} = 1,430 36. — *Glycerinmonoacetat* n_D^{19,75}, 1,449 36. — *Geraniolacetat* D.¹⁵, 0,916 34; D.²⁵, 0,908 02; n_D²⁰ = 1,462 42. — *Citronellolacetat* D.^{15,3}, 0,902 73; D.²⁵, 0,894 92; n_D²⁰ = 1,451 54. — *Benzylacetat* D.^{14,8}, 1,060; D.^{17,8}, 1,058; n_D^{19,93} = 1,503 24. — *Äthylpropionat* D.¹⁵, 0,894 22; D.²⁵, 0,882 70; n_D¹⁵ = 1,3862. — *Äthylbutyrat* D.¹⁵, 0,882 60; D.²⁵, 0,878 15; n_D¹⁵ = 1,3957. — *Äthylisovaleriat* D.¹⁵, 0,871 27; D.²⁵, 0,861 26; n_D¹⁵ = 1,3991. — *Äthylcapronat* n_D¹⁵, 1,4118. — *Äthylheptylat* D.¹⁵, 0,872 25; D.²⁵, 0,862 96; n_D¹⁵ = 1,4150. — *Cetylpalmitat* E. 44° statt 53–54°; D.⁵⁰, 0,832 4; D.⁵⁵, 0,821 1; n_D^{49,75} = 1,442 50. — *Glycerintripalmitat* D.⁵⁹, 0,8635. — *Glycerintristearat* D.⁵⁹, 0,8606. — *Glycerintrioléat* D.²⁵, 0,9152. — *Acetanhydrid* n_D^{10,73} = 1,389 59. — *Propionsäureanhydrid* D.³¹, 1,0115; n_D^{19,73} = 1,404 68. — *Buttersäureanhydrid* D.³¹, 0,9687; n_D^{19,73} = 1,412 43. — *Isovaleriansäureanhydrid* D.³⁰, 0,932 66; n_D²¹ = 1,4043. — *Toluol* D.^{15,5}, 0,8712; D.^{15,3}, 0,865 70; D.²⁵, 0,856 92; n_D^{15,5} = 1,4994. — *Nitrobenzol* D.¹⁵, 1,207 70; D.²⁵, 1,197 95; n_D^{20,18} = 1,552 15. — *m-Nitrotoluol* D.^{14,5}, 1,1635; n_D^{20,22} = 1,516 57. — *Diphenylsilyd* D.²⁰, 1,074; D.⁴⁵, 1,0525; n_D²⁰ = 1,580 94. — *Anisol* D.⁴⁵, 0,9701. — *Phenetol* D.⁴⁵, 0,9425. — *Aceton* D.¹⁷, 0,7955; D.²⁵, 0,7863; D.⁴⁵, 0,7642; n_D²⁰ = 1,359 00. — *Acetonoxim* D.⁶², 0,9113; D.⁶⁷, 0,9052. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 278–300. 15/5. [21/3.] Utrecht, Univ.)

OHLE.

Heinrich Wieland und Richard Alles, Über den Giftstoff der Kröte. *Acetylbufotalin* geht ganz analog dem Bufotalin selbst mit konz. HCl in *Acetylbufotalin* über, das durch Hydrierung das *acetylierte Bufotalin* ergibt. — Vff. haben aus

Krötenhäuten durch Extraktion, sowie aus dem Sekret, das durch Ausdrücken aus den sogen. Ohrdrüsen lebender Kröten gewonnen war, den eigentlichen Giftstoff, den sie als *Bufotoxin* bezeichnen, isolieren können. Schon beim Kochen mit ganz verd. HCl wird aus dem Bufotoxin der Kern des Moleküls als Bufotalien herausgespalten. Außer W. und Essigsäure entsteht dabei eine wasserlösliche, N-reiche Säure, die sich als *Suberylarginin* erwies. Der Übergang in Bufotalin erfolgt nach der Gleichung: $C_{26}H_{87}O_8 \cdot O \cdot CO \cdot C_{13}H_{25}O_2N_4 \rightarrow C_{26}H_{86}O_8 + C_{14}H_{30}O_5N_2$, die Spaltung durch verd. HCl: $C_{40}H_{69}O_{11}N_4 \rightarrow C_{24}H_{40}O_6 + C_{14}H_{26}O_5N_4 + CH_3 \cdot COOH + H_2O$. — Die Konst. des *Bufotoxins* läßt sich in nachstehendes Schema zergliedern:



Versuche. I. Über Bufotalin. *Acetylbufotalien*, $C_{26}H_{82}O_4$. Aus A. hellgelbe, schwach grünstichige Nadeln, die zu Bündeln vereinigt sind. F. 184°; die Schmelze ist rotbraun. — *Acetylbufotalan*, $C_{26}H_{80}O_4$. Mit H_2 bei Ggw. von Pd-Schwarz. Aus wenig A. büschelförmig angeordnete Nadeln, F. 165°, wl. in Gasolin, ll. in Ä. — II. Über Bufotoxin. *Bufotoxin*, $C_{40}H_{69}O_{11}N_4$. Aus den Rückständen der Ä.- und Chlf.-Extraktion durch Digerieren mit A. und Ausfällen mit W., nachdem man durch Vorfällung die Hauptmenge der dunklen Schmiere entfernt hat. — Drusen feiner Nadeln, F. 204–205° (stürmische Zers.). So gut wie unl. in W., Ä., Aceton, Essigester, Chlf., Pae., wl. in absol. A., leichter in 50% ig. A., sl. in CH_3OH und Pyridin. Die Farbbrk. mit Essigsäureanhydrid u. konz. H_2SO_4 zeigen Bufotoxin und Bufotalin in gleicher Weise, nur ist die erste kirschrote Phase beim Bufotoxin noch vergänglicher als hier. In verd. Mineralsäure ist der Giftstoff nicht l., auch in äquivalenten Mengen Lauge löst er sich nicht und in einem Überschuß l. davon erst dann rasch, wenn man ihn durch Ausfällung der alkoh. Lsg. mit W. in feine Verteilung gebracht hat. Alkoh. Kali erzeugt eine in Alkali sofort l. Säure, da von ihm der Lactonring aufgesprengt wird. Aus der verd.-alkoh. Lsg. wird Bufotoxin durch Phosphorwolframsäure gefällt. — *Hydrobufotoxin*, $C_{40}H_{64}O_{11}N_4$. Durch katalytische Hydrierung mit Pd-Schwarz. Aus wenig absol. A. feine Nadeln, F. 187°. Gibt die Farbbrk. nicht mehr. — *Suberylarginin*. Nicht krystallisiert erhalten. ll. in W., wird durch Phosphorwolframsäure vollständig gefällt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1789–98. 17/6. [6/4.] Freiburg i. Br., Univ.) SONN.

Giorgio Renato Levi, *Chlorite des Ammoniums, Tetramethylammoniums und einiger Amine*. (Gazz. chim. ital. 52. I. 207–209. März 1922. [Januar 1921]. Mailand, Chem. Lab. d. Polytechn. — C. 1922. III. 242.) POSNER.

Leon A. Congdon und Harry B. Ingersoll, *Der Einfluß von Glucose auf die Dialyse von Saccharose durch eine Pergamentmembran. Die Möglichkeit der Trennung von Glucose von Saccharose durch Dialyse*. Die Verss. der Vff. ergaben, daß die Menge von Glucose und Saccharose, welche durch Pergament dialysieren, umgekehrt proportional der Konz. ist. Glucose dialysiert bedeutend schneller als Saccharose, so daß sie in verd. Lsgg. fast quantitativ von Saccharose durch Dialyse getrennt werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2588–97. Dez. [25/6.] 1921. Syracuse [N. Y.] Univ.) GRIMME.

Hans Pringsheim und Max Lassmann, *Über Inulin. II. Mitteilung. Über Inulin und Glykogen*. (I. vgl. PRINGSHEIM u. ABONOWSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1281; C. 1921. III. 297.) Vff. bezeichnen die mit den gewöhnlichen Mitteln als krystallinisch erkennbare, in W. echte Lsgg. gebenden Di-Tri- usw. -Saccharide

als Polysaccharide erster Ordnung, als die zweiter Ordnung die polymeren Anhydrozucker von geringem Dispersionsgrad und entsprechend kolloidem Verh. Das kryoskopisch bestimmte Mol.-Gew. des Inulinacetats wurde durch eine Best. nach BARGER-RAST (Journ. Chem. Soc. London 85. 286; C. 1904. I. 1629; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1979; C. 1921. IV. 1078) in Eg. bestätigt, gleichzeitig ein Beweis für die Brauchbarkeit dieses Verf. für die Best. relativ hoher Mol.-Geww. Doch scheint es zur Best. von Mol.-Geww. über 3000 praktisch nicht mehr verwendbar zu sein, ebenso wie auch die kryoskopische Best. Dagegen gelang die Best. des Mol.-Gew. nach keiner der Methoden bei Acetylierungsprodd. des Glykogens und der l. Stärke, die sich zum ersten Mal ohne B. reduzierender Beimengungen wieder verseifen ließen (vgl. SCHÜTZENBERGER, LIEBIGS Ann. 160. 74; v. KNAFFL LENZ, Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 293; C. 1905. II. 1669). Sie gaben die entsprechenden Jodfärbungen wie Glykogen u. Stärke und wurden wie diese von Diastase fermentativ gespalten. Daß die Acetate von Asche- und andern Bestandteilen frei waren, spricht gegen die Annahme KARRERS (Helv. chim. Acta 4. 994; C. 1922. III. 428) zur Erklärung des Unterschiedes in der Jodfärbung von Glykogen und Stärke. —

Glykogenacetat, $C_{12}H_{16}O_8$, beim Erwärmen von Glykogen mit Pyridin und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade bis zur Lsg. Beim Eingießen in Eiswasser Nd. Aus Essigester mit A. gefällt. F. 165° (unscharf), unl. in A. u. CH_3OH , stark hygroskopisch. $(\alpha)_{D}^{18} = +159,6^{\circ}$ u. $158,8^{\circ}$ in Pyridin. Beim Verseifen mit alkoh. Kali Rückbildung von Glykogen, das J braunrot färbte. — *Stärkeacetat*, aus l. gemachter Stärke (ZULKOWSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 1395) analog. Verh. das gleiche. Reinigung aus Chlf. mit PAe. Löslichkeit von der des Glykogenacetats etwas verschieden. Auch ll. in Eg. u. Essigester, dagegen zu diesem im Gegensatz in Aceton zur h. etwas l. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1409—14. 13/5. [30/3.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

Hans Pringsheim und Alexander Aronowsky, *Über Inulin*. III. Mitteilung. (II. vgl. PRINGSHEIM u. LASSMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1409; vorst. Ref.) Zur Identifizierung von verseiftem Inulinacetat mit dem ursprünglichen Inulin sollte die fermentative Spaltung mit Inulase dienen. Da man ein inulinfreies Ferment benötigte, wurde Inulin der spaltenden Wrkg. von Mycelpilzen unterworfen. Mit Aceton u. Ä. lassen sich solche in geeignete, inulasehaltige Acetondauerpräparate verwandeln. So wurde mit *Penicillium glaucum* ein Ferment gewonnen, das Inulin in Ggw. von Toluol kräftig zu Fructose aufspaltete; bei Einw. auf das desacetylierte Inulinacetat trat aber keine Spaltung ein. Da nach DEAN (Amer. Chem. Journ. 32. 69; C. 1904. II. 767) *Penicillium* und *Aspergillus*arten nur bei Züchtung auf inulinhaltigem Nährboden Inulase ausbilden, wurde versucht, den Pilz auf dem verseiften Inulinacetat heranzuzüchten. Das so gewonnene Präparat spaltete nun das aus dem Acetat zurückgewonnene Inulin energisch, wie auch natürliches Inulin. Zur Ermittlung des Grundkörpers des Inulinmoleküls (vgl. KARRER u. LANG, Helv. chim. Acta 4. 253; C. 1921. I. 935. IRVINE u. STEELE, Journ. Chem. Soc. London 117. 1474; C. 1921. I. 728) wurde versucht, ein mögliches Zwischenprod. im Entstehen abzufangen. Dazu schien die B. von Osazon geeignet. Bei Einw. von essigsäurem Phenylhydrazin auf die Lsg. von Inulin in h. W. wurde reichliche B. von Glucosazon, daneben aber das Auftreten eines in h. W. l., offenbar aus mehreren Fructoseresten zusammengesetzten Osazons beobachtet, das aber nicht in zur Unters. genügender Menge faßbar war. Depolymerisation, bei der keine oder nur teilweise Sprengung der verketteten Fructosereste erfolgen durfte, gelang durch acetolytischen Abbau. Ein geeignetes Acetylierungsmittel wurde in einer Mischung von je 2 Teilen Eisessig u. Essigsäureanhydrid auf 1 Teil Inulin gefunden. Verseifung des Acetats mit Na-Alkoholat ergab das Na-Salz eines neuen Inulin-spaltprod. der Zus. $(C_6H_{10}O_5)_3NaOH$, dem das Acetat eines aus 3 Fructoseresten zu-

sammengesetzten Zuckers zugrunde gelegen haben mußte. Für Inulin-Na wurde die Zus. $(C_6H_{10}O_5)_2$, NaOH entgegen PFEIFFER u. TOLLENS (LIEBIGS Ann. 210. 285) gefunden. Die Ermittlung der Grundkörper polymerer Anhydrozucker nach KARRER (Helv. chim. Acta 4. 811; C. 1922. I. 405) mit Alkalilaugen ist unsicher, da der Na-Gehalt der Verb. von der Konz. der Lauge bei der Darst. bezw. der Menge W. abhängt (vgl. PRINGSHEIM u. DERNIKOS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1433; zweitnächstes Ref.) abhängt. Diese Fehlerquelle fällt bei Verseifung des Acetats eines Zuckers mit Na-Alkoholat fort. Der Vers. zur Darst. eines Deriv. der Trifruktose mit Benzylphenylhydrazin in A. in Ggw. von Eg. führte nur zum Deriv. der einfachen Fructose. Eg. spaltete also schon k. das Trisaccharid. Demnach ist das Inulin in fester Form, wie auch in kolloidaler Lsg. ein Assoziationsprod. einer dreifach polymerisierten Anhydrotrifruktose. In ihr sind die Fructosereste nicht in Gestalt der in Lsg. beständigen Fructose, sondern wie im Rohrzucker (HAWORTH u. LAW, Journ. Chem. Soc. London 109. 1314; C. 1917. I. 1075) und wahrscheinlich auch in der Raffinose, Gentianose u. Stachyose in Form der sog. γ -Fructose vorhanden, die wahrscheinlich einen Äthylenoxydring enthält (IRVINE u. STEELE, Journ. Chem. Soc. London 117. 1474; C. 1921. I. 728). — Für die Vers. darf Inulin nicht zu lange lagern, da es, sowie sein Acetat allmählich zunächst eine schwache, dann sich vermehrende Reduktionskraft annimmt.

Darst. des Aceton-Dauerpräparats: durch Sterilisieren einer wss. Lsg. von 2% Inulin oder Acetat in Ggw. von 0.2% $(NH_4)_2SO_4$, 0.05% KH_2PO_4 , 0.01% $MgSO_4$ u. Beimpfen mit Sporen von *Penicillium glaucum* bei Zimmertemp. Nach 10 Tagen Pflz mit W. gewaschen, stark entwässert, fein zerschnitten in Aceton eingetragen, dann in Ä. Wrkg. auf Inulin stark hydrolysierend, nicht auf verseiftes Inulinacetat, wohl aber nach Heranziehen in gleicher Weise auf verseiftem Inulinacetat. Schon nach 3 Tagen Red. FEHLINGScher Lsg. — *Acetolyse*; mit Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4 Verkohlung. — Mit 2 Teilen Essigsäureanhydrid u. 2 Teilen Eg. auf 1 Teil Inulin bei Erwärmen auf dem Wasserbade lebhaftes Rk. unter Aufschäumen. Lsg. im Vakuum eingedampft u. wiederholt mit A. übergossen oder Eingießen in W. Aufnehmen in Chlf., Waschen mit Dicarbonat u. Abdampfen nach Trocknen über $CaCl_2$. Sirup. Mit Na-Alkoholat unter Kühlung Nd. von *Trifruktosenatrium*, $(C_6H_{10}O_5)_3$, NaOH; zeigt 30% der Reduktionskraft der Fructose. — *Inulinnatrium*, $(C_6H_{10}O_5)_3$, NaOH aus Inulin in 10%ig. NaOH und Fällen mit absol. A., Lösen in k. W., wieder Fällen u. Waschen mit A. oder aus Inulinacetat beim Schütteln mit Na-Alkoholat. — *Fructosebenzylphenylhydrazon*, aus alkoh. Fructoselsg. (durch Hydrolyse von Inulin) u. Eg. beim Stehen. Nadeln, F. 190° (unkorr.), aus Trifruktosenatrium ebenso. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1414—25. 13/5. [30/3.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

Hans Pringsheim und Walter Persch, *Beiträge zur Chemie der Stärke*. V. Über *Methyl- und Acetylprodukte der Polyamylosen*. (IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3162; C. 1922. I. 321.) Da in der Tetraamylose das dritte Hydroxyl der Methylierung widerstand, wurde geprüft, ob bei seiner Besetzung durch den Acetylrest Depolymerisation zur Diamylosestufe erfolgt. Mit Pyridin und Essigsäureanhydrid wurde ein Acetylderiv. erhalten, das sich auf Grund der Best. des Mol.-Gew. nach BARGER-RAST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1979; C. 1921. IV. 1078) als Deriv. der Tetraamylose erwies. Bei Methylierung der Diamylose wurde analog ein zweifach methyliertes Deriv. gewonnen. Der Vers., Einführung von Methyl in die dritte Hydroxylgruppe zu erzwingen, gelang auch hier nicht. Die Spaltung der Octamethyltetraamylose mit HCl ergab einen Sirup, in dem Tetramethylglucose nicht nachweisbar war; der Nachweis der Diamylose als Glucosidoanhydroglucose war also nicht zu führen. Die Haftstelle der zweiten Anhydrosauerstoffbrücke in der als Anhydromaltose erkannten Diamylose ist also noch offen. Die Methylierung der

Polyamylosen der β -Reihe betreffend, ergab schon einmaliges Methylieren der Hexaamylose mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ und KOH trotz Vermeidung saurer Rk. Red. FEHLINGScher Lsg., bei der Triamylose trat dies Verb. erst nach der ersten Methylierung mit CH_3J und AgO in Erscheinung. Der OCH_3 -Gehalt entsprach etwa $\frac{2}{3}$ des Wertes einer zweifach methylierten Triamylose. Bei erneuter Methylierung mit CH_3J wurde die Freilegung reduzierender Gruppen wesentlich verstärkt. Das Verb. der Octamethyltetraamylose beim Acetylieren mit Pyridin und Eg. ließ Acetylierung der Polyamylosen mit diesem Gemisch ohne Depolymerisation möglich erscheinen. Die molekülverkleinernde Wrkg. von Chlorzink beim Acetylieren muß der Wrkg. des sauren Katalysators zugeschrieben werden. Chlorzink nimmt bei der Acetylierung eine Mittelstellung zwischen dem nicht sauren Pyridin und der stärker sauren H_2SO_4 ein (vgl. auch PRINGSHEIM und ESSLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2964; C. 1913. II. 1791). Die Depolymerisation des dritten Hydroxyls beim Acetylieren der Diäthylcellulose (HESS, WITTELSBACH und MESSMER, Ztschr. f. angew. Ch. 34. 449; C. 1921. II. 707) erklärt sich durch die Verwendung von H_2SO_4 -haltigem Acetylierungsgemisch. Einw. von Essigsäureanhydrid und Pyridin auf den sogenannten Schlamm ergab ein nicht depolymerisiertes Acetat; beim Verseifen wurde der Schlamm unverändert zurückgewonnen. Die Werte bei Best. des Mol.-Gew. kryoskopisch in Naphthalin und nach BARGER-RAST stimmen auf das Acetat einer Hexaamylose. Der Schlamm ist als eine 3-fach polymerisierte Diamylose, α -Hexaamylose zu bezeichnen, er ist ein Isomeres der β -Hexaamylose, die beim Abbau der Stärke durch den Bacillus macerans direkt gewonnen wird. Bei den α -Polyamylosen ist also eine ununterbrochene Polymerisationsreihe von der Diamylose über die Tetra- zur α -Hexaamylose bekannt; die β -Polyamylosen sind durch die Triamylose und die β -Hexaamylose vertreten. Daß die Hexaamylosestufe in beiden Reihen den höchsten Polymerisationsgrad bildet, legt die Annahme nahe, daß die Sechszuckerstufe dem Mol. der Stärke zugrunde liegt.

Octamethyltetraacetyltetraamylose, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8$ bei 18std. Stehen von Octamethyltetraamylose mit Pyridin und Essigsäureanhydrid. Fl. in W. gegossen mit Chlf. ausgeschüttelt. Beim Verdampfen im Vakuum gelbe amorphe M., ll. in Aceton. Mit Lg. sechsseitige Säulen, bei 120 Bräunung ohne vorher zu schm. $(\alpha)_D^{20} = +118,82^\circ$ und $119,11^\circ$ in A.-Einw. von Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink auf *Destrin- α* ergab ein Acetat, das mit alkoh. Kali zur Diamylose verseift wurde. — $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ und 30% ig. NaOH gaben mit Diamylose eine schwach gelbe Verb., ll. in den üblichen Mitteln außer PÄ. Damit aus Aceton fällbar. OCH_3 -Gehalt 20,32%. Bei weiterer Methylierung, 19std. Kochen mit AgO und CH_3J , Tetramethyldiamylose, $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$, sechsseitige Tafeln aus Aceton und PÄ. Bis 200° keine Zers. $(\alpha)_D^{20} = +143,74^\circ$ und $143,58^\circ$ in A. Red. FEHLINGScher Lsg. erst nach Säurehydrolyse. — Triacetylschlamm (*Dodekaacetyl- α -hexaamylose*), $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$, aus Schlamm mit Pyridin und Essigsäureanhydrid bei 48° in 18 Stdn. Mit W. amorphe M. Aus Bzl. gallertartige M. feiner Nadelchen; sintern allmählich bei 135° , bis 215° kein scharfer F. $(\alpha)_D^{20} = +95,77$ in Eg. Enthält 3 Acetyle. Mit alkoh. Kali bei $\frac{1}{2}$ std. Schütteln Rückb. von Schlamm. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1425—33. 13/5. [30/3.]. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

Hans Pringsheim und Diamandi Dernikos, *Beiträge zur Chemie der Stärke*. VI. Weiteres über die Polyamylosen. (V. vgl. PRINGSHEIM u. PERSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1425; vorst. Ref.) Auch bei Acetylierung der α -Tetraamylose mit Pyridin und Essigsäureanhydrid bleibt der ursprüngliche Polymerisationsgrad erhalten. Der Unterschied der spezifischen Drehung bei den verschiedenen α -Polyamylosen wird durch die Besetzung der Hydroxyle allgemein verstärkt. Bei der β -Hexaamylose ergab sich dagegen, gleichgültig ob bei Acetylierung mit Pyridin oder Chlorzink (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2533; W. BILTZ, Ztschr. f. physik.

Ch. 83. 683; C. 1913. II. 1013), Depolymerisation unter B. von Triamylosenonoacetat. Wahrscheinlich ist deren Ursache das Erhitzen auf dem Wasserbade bei der Rk. wegen der Schwerlöslichkeit. Vff. wenden sich dann gegen die Behauptung KARREBS (vgl. KARBER u. BÜCKLIN, Helv. chim. Acta 5. 181; C. 1922. III. 602), die β -Hexaamylose werde durch die Acetylierung mit Chlorzink nicht depolymerisiert, die Triamylose sei also nur nach der Desacetylierung zurückgewonnene β -Hexaamylose. Nach ihm soll u. a. die Alkaliverb. der Triamylose die Zus. $C_{15}H_{30}O_{10}$, NaOH haben. Die Best. der Grundkörper von polymeren Anhydrozuckern mit Hilfe der Alkaliverbb. versagt jedoch in den entscheidenden Fällen (vgl. PRINGSHEIM u. ARONOWSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1414; vorvorst. Ref.). Auch gab die Analyse des β -Hexaamylose-NaOH, durch Fällen einer Lsg. von β -Hexaamylose aus 10%ig. NaOH mit A. auf $(C_6H_{10}O_5)_3$, NaOH stimmende Werte. Der Alkaliwert solcher Verb. ist aber stark von der Art der Reinigung abhängig, da die Alkaliverbb. der Zucker bei Ggw. von W. in ziemlich unkontrollierbarer Weise dissoziieren. Verseifen des Triamyloseacetats mit Na-alkoholat und Waschen mit A. ergab ein Salz gleicher Zus. Die Best. des Mol.-Gew. des Acetats wurde durch weitere kryoskopische Bestst. in Nitrobenzol und $CHBr_3$ bestätigt. Der einzige Befund zugunsten KARRERS Annahme der Identität der Triamylose mit der Hexaamylose ist die völlige Übereinstimmung bei der Krystallmessung, wie die Nachprüfung von JOHNSON und KALB entgegen LIEBISCH und SCHNEIDERHÖHN (vgl. PRINGSHEIM und LANGHANS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2533; C. 1912. II. 1432) bestätigte. Die Möglichkeit, daß bei polymeren Verb. mit nachweislich denselben Grundkörpern gleiche Krystallstruktur vorherrsche, bestätigte die Messung der Di-, α -Tetra- und Hexaamylose nicht (früher gleichfalls unrichtig). Der Vers. zur Best. des Mol.-Gew. der freien Triamylose (mit LIESCHE) ergab keine Kp.-Erhöhung, sondern nur starke Schaumb.

α -Tetraamylosedodekaacetat $(C_6H_7O_2[O.CO.CH_3]_4) = C_{48}H_{64}O_{32}$, aus Tetraamylose mit Pyridin und Essigsäureanhydrid bei 45°. Lsg. auf Eis gegossen. Nd. aus Toluol. oder Pyridin-Nadeln, mit PAe. gewaschen. Bei Verseifung mit k. alkob. Kali Rückb. von Tetraamylose (Best. des Mol.-Gew.). — Triamylosenonoacetat, $(C_6H_7O_2[O.CO.CH_3]_3) = C_{36}H_{48}O_{24}$, aus β -Hexaamylose bei $\frac{3}{4}$ std. Erwärmen mit Pyridin und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Aus h. Toluol mit PAe. $[\alpha]_D^{18} = +117,9^\circ$ in Eg. (vgl. PRINGSHEIM u. LANGHANS, l. c.). Prod. mit Chlorzink und Essigsäureanhydrid $[\alpha]_D^{18} = +116,3^\circ$ und $117,9^\circ$ in Eg. — Triamylose, $[\alpha]_D^{20} = +151,4$ (früher $+151,1, 151,8, 150,9$), l. in W. bei 20° 1,3 g Gewichts- und 1,34 Volumprozent. Bei β -Hexaamylose 2,4 Gewichts- und 2,65 Volumprozent. (Best. durch Wägung des trocknen Rückstands der gesätt. Lsg. und Best. der Glucose nach BERTRAND nach Hydrolyse.) — Triamylose-NaOH, $(C_6H_{10}O_5)_3NaOH$, beim Lösen von Triamylose in 10%ig. NaOH und Eingießen in absol. A. oder aus Triamyloseacetat mit eiskalter 2%ig. Na-alkoholatlg. bei lstd. Stehen. — Hexaamylose-NaOH, aus 10%ig. NaOH gefällt mit absol. A. mehrmals gewaschen 9,2% Na; mit 96%ig. A. mehrmals gewaschen 5,5% Na. Beim Lösen von aus 10%ig. NaOH mit A. gefällter Substanz in mehr als 6 Teilen W., Fällen mit A. und Waschen mit absol. A. nur 2,9 und 2,6% Na. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1433 bis 1445. 13/5. [30/3.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

Hans Pringsheim und Kurt Goldstein, Beitrag zur Chemie der Stärke. VII. Die Beziehung der α - und β -Polyamylosen zur Inhalts- und Hüllsubstanz des Stärkekorns. (VI. vgl. PRINGSHEIM und DERNIKOS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1433; vorst. Ref.) Es werden die weitgehenden Beziehungen der Erythro- und Amyloamylosen zu der Klasse der α - und β -Polyamylosen dargelegt (vgl. SAMEC, Kolloidchem. Beihefte 13. 272; C. 1921. III. 1000). Wie bei Ggw. von Amyloamylosen neben den Erythroamylosen das J zuerst von ersteren aufgenommen wird,

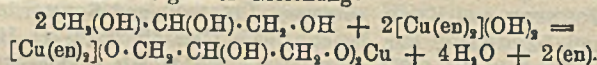
so ergab sich entsprechendes bei Einw. von J, KJ auf eine Mischung von α -Tetraamylose und β -Hexaamylose. Das zuerst auskristallisierende Prod. bestand ausschließlich aus grünen Nadeln, im Filtrat wurden mit J, KJ die braunroten Prismen der Trijodhexaamylose erhalten. Das Verh. des Glykogens rückt es ganz in die Nähe des elektrolytfreien Amylopektins. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1446–49. 13/5. [30/3.]

BENARY.

Emil Heuser und Sigurd Samuelson, *Über die Oxydation des Lignin- und Lignosulfonsäuremethyläthers*. Da Methoxyle bei der Oxydation schützend wirken, wurde angenommen, daß die durch Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lsg. auf Lignosulfonsäure erhaltene methylierte Säure und methyliertes Lignin bei der Oxydation aromatische Spaltprodd. liefern würde. Diese Annahme bestätigte sich nicht, es konnte als Oxydationsprod. immer nur Oxalsäure isoliert werden. (Papierfabr. 20. Beilage Cellulosechemie, 3. 78–83. 30/7. Darmstadt, Inst. f. Cellulosechemie.)

SÜVERN.

Wilhelm Traube, *Zur Kenntnis der alkalischen Kupferoxyd-Lösungen und der Kupferoxyd-Ammin-Cellulose-Lösungen (II)*. (Vgl. I. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3220; C. 1922. I. 540.) Die Einw. des Glycerins auf Kupferäthylendiaminhydroxyd verläuft zu einem sehr erheblichen Teil (etwa 25%) unter Rückbildung freien Äthylendiamins im Sinne folgender Gleichung:



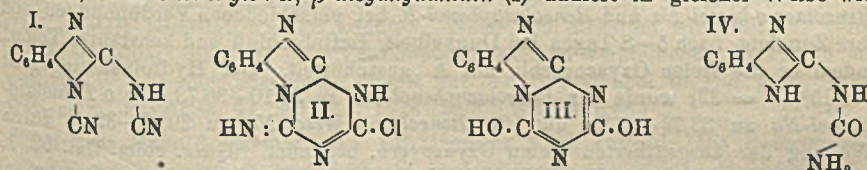
Die mit Glycerin versetzte Lsg. der Kupferbase ist auch fähig, andere Metallhydroxyde bzw. -oxyde, wie z. B. Ag_2O , aufzulösen, was Kupferäthylendiamin und auch Glycerin in wss. Lsg. nicht tun. — Es gelang, die Cu-Verb., Cupriäthylendiamincupriglycerat, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cu}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, (s. Gleichung) in festem Zustande u. annähernd rein zu gewinnen. Man kann ihr auch die Formel $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O})_2\text{Cu}$ zuerteilen, nach der sie aus 2 verschiedenen kupferhaltigen Komplexen zusammengesetzt erscheint. — Die vom Cu sich ableitenden Basen sind als einzige der Metallamminhydroxyde imstande, die Moleküle der Polyhydroxyverb. an 2 Stellen anzugreifen, und dies dürfte wohl der Grund dafür sein, daß sie allein imstande sind, Cellulose in eine l. Verb. überzuführen. — Versetzt man Biuret (2 Mol.-Gew.) mit einer Lsg. von $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{OH})_2$ (1 Mol.-Gew.), so kann die entstehende violettrote Fl. weitere erhebliche Mengen $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aufnehmen. Auf Zusatz von A. kristallisiert aber immer die gleiche rotviolett gefärbte Verb. von der Formel $(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2\text{Cu}[\text{Cu}(\text{en})_2]$ bzw. $[(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2\text{Cu}][\text{Cu}(\text{en})_2]$, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cu}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Flache, stark glänzende Nadeln, die nach dem Trocknen fast genau das Aussehen von Helianthin-Krystallen zeigen. F. 198° (Zers.). Sl. in W. mit der Farbe des KMnO_4 . — $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cu}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$. Beim Eindunsten einer konz. Lsg. (1,5 g in 4,5 ccm W.) über H_2SO_4 im Vakuumexsiccator große rhombische violettblaue Tafeln, die im durchfallenden Licht einen roten Schein zeigen. Allmählich entweichen bei weiterem Trocknen 6 Moleküle W. — *Tetraäthylammoniumhydroxyd* l. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ bei Ggw. von Biuret zu einer Lsg. von fast rein roter Farbe. Ein ähnliches Verh. zeigt Guanidin; die Lsg. ist kirschrot. Das Biuret kann durch andere, die sogenannte Biuretrk. gebende Körper vertreten werden; so l. sich z. B. in einer mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\cdot\text{OH}$ versetzten Gelatine-Lsg. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ebenfalls mit charakteristischer rotvioletter Farbe auf. — Bei der Auflösung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in ammoniakalischem Glycerin bildet sich ein *Cupritetrammincupriglycerat* nach folgender Gleichung:

$2\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O})_2\cdot[\text{Cu}(\text{NH}_2)_4] + 4\text{H}_2\text{O}$.
Cupriäthylendiamincupribiuret, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_{10}\text{Cu}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Ein Gemisch von je 1 g $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und Biuret wird mit 30 ccm eines etwa 25%ig. NH_3 übergossen und das Ganze auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis alles gelöst ist. Beim Einstellen

in Eiswasser rotviolette Prismen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1899—1912. 17/6. [19/4.] 1922. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) SONN.

G. Rossi, *Kolloidales Trimercurioacetanilidacetat*. Das noch nicht bekannte (vgl. RAFFO und ROSSI, Gazz. chim. ital. 42. II. 623. 44. I. 109; C. 1913. I. 700. 1914. I. 1648.) *Trimercurioacetanilidacetat*, $C_6H_5(NHCO \cdot CH_3)(HgOCO \cdot CH_3)_{3,4,5}$ läßt sich durch Erhitzen eines innigen Gemischs von 10,08 g Mercuriacetat und 2,70 g Acetanilid erhalten, wenn man die Temp. nicht über 140° steigert. Amorpher weißer Nd. aus W. bei Zusatz von Aceton, glasige zerrübbare M., zers. sich unter Erweichung über 180° , langsam aber reichlich l. in W. zu einer viscosen kolloidalen Lag., die weder durch Eg. noch durch A. gefällt wird, koaguliert beim Erhitzen. Gibt mit Br_2 2, 4,5-Tribromacetanilid: (Gazz. chim. ital. 52. I. 189—192. März 1922. [November 1921], Bologna, Pharm. Inst. d. Univ.) POSNER.

G. Pellizzari, *Einwirkung der Halogenverbindungen des Cyans auf Phenylhydrazin*. VI. *o*-Phenylenammylechlorid (V.: Gazz. chim. ital. 51. I. 89; C. 1921. III. 526.) Das *o*-Phenylen- α , β -dicyanguanidin (I) addiert in gleicher Weise wie



NH_2 oder primäre Amine auch HCl unter B. eines *o*-Phenylenammylechlorids (II). Dasselbe liefert, wie nächst dem mitgeteilt werden wird, mit Anilin nicht die gleiche Verb. wie die Addition von Anilin an Phenylendicyanguanidin, sondern ein Isomeres. Die frühere Annahme, daß das N-Atom des addierten Amins als Ringglied eintritt, bestätigt sich also. Die Annahme, daß bei der Addition von HCl das Cl an das C-Atom der β -Cyangruppe tritt, wird dadurch bestätigt, daß die Anilinverb. bei der Spaltung dasselbe *Phenylenphenylbiguanid* liefert, das früher aus dem Isomelamin erhalten worden war. Beim Kochen mit HCl liefert das *o*-Phenylenammylechlorid *Phenylmelanursäure* (III). Diese liefert ebenso wie das Phenylenammylechlorid beim Erhitzen mit Alkali den bekannten *Phenylanguanylharnstoff* (IV.). Letzterer kann aber offenbar in zwei desmotropen Formen existieren. Fällt man ihn aus alkal. Lsg. mit Essigsäure oder CO_2 , so kristallisiert er aus W. in wasserfreien Nadeln, die beim Stehen mit W. $2H_2O$ aufnehmen, aus h. W. aber dann wieder in wasserfreien Nadeln kristallisieren und wahrscheinlich die Enol-(Pseudoharnstoff-)Form darstellen. Erwärmt man ihn aber mit HCl (wie bei der früheren Darst.) und fällt mit Soda, so erhält man wasserfreie Blättchen, die sich nicht hydratisieren.

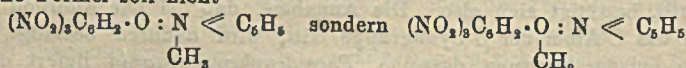
Versuche. *o*-Phenylenammylechlorid, $C_6H_5N_2Cl$, $1\frac{1}{2} H_2O$ (II.), undeutlich kristallinisches Pulver, mkr. Krystalle aus A., färbt sich über 220° gelb ohne zu schm. swl. in A., unl. in den meisten anderen Lösungsm., l. in Alkalien und Säuren, gibt mit NH_3 Phenylenisomelamin. — *o*-Phenylmelanursäure, $C_6H_5O_2N_4$ (III.), entsteht auch aus Phenylenammelin mit HNO_3 . Nadeln aus W., bei 300° noch nicht geschmolzen, swl. in W. und A. Die Nadeln sind je nach der Darst. groß oder klein, so daß man vielleicht 2 desmotrope Formen annehmen kann. *o*-Phenylanguanylharnstoff, $C_6H_5ON_4$ (IV.) (s. oben). Verliert gegen 200° NH_3 . (Gazz. chim. ital. 52. I. 199—206, März 1922. [Dezember 1921.] Florenz, Ist. di Studi Superiori.) POSNER.

E. Puxèddu und Marcella Gennari, *Tatsachen und Theorien über die Konstitution der Oxyazoverbindungen*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 51. I. 256; C. 1921. III. 867.) Kritische Besprechung der umfangreichen Literatur über Oxyazoverbb., die

zu folgenden Schlußfolgerungen führt. Sowohl die freien Oxyazoverbb. als auch ihre Acylderivv. verhalten sich wie tautomere Substanzen. Die freien *p*-Oxyazoverbb. u. ihre Acylderivv. sind immer Körper vom Phenoltypus. Auch die *m*-Oxyazoverbb. verhalten sich ebenso. Für die *o*-Oxyazoverbb. muß man dagegen in freiem Zustande und in Form der Acylderivv. Chinonhydrazonstruktur annehmen neben einer bemerkenswerten Tendenz zum Übergang in den beständigeren Azophenolzustand. Die sogenannte „mesohydrische“ Formulierung (ODDO und PUXEDDU, Gazz. chim. ital. 36. II. 1; C. 1906. II. 1191) stellt die Desmotropie gut dar und liefert ein einfaches Schema für alle Erscheinungen. (Gazz. chim. ital. 52. I. 216—29. März 1922. [November 1921.] Cagliari, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

E. Puxeddu, Über den Grad der Hydrolyse der Alkalisalze von Oxyazoverbindungen. (Vgl. PUXEDDU u. GENNARI, Gazz. chim. ital. 52. I. 216; vorst. Ref.) Die gewöhnlichen Methoden zur Best. des Hydrolysegrades der Alkalisalze von Oxyazoverbb. werden durch die Abscheidung der freien Oxyazoverbb. gestört. Vf. bestimmt die molekularen Leitfähigkeiten bei 25° für Benzolazophenol-Na, Benzolazo-*o*-kresol-Na und Benzolazaphenol-K bei verschiedenen Verdünnungen und ihre Zunahme nach 5–8 Tagen bei Dunkelheit, Luftabschluß und konstanter Temp., indem er die freien Oxyazoverbb. mit Ä. ausschüttelt. Der Hydrolysegrad bei 15° ($V = 32$) wurde für Benzolazophenol-Na zu 35,10–36,73, für *o*-Toluolazophenol-Na zu 33,79–35,02 und für Benzolazo-*o*-kresol-Na zu 29,08–32,43 durch Wägung der ausgeätherten freien Oxyazoverb. bestimmt. (Gazz. chim. ital. 52. I. 235–38. März. Cagliari, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

M. Gua, Über die Additionsverbindungen des symmetrischen Trinitroanisols mit tertiären Basen. Zu der vor einiger Zeit erschienenen Arbeit (Gazz. chim. ital. 51. I. 313; C. 1921. III. 1274) stellt Vf. einen Druckfehler richtig. Die zweite dort angegebene Formel soll nicht



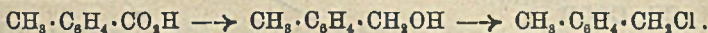
heißen. Ferner wird nachgetragen, daß die Additionsverb. Trinitroanisolpyridin beim Behandeln mit einer alkoh. Lsg. von PtCl_4 und konz. HCl durch Umlagerung das Chloroplatinat des Pyridinchlormethylats, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ (goldgelbe Blättchen aus W., F. 205–206°) liefert. (Gazz. chim. ital. 52. I. 182. März. [Januar.] Turin, Chem. Lab. d. Polytechn.) POSNER.

S. G. J. Olivier, Der Einfluß einiger Substituenten im Benzolkern auf die Beweglichkeit des Chlors der Seitenkette, in bezug auf das Problem der Substitution im Benzolkern. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 35. 166; C. 1916. I. 247.) In früheren Arbeiten hat Vf. beim Studium des Einflusses von Substituenten auf die Synthese von aromatischen Sulfonen mittels der Rk. von FRIEDEL und CRAFTS folgende Reihe ermittelt: $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{J} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{NO}_2$. Die gleiche Reihe ergab sich, wie nunmehr festgestellt wird, auch beim Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeit substituierter Benzylchloride. Auch der Einfluß der Stellung der Substituenten wurde untersucht. Er folgt bei diesem analytischen Prozeß denselben Regeln, die bei der Synthese dieser Verb. gelten. In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt. Der Index von *K* bedeutet diejenige Temp., bei der die Chlorabspaltung vorgenommen wurde. Die Best. der in Freiheit gesetzten Cl-Ionen erfolgte bei gewöhnlicher Temp. und auf titrimetrischem Wege nach VOLHARD.

$p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	$K_{27.9} = 0,163$	$K_{30} = 0,00104$
$o\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	$K_{33.8} = 0,077$	$K_{30} = 0,00055$
$m\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	$K_{33.3} = 0,221$	$K_{30} = 0,000144$
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	$K_{33.1} = 0,0157$	$K_{30} = 0,000111$

$p\text{-Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$	$K_{82,0} = 0,0088$	$K_{80} = 0,000052$
$o\text{-Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$	$K_{82,7} = 0,0052$	$K_{82,5} = 0,0050$
$m\text{-Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$	$K_{82,0} = 0,00368$	$K_{82,8} = 0,00357$
$m\text{-NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$	$K_{83} = 0,00140$	$K_{22,8} = 0,00135$
$o\text{-NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$	$K_{83} = 0,00130$	$K_{87,8} = 0,00125$
$p\text{-NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$	$K_{83} = 0,00115$	$K_{87,8} = 0,00110$

Die Verss. wurden in alkoh.-wss. Lsg. ausgeführt. Zusatz von H_2SO_4 verändert die Reaktionsgeschwindigkeit nicht. — Die Darst. der *Methylbenzylchloride* durch *Chlorierung von Xylol* liefert so schlechte Ausbeuten, daß ein anderer Weg zu ihrer Gewinnung eingeschlagen werden mußte, der durch folgende Formeln gekennzeichnet ist:

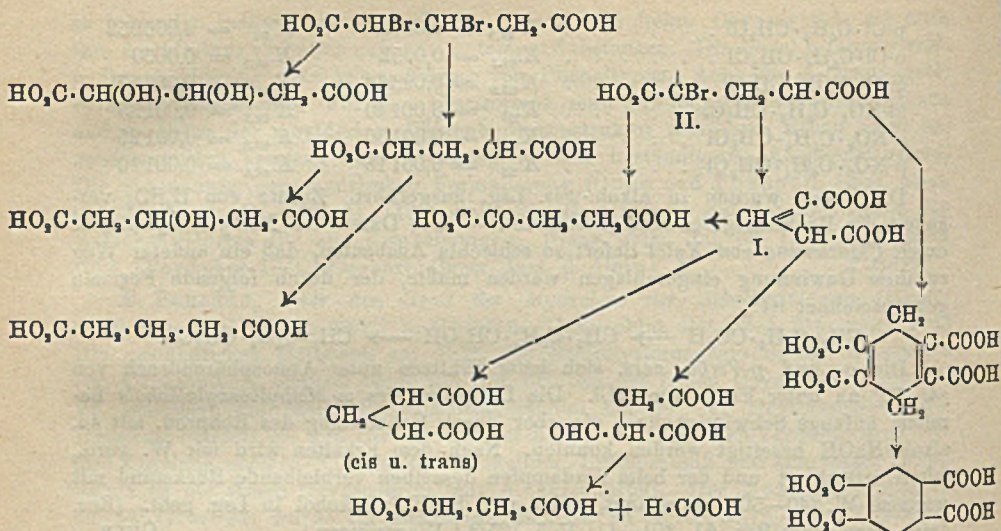


Die *o*- und *p*-Verbb. zers. sich beim Erhitzen unter Atmosphärendruck von ca. 170° an unter Entw. von HCl . Die Isolierung des *m*-Methylbenzylalkohols bereitete anfangs Schwierigkeiten, die aber durch Behandlung des Rohprod. mit sd. alkoh. NaOH beseitigt werden konnten. Nach dem Erkalten wird mit W . verd., mit Ä . extrahiert und der beim Verdampfen desselben verbleibende Rückstand mit warmem W . ($40\text{--}50^\circ$) ausgelaugt, wobei nur der Tolyalkohol in Lsg. geht. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 41. 301—11. 15/5. [25/3.] Wageningen.) OHLE.

Ernest Harold Farmer und Christopher Kelk Ingold, *Die Bedingungen, unter denen ungesättigte und cyclische Verbindungen aus Halogenderivaten offener Ketten entstehen*. Teil III. *Produkte aus Halogenlutaconsäuren*. (II. vgl. INGOLD, Journ. Chem. Soc. London 119. 951; C. 1921. III. 1349.) Die *Cyclopropendicarbon-säure* (I.) bildet sich aus α -Bromlutaconsäure (II.) leichter als Cyclopropen-1,2-dicarbon-säure aus α Bromglutarsäure. — Beim Kochen von α , β -Dibromglutarsäure mit wss. 2-n. Na_2CO_3 -Lsg. bildet sich α , β -Dioxyglutarsäure, Glutaconsäure, β -Oxyglutarsäure, α -Ketoglutarsäure, Δ^1 -Cyclopropen-1,2-dicarbon-säure, *trans*-Cyclopropan-1,2-dicarbon-säure und *Pyromellitsäure*. — Bei der Einw. von 6-n. methylalkoh. KOH -Lsg. auf die α , β -Dibromglutarsäure entsteht außer den mit Na_2CO_3 -Lsg. erhaltenen Verbb. noch *Glutarsäure*, *cis*-Cyclopropandicarbon-säure und *Bernsteinsäure*. — Durch Erwärmen von α -Bromlutaconsäureester mit 4,5 äquivalenten wss. 2-n. Na_2CO_3 -Lsg. wird α -Ketoglutarsäure, *cyclo*-Propendicarbon-säure, *trans*-Cyclopropandicarbon-säure und *Pyromellitsäure* gebildet. — Bei der Behandlung mit starkem Alkali entsteht außer den mit Na_2CO_3 -gebildeten Verbb. noch *cis*-Propan-dicarbon-säure und *Bernsteinsäure*. — Bei diesen Rkk. ist die β -Oxyglutarsäure ohne Zweifel sekundär aus Glutaconsäure entstanden. — Die α -Ketoglutarsäure bildet sich bei Anwendung von Na_2CO_3 durch Umlagerung aus α -Oxyglutaconsäure, bei den Verss. mit 6-n. KOH ist ein beträchtlicher Teil der Aufspaltung der Cyclopropendicarbon-säure zuzuschreiben. — Die *Bernsteinsäure* ist durch Hydrolyse des Cyclopropenderiv. (ohne Wanderung der Doppelbindung) über die *Aconitsäure* entstanden. — Die *Pyromellitsäure* hat sich aus 2 Molekülen α -Bromglutaconsäure (1,3-ungesätt. Form) über die Dihydroverb. gebildet. Der bei dieser Rk. frei werdende H_2 hat die Red. der Cyclopropenverb. zu *cis*- und *trans*-Cyclopropan-dicarbon-säure und der Glutaconsäure zur Glutarsäure bewirkt. Das Schema auf folgender Seite gibt die Beziehungen der erwähnten Verbb. wieder.

Experimentelles. α -Bromlutaconsäureäthylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{Br}$. Zu sd. Diäthyl-anilin (etwas mehr als die berechnete Menge) gibt man rasch Dibromglutaconsäure-ester. — Farbloses Öl, Kp_{10} $140\text{--}143^\circ$. — Δ^1 -Cyclopropen-1,2-dicarbon-säure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$. Aus Essigester kurze Nadeln, F . 184° unter Zers. (Journ. Chem. Soc. London 119. 2001—21. Dez. [6/9.] 1921. South Kensington, Imp. College of Science and Technology.)

SONN.



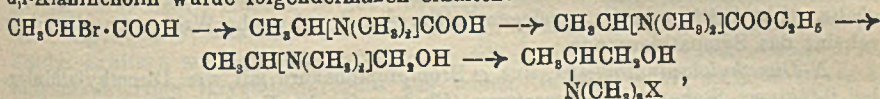
M. Gius, *Über die Oxydation der Trinitroxylol*. 3,4,6-Trinitro-o-xylol gibt mit CrO_3 in konz. H_2SO_4 bei ca. 50° eine Trinitro-o-toluylsäure, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})^3(\text{NO}_2)^{3,4,6}$ oder $\text{C}_6\text{H}(\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)^{3,4,6}$. 2,3,5-Trinitro-p-xylol liefert unter gleichen Bedingungen 2,3,5-Trinitro-p-toluylsäure, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})^3(\text{NO}_2)^{2,3,5}$, während 2,4,6-Trinitro-m-xylol unter diesen Bedingungen nicht angegriffen wird; bei $80-90^\circ$ entsteht 2,4,6-Trinitroisophtalsäure.

Versuche. 3,4,6-Trinitro-o-xylol, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_8\text{N}_3$. Aus o-Xylol durch stufenweise Nitrierung erst mit konz. HNO_3 u. H_2SO_4 bei $80-90^\circ$, dann mit rauchender HNO_3 und rauchender H_2SO_4 bei $100-110^\circ$. Blättchen, F. $67-68^\circ$ (nicht ganz rein). — Trinitro-o-toluylsäure, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_8\text{N}_3$ (s. oben). Nadeln aus verd. A., F. $201-202^\circ$, bei weiterem Erhitzen Gasentw., all. in A. und Ä., wl. in W., Alkali färbt rotbraun. — Ag $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_8\text{N}_3$, Nadeln aus W., verbrennt beim Erhitzen. — 2,4,6-Trinitroisophtalsäure, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_{10}\text{N}_3$. Nadeln aus W., F. $196-197^\circ$ (Zers.), geht beim Kochen mit W. in s. Trinitrobenzol über. — Ag-Salz. Gelbes krystallinisches Pulver, explodiert beim Erhitzen. — 2,3,5-Trinitro-p-toluylsäure, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_8\text{N}_3$ (s. oben), Blättchen aus sehr verd. A., F. $230-231^\circ$, all. in A., Ä., Bzl., wl. in h. W., Alkali gibt rotbraune Färbung, läßt sich mit A. und HCl oder H_2SO_4 nicht verestern. Ag $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_8\text{N}_3$. Nadeln aus W., entflammt beim Erhitzen. — Chlorid, gelbliches Pulver. — Methyl-ester, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_8\text{N}_3$, aus dem Chlorid, Nadeln aus CH_3OH , F. $114-115^\circ$, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W., die alkoh. Lsg. gibt mit Alkali rotbraune Färbung. — Äthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_8\text{N}_3$, aus dem Ag-Salz, Prismen aus A., F. $87-88^\circ$, ll. in den üblichen organischen Lösungsm., unl. in W. und Pae., die alkoh. Lsg. gibt mit Alkali rotbraune Färbung. — Methyl-ester der 2,6-Dinitro-4-methyl-5-aminobenzoesäure, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}(\text{CO}_2\text{CH}_3)^2(\text{NO}_2)^{2,6}(\text{CH}_3)^4(\text{NH}_2)^5$. Aus vorstehendem Methyl-ester beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 , gelbe Nadeln aus A., F. $139-140^\circ$, l. in A., Ä., Bzl., wl. in W., Alkali gibt rotbraune Färbung. — Methyl-ester der 2,6-Dinitro-4-methyl-5-äthylaminobenzoesäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}(\text{CO}_2\text{CH}_3)^2(\text{NO}_2)^{2,6}(\text{CH}_3)^4(\text{NHC}_2\text{H}_5)^5$. Analog mit Äthylamin, gelbe Nadeln aus A., F. $103-104^\circ$, l. in A., Ä., Bzl., wl. in W., färbt sich am Licht rot, die alkoh. Lsg. gibt mit Alkali rotbraune Färbung. (Gazz. chim. ital. 52. I. 183-88. März. [Januar.] Turin, Chem. Lab. d. Polytechn.)

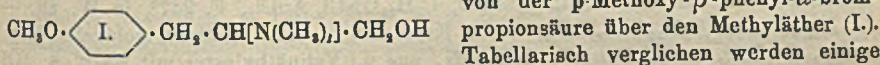
POSNEB.

P. Karrer, *Über proteinogene Aminoalkohole und Choline*. II. (In Gemeinschaft

mit M. GIsler, E. Horlacher, F. Locher, W. Mäder und H. Thomann. (I. vgl. Helv. chim. Acta 4. 76; C. 1921. III. 826.) So benannt werden solche schon früher beschriebene Aminoalkohole u. Choline (vgl. auch TIFFENEAU u. FOURNEAU, Bull. Soc. Chim. de France 13. 971; C. 1914. I. 27), die sich von natürlichen Aminosäuren ableiten. Weitere Verbb. werden beschrieben, meist wurden die rac. Formen untersucht. Das von G. A. MENGE als Alaninchlorid angesprochene Prod. (Journ. Biol. Chem. 10. 399; C. 1912. I. 404) scheint verschieden von dem der Vff. zu sein, d,l-Alanincholin wurde folgendermaßen erhalten:



d,l-Valinchlorid analog. Die schlechte Ausbeute bei der Einw. von Dimethylanilin auf α -Bromisovaleriansäure wird der Wrkg. der Isopropylgruppe zugeschrieben. (Vgl. E. FISCHER u. H. SCHEIBLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 889; C. 1908. I. 1532.) d,l-Valinol entstand durch Red. von d,l-Valinester mit Na u. A. Die Red. von N-Acetyltyrosinester und O-Methyl-N-acetyl-l-tyrosinester zu den zugehörigen Aminoalkoholen glückte nicht, dagegen die Darst. von d,l-Tyrosincholin ausgehend



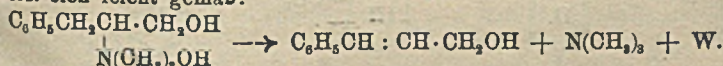
charakteristische Daten von proteinogenen Cholinen, sowie Fällungsrrk. mit einer Reihe Alkaloidreagenzien von Cholin u. Alanincholin, deren Verh. sehr ähnlich ist. Die FF. der Jodide von gewöhnlichem Cholin zum Alanincholin, Valin- u. Leucin-cholin fallen, (Choline mit aromatischen Kernen sind weniger mit diesen vergleichbar.) Bei den FF. der Au-Doppelsalze bestehen keine ausgesprochenen Regelmäßigkeiten, die der Pt-Salze sind bei allen geprüften Cholinen ungefähr gleich. Die genaue kristallographische Unters. von Alanincholinplatinchlorid nahmen P. Niggli und E. Widmer vor (s. Original). Aus den Cholinchloriden u. -jodiden erfolgte durch Einw. der Säurechloride die Darst. von Palmitin-, Stearin- u. Ölsäureestern der neuen proteinogenen Choline (vgl. die des Cholins, FOURNEAU und LE PAGE, Bull. Soc. Chim. de France 15. 544; C. 1914. II. 395). Alle sind unl. in Ä., l. in k, gut in h. W., ll. in A., besonders in w. Die wss. Lsgg. schäumen ähnlich wie Seifenslgg., die konz. sind sehr viscos. Mit AgNO_3 in wss. Lsg. erfolgt zunächst kein Nd. von Halogensilber, sondern nur schwache Trübung, weil es durch den als Schutzkolloid wirkenden Cholinfettsäureester in kolloider Lsg. gehalten wird. Hinsichtlich der FF. der neuen Fettsäureester wurde ähnliches wie bei denen des Cholins (FOURNEAU u. LE PAGE, l. c.) beobachtet. Auf hämolytische Wrkg. wurden die Stearin- u. Palmitinsäureester des Leucin-cholinjodids u. der Palmitinsäureester des Phenylalanincholinjodids von Silberschmidt geprüft. Alle 3 Verbb. wirken in $\frac{1}{8}\%$ ig. bis $\frac{1}{2}\%$ ig. Lsg. innerhalb 1 Std. stark hämolytisch, in größerer Verd. ($\frac{1}{100000}$) ist die Wrkg. nach 12 Stdn. ebenfalls noch wahrnehmbar. Ferner wurden die proteinogenen Choline sowie ihre Acetylverbb. pharmakologisch von Lenz untersucht. *Acetylalanincholin* gibt am isolierten Froschherz die typische, parasymphatisch erregende, durch Atropin reversible Depressionswrkg. wie Acetylcholin. Deutlicher Beginn bei Konz. von $\frac{1}{100000}$. (Beim Acetylcholin bei Verd. von $\frac{1}{2}$ Milliarde, gelegentlich erst bei $\frac{1}{100000000}$.) Am isolierten Kaninchendarm auch parasymphatisch erregende Wrkg. bei $\frac{1}{200000}$ — $\frac{1}{500000}$. (Gewöhnliches Acetylcholin bei $\frac{1}{10}$ Milliarden, starke Wrkg. bei $\frac{1}{2}$ Milliarde.) Am isolierten Froschmuskelpreparat mit Nerv typische Acetylcholinähnliche Wrkg. bei $\frac{1}{50000}$ (Acetylcholin $\frac{1}{100000}$) Muskelkontraktur schwächer wie bei diesem. — Beim *Acetylleucin-cholin*, qualitativ ähnliche Wrkg. wie bei der Alaninverb. — *Acetyltyrosincholin* deutlich

vagotrope Cholinwrkg., etwa halb so stark wie bei der Alaninverb. — *Acetylmethyltyrosin*cholin, parasymphatisch erregende Wrkg., etwa wie beim Acetylalanincholin. — Keine Blutdrucksenkung bei den neuen acetylierten Cholinderivv. wie beim Acetylcholin, in Dosen bis zu 25 mg pro Kilo, auch keine Wrkg. auf die Speichelsekretion. — Keine der Cholinverb. wirkte in Verd. $\frac{1}{10000}$ durch Vaguserregung deprimierend wie Cholin. Beim *Phenylalanincholin* bei $\frac{1}{1000}$ einmal erregende Wrkg., Herzamplitude vergrößert. Beim *p-Methoxyphenylalanincholin* bei $\frac{1}{2000}$ ähnliche Wrkg., bei $\frac{1}{1000}$ schon deprimierend durch Muskelschädigung. — *Tyrosin*cholin wirkt bei $\frac{1}{1000}$ u. $\frac{1}{5000}$ gelegentlich erregend, schwache Wrkg., Angriffspunkt scheint das Sympathicusende.

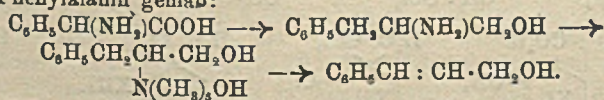
*N-Dimethylalanin*äthylester, aus α -Brompropionsäure mit wss. Dimethylaminlg. bei 6-tägigem Stehen bei Zimmertemp., Eindampfen im Vakuum, Verestern, mit A. u. HCl. A. im Vakuum entfernt. Rückstand mit NaOH u. Ä. geschüttelt. Kp₇₁₇ 154°, Ausbeute ca. 40%. — *N-Dimethylalanin*ol, C₅H₁₃ON, durch Red. mit Na u. A. Schwach gelbes Öl, Kp₇₃₃ 140–141°. *Alanincholin*jodid, C₆H₁₃ONJ, beim Stehen mit CH₃J u. Fallen mit Ä. Spielend l. in W., weniger in absol. A. F. 296°. In W. mit AgCl₂ B. von *Chlorid*, schön krystallisierte, sehr hygroskopische Verb. — Daraus mit AgO freie Base, äußerst hygroskopisch. Verb. ähnlich dem von Cholin. *Alanincholinchloridaurichloriddoppelsalz*, C₆H₁₀ONCl, AuCl₃, F. 247°, in W. zll. — *Pt-Doppelsalz*, (C₆H₁₀ON)₂PtCl₆, derbe Krystalle, F. 228°. *Pikrat*, goldgelbe Krystalle, F. 265°. — *d,l-Valin*ol, C₅H₁₁ON, aus *d,l-Valin*äthylester mit Na u. A. Öl von intensivem Amingeruch. Kp₇₃₀ 181–186°, all. in W., A., zll. in Ä. — *Chlorhydrat*, C₅H₁₁ON, HCl, mit alkoh. HCl. Aus A. + Ä. feine Nadeln, F. 114°, äußerst hygroskopisch. — *d,l-N-Dimethylvalin*äthylester, C₅H₁₀O₂N, aus α -Bromisovaleriansäure mit (CH₃)₂NH u. Verestern mit A. u. HCl. Kp. ca. 160°. Beim Erhitzen mit W. auf 120–130° B. von *d,l-N-Dimethylvalin*, C₅H₁₀O₂N, feinkrystallinisch, sehr hygroskopisch. — *d,l-N-Dimethylvalin*ol, (*1-Isopropyl-l-dimethylamino*äthanol-2), C₇H₁₅ONCl, aus *N-Dimethylvalin*ester mit Na u. A. A. im Vakuum verdampft, wss. Lsg. mit Ä. extrahiert u. dest. — *Chlorhydrat*, C₇H₁₅ONCl, mit alkoh. HCl. Sehr hygroskopische Nadelchen. — *d,l-Valin*cholin, mit CH₃J. Aus absol. A. F. 195° vorher Erweichen. Mit AgCl₂ Chlorid. Daraus *Goldsalz*, C₆H₁₀ONCl₄Au, gelbe, flimmernde Blättchen, F. 225° aus h. W. — *Pt-Salz*, C₆H₁₀O₂N₂Cl₂Pt, braunrote Prismen, F. 210–211° bei langsamem Verdunsten der Lsg. — *N-Acetyl-l-tyrosin*, C₁₁H₁₃O₄N, gut krystallisierte Verb., in h. W. all., in k. ll. F. 165° reagiert sauer. — *O-Methyl-N-acetyl-l-tyrosin*, C₁₁H₁₅O₄N, daraus mit (CH₃)₂SO₄ u. NaOH. Nadeln, aus h. W. F. 147–148°. — *l-Tyrosin o-methyläther*, C₁₀H₁₃O₂N, beim Erwärmen mit 10%ig. H₂SO₄. Fl. mit Ba(OH)₂ behandelt, Filtrat cingedampft. Glänzende Blättchen, F. 243° aus W. (inaktive Verb. vgl. DAKIN, Journ. Biol. Chem. 8. 11; C. 1910. II. 989). — *Methyläther des l-Tyrosin*äthylesters, Chlorhydrat, C₁₁H₁₅O₂NCl, beim Verestern mit A. u. HCl. Feine Nadeln aus A. — *d,l-N-Dimethyltyrosinmethyläther*äthylester, aus inaktiver *p-Methoxy- β -phenyl- α -brompropionsäure* (FRIEDMANN u. GUTMANN, Biochem. Ztschr. 27. 490; C. 1910. II. 1294) mit Dimethylamin in W., Eindampfen im Vakuum u. Verestern mit A. u. HCl. Unangenehm riechendes Öl, Kp.₄ 165°. — *d,l-N-Dimethyltyrosin*olmethyläther, durch Red. des Esters, Ausbeute ca. 40%. Kaum gefärbtes Öl von aminartigem Geruch, Kp.₄ 133°, mit A. u. W. mischbar. — *d,l-Tyrosin*cholinmethyläther, Jodid, C₁₃H₂₁O₂NJ, mit CH₃J in A. F. 137–138°. Daraus *Chlorid* in wss. Lsg. mit AgCl₂. Hygroskopische Krystallm. — *Methyläthertyrosin*cholinchlorid-Golddoppelsalz, plattenförmige Blätter oder zu Rosetten vereinigte gelbe Nadeln. In W. zll. F. 112–115°, vorher Sintern. — *PtCl₄-Doppelsalz*, lanzettförmige, orangegelbe Blättchen, F. 204°, in W. ll. — *d,l-Tyrosin*cholinjodid, C₁₃H₂₀O₂NJ, aus Methyläthertyrosincholinjodid im Rohr mit HJ u. PH₃J 2 Stdn. bei 70°. Fl. mit Ä. versetzt, filtriert, im Vakuum ein-

gedampft. Aus A. Nadeln, F. 176°, ll. in h. A., gut in W. — *Chlorid*, daraus kleine in W. ll. Blättchen. — *l,l-Dimethyleucinol*, $C_8H_{18}ON$, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2CH(NH_2) \cdot C(OH)(CH_3)_2$, aus Leucinäthylester in Ä. u. CH_3MgJ im Überschuß. Lebhaft Rk., dann 2 Stdn. auf dem Wasserbade. Mit HCl zers., saure Lsg. mit NH_3 u. NaOH übersätt. u. ausgeäthert. Unangenehm riechendes Öl, Kp_{760} 187—190°, in W. wl., in A. u. Ä. ll. — *Chlorhydrat*, $C_8H_{18}ONCl$, mit HCl in A. u. Fälln mit Ä. Feine Nadeln F. 166°, sl. in W., schwerer in A., unl. Ä. — *Sulfat*, $(C_8H_{18}ON)_2SO_4$, in A. mit verd. H_2SO_4 Nadeln, F. 237°, hygroskopisch. — *l-Leucincholinjodid-stearinester*, $C_{27}H_{56}O_2NJ$, aus Leucinholinjodid (vgl. I. Mitt.) u. Stearinsäurechlorid bei 3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade. M. mit Ä. ausgekocht, ungel. aus absol. A., blumenkohlartige Krystallaggregate aus feinen Nadeln, in W. u. A. h. ll., in k. wl. Sintert über 105°, bei 108—110° Tropfenb., fließt bei 138—140° zusammen. *l-Leucinchloridstearinsäureester*, $C_{27}H_{56}O_8NCl$, aus Jodid in A. mit $AgCl_2$. Feine Nadeln, hygroskopisch. Wird gegen 100° allmählich weich u. fl., tropft erst bei ca. 120° ab. — *l-Leucincholinjodidpalmitinsäureester*, $C_{22}H_{51}O_2NJ$, ähnlich dem Stearinester. Sintert von 105° ab, fließt bei 113—115° zusammen. — *l-Leucinchloridpalmitinsäureester*, $C_{22}H_{51}O_8NCl$, wird gegen 100° weich u. fl., fließt um 110° herum ab. — *d,l-Phenylalanincholinjodidstearinsäureester*, $C_{30}H_{54}O_2NJ$, zu Büscheln vereinigte Nadelchen, F. 124—125°, l. in h. W. u. h. A., weniger k. — *d,l-Phenylalaninchloridstearinsäureester*, $C_{30}H_{54}O_8NCl$, blumenkohlartige Krystallaggregate, wl. in k. W. u. A., ll. in h. F. unscharf, bei ca. 147° Sintern u. Schm., fließt gegen 172° zusammen. — *d,l-Phenylalanincholinjodidpalmitinsäureester*, $C_{28}H_{50}O_2NJ$, F. 125°. — *d,l-Phenylalaninchloridpalmitinsäureester*, $C_{28}H_{50}O_8NCl$, Nadelbüschel, F. 147° unter Sintern, bei 172° Zusammenfließen der Schm. unter Gasentw. (Helv. chim. Acta 5. 469—89. 1/7. [17/5.] Zürich, Chem. Lab. d. Univ.) BENARY.

P. Karrer und E. Horlacher, *Der Zerfall proteinogener Choline in Alkohole vom Styrontypus*. Während nach K. H. MEYER u. HOPF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2274; C. 1921. III. 1460) die pyrogene Zers. von Cholin zu Glykol, Dimethylaminoäthanol u. Dimethylvinylamin führt, fanden Vff. bei den proteinogenen Cholin (vgl. KARRER, GISLER, HORLACHER u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta 5. 469; vorst. Ref.) eine andere Zers. der quaternären Ammoniumbasen. Phenylalanincholin zers. sich leicht gemäß:



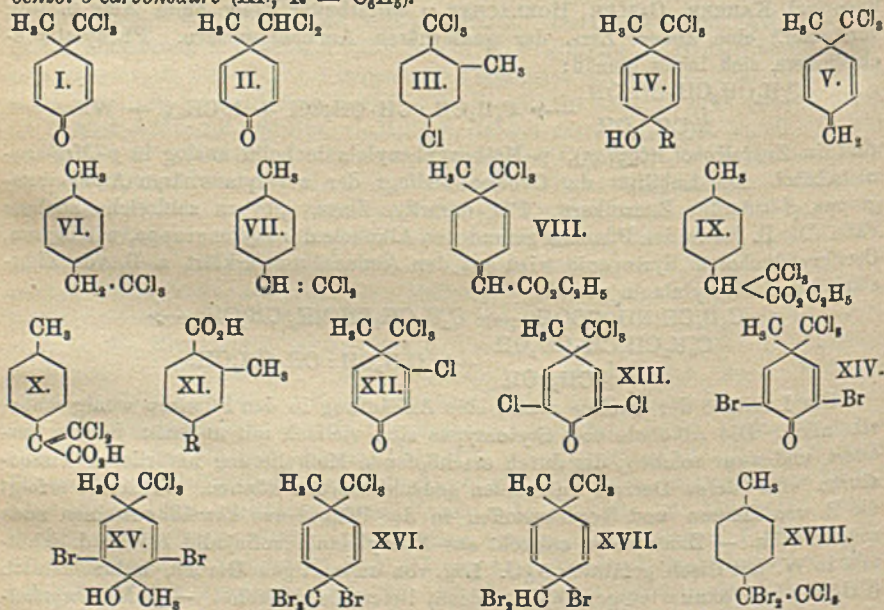
glatt in Zimtalkohol (*Styron*), *p*-Methoxyphenylalanincholin analog in *p*-Methoxyzimtalkohol. Die Labilität der Choline bedingt der zur quaternären Ammoniumgruppe β -ständige Benzolkern. Für derartige Zerss. gibt es zahlreiche analoge Fälle. Die B. der in den Pflanzen gefundenen Alkohole der Styrongruppe, wie *Styron*, *Coniferylalkohol* u. *Syringin* wird aus den Aminosäuren erklärt, z. B. von Zimtalkohol aus Phenylalanin gemäß:



Die Labilität der Choline macht eine Anhäufung in den Pflanzen wenig wahrscheinlich. Die Alkohole vom Styrontypus sind vielfach mit ungesätt. Säuren verestert, und zwar solchen, die durch erschöpfende Methylierung natürlicher Aminosäuren oder deren Deriv. entstanden gedacht werden können. Vielleicht erfolgt die B. von Harzen und Geruchsstoffen in der Pflanze aus Eiweißbausteinen nach solchen Rkk. — Zimtalkohol entsteht aus Phenylalanincholinjodid bei 1-std. Schütteln in W. mit frisch gefälltem Ag_2O . Lsg. von aminartigem Geruch, wahrscheinlich $(CH_3)_3N$, im Vakuum eingedampft u. dest., liefert den Alkohol. — *p*-Methoxyzim-

alkohol, $C_{10}H_{12}O_2$, aus *p*-Methoxyphenylalanineholinjodid analog. F. 73° , sll. in Ä., A. u. W.; riecht sehr angenehm blumig. Entfärbt $KMnO_4$. (Helv. chim. Acta 5. 571—75. 1/7. [17/5.] Zürich, Chem. Lab. d. Univ.) BENARY.

K. v. Auwers und W. Jülicher, *Über Umwandlungsprodukte des 1-Methyl-1-trichlormethylcyclohexadien-2,5-ons 4*. Das von ZINCKE und SUHL zuerst hergestellte *1-Methyl-1-trichlormethylcyclohexadien-2,5-on-4* (I.) (im Folgenden „Trichlorketon“ genannt) wurde zum Vergleich mit dem entsprechenden „Dichlorketon“ (II.) (vgl. AUWERS u. KEIL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1693. 1697; C. 1905. I. 1640. 1641) eingehender untersucht (vgl. ZINCKE u. SCHWABE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 897; C. 1908. I. 1621). Auffallend ist die Beständigkeit des Oxims (im Gegensatz zum Stammkörper) gegen konz. H_2SO_4 ; auch die BECKMANNsche Umlagerung des Oxims gelang nicht. Mit PCl_5 wird das O des Trichlorketons durch Cl_2 ersetzt und die entstehende labile Zwischenverb. geht in die Verb. III. über, die sich in *p*-Chlor-*o*-toluylsäure überführen läßt. Nach GRIGNARD läßt sich aus dem Trichlorketon des Carbinol IV. ($R = CH_3$) und aus diesem jetzt auch durch gelindes Erwärmen in PAe. im H_2 -Strom das Semibenzol V. erhalten, das sich bei geringer Erwärmung unter stürmischem Aufsieden in das Bzl.-Deriv. VI. umlagert. Letzteres liefert mit alkoh. Lauge das Styrolderiv. VII. Das analog gewonnene phenylierte Carbinol (IV., $R = C_6H_5$), das aber durch andersartige H_2O -Abspaltung und Umlagerung nebst folgender Red. als Endprod. nur geringe Mengen *4-Äthyl-diphenyl* lieferte. Das mit Bromessigester entstehende Carbinol (IV., $R = CH_2 \cdot COOC_2H_5$) liefert analog dem methylierten Carbinol das unbeständige Semibenzol VIII. und weiter die Bzl.-Deriv. IX. und X. Mit konz. H_2SO_4 geht das letztgenannte Carbinol (IV., $R = CH_2 \cdot COOC_2H_5$) höchstwahrscheinlich unter Wanderung der CH_2 -Gruppe in die *o*-Stellung in *1-Methyl-2-carboxyphenyllessigsäure-5* (XI., $R = CH_2 \cdot CO_2H$) über, wie auch das methylierte Carbinol (IV., $R = CH_3$) in analoger Weise *1,3-Dimethylbenzolcarbonsäure-4* (XI., $R = CH_3$) gibt. Auch aus dem phenylierten Carbinol (IV., $R = C_6H_5$) entsteht, wie schon ZINCKE angenommen hat und wie jetzt endgültig bewiesen werden konnte, ganz analog *1-Methyl-3-phenylbenzol-6-carbonsäure* (XI., $R = C_6H_5$).



Mit Cl_2 bildet das Trichlorketon I. im diffusen Tageslicht ein Dichloradditionsprod., das leicht in das Monochlorsubstitutionsprod. XII., im kräftigen Sonnenlicht aber ein Tetrachloradditionsprod., das in das Dichlorsubstitutionsprod. XIII. übergeht. Das durch Bromierung des Trichlorketons entstehende Prod. hat die schon von ZINCKE und SCHWABE (l. c.) angenommene Konst. XIV., dagegen sind die aus dem Carbinol (IV., $\text{R} = \text{CH}_3$) durch Bromierung entstehenden Prodd. nicht, wie dieselben Autoren mit Vorbehalt angenommen hatten, im Kern bromiert. Das im Kern bromierte Carbinol XV. konnte nämlich synthetisch aus XIV. gewonnen und in das entsprechende Semibenzolderiv. (analog V.) übergeführt werden, das aber mit dem gleich zusammengesetzten Dibromid von ZINCKE und SCHWABE nicht identisch ist. Danach und nach ihrem Verb. müssen die Bromierungsprodd. des Carbinols den Formeln XVI.—XVIII. entsprechen. Das „Trichlorketon“ weicht also nur in untergeordneten Punkten von dem „Dichlorketon“ ab.

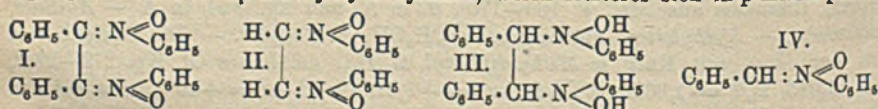
Versuche. *1-Methyl-1-trichlormethylcyclohexadien-2,5-on-4* (I.), aus p-Kresol, CCl_4 und AlCl_3 . — *Semicarbazon*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Cl}_3$, Nadeln aus A., F. 197—198°, wl. in den meisten Lösungsmm. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_3$, gelbe Tafeln aus verd. Essigsäure, F. 159—160°, zl. in den meisten Lösungsmm. — *p-Chloro-toluylsäure*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl} = \text{C}_8\text{H}_6(\text{COOH})(\text{CH}_3)(\text{Cl})$, Krystalle aus W., F. 166—167°. — *1,4-Dimethyl-1-trichlormethylcyclohexadien-2,5-ol-4* (IV., $\text{R} = \text{CH}_3$), aus dem Trichlorketon mit Mg und CH_2Br , F. 131—132°. — *1-Methyl-1-trichlormethyl-4-methencyclohexadien-2,5*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_3$ (V.), hellgelbes, leicht zersetzliches Öl. (Die folgenden Daten sind vermutlich nur annähernd richtig) D_{20}^{20} 1,202, $n_D^{20} = 1,5569$, E_D^{20} für $\alpha = +2,22$, für $\beta - \alpha = +39\%$. — *1-Methyl-4- β,β,β -trichloräthylbenzol* (VI.) aus dem Carbinol beim Erwärmen mit Eg. — *1-Methyl-4- β,β -dichlorvinylbenzol* (VII.), gibt bei der Oxydation mit KMnO_4 p-Toluylsäure. — *1,3,4-Xylylsäure** (XI., $\text{R} = \text{CH}_3$), aus dem methylierten Carbinol mit k. konz. H_2SO_4 , F. 125—126°. Gibt mit KMnO_4 Methylterephthalsäure. — *1-Methyl-1-trichlormethyl-4-phenylcyclohexadien-2,5-ol-4*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{OCl}_3$ *) (IV., $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), aus dem Trichlorketon mit C_6H_5 . MgBr. Nadeln aus CH_3OH oder Bzn., F. 120—121°, ll. in den meisten Lösungsmm. — *p-Äthylidiphenyl*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Tafeln aus verd. CH_3OH , F. 46—47°, ll. in den meisten organischen Lösungsmm. — (*p-Acetodiphenyl*, aus Diphenyl, Acetylchlorid und AlCl_3 in CS_2 , F. 121°, liefert bei der Oxydation Terephthalsäure und bei der Red. vorstehendes p-Äthylidiphenyl.) — *1-Methyl-3-phenylbenzol-6-carbonsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2$ *) (XI., $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), aus dem phenylierten Carbinol in Eg. mit konz. H_2SO_4 , Blättchen aus Bzn., F. 169—170°, ll. in A. und Eg., swl. in Ä. — *Ag-Salz*, Blättchen. — *Methylester*, Blättchen aus CH_3OH , F. 61—63°. Die Säure liefert bei der Dest. mit Kalk *m-Methylidiphenyl*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}$, gelbliches Öl, Kp. 272—274°, D_{20}^{20} 1,015, $n_D^{20} = 1,6029$, E_D^{20} für $\alpha = +1,01$, für $\beta - \alpha = +40\%$, gibt bei der Oxydation Diphenyl-3-carbonsäure. — *Diphenyl-3,4-dicarbonensäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ *) = $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_2$ *, aus 1-Methyl-3-phenylbenzol-6-carbonsäure in h. Sodalslg. mit KMnO_4 , Krystalle, F. 194°, ll. in A. u. Eg., wl. in Ä. — *Anhydrid*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$, Nadeln aus Bzl., F. 135—136°, ll. in Ä. u. Eg. — *1-Methyl-1-trichlormethylcyclohexadien-2,5-ol-4-essigsäure-4* (IV., $\text{R} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$). Der Äthylester entsteht aus dem Trichlorketon mit Bromessigester und Zn in Bzl., Krystalle, nicht rein erhalten. Die freie Säure, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}_3$, entsteht aus dem Ester mit k. alkoh. KOH, Nadeln aus Bzl., F. 125—126° (Zers.) ll. in A. u. Ä. — *1-Methyl-1-trichlormethylcyclohexadien-2,5-methencarbonensäureäthylester-4*. (VIII.) aus vorstehendem Ester mit k. Ameisensäure, ließ sich weder rein darstellen noch zur zugehörigen Säure verseifen. — *α -p-Tolyl- β,β,β -trichlorpropionsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}_3$ (IX.). Aus der Carbinolsäure beim

*) Die mit einem *) bezeichneten Verbb. sind schon von Zincke und Nassauer in einer unveröffentlichten Arbeit dargestellt worden.

Erwärmen auf dem Wasserbad, Tafeln aus Bzl., F. 168,5—169,5°, ll. in A. u. Ä., vl. in W. — *p*-Methyl- β,β -dichlorotropasäure, $C_{10}H_8O_2Cl_2$ (X). Aus der Carbinolsäure beim Kochen mit konz. alkoh. KOH, Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 118,5 bis 120°, ll. in den meisten organischen Lösungsm., gibt mit $KMnO_4$ *p*-Toluylsäure. — 1-Methyl-2-carboxyphenyllessigsäure-5, $C_{10}H_{10}O_4$ (XI., R = $CH_2 \cdot COOH$), aus der Carbinolsäure mit konz. H_2SO_4 , Nadeln aus W., F. 198,5—199,5°, ll. in den meisten organischen Lösungsm.

1-Methyl-1-trichlormethyl-3-chlorcyclohexadien-2,5-on-4, $C_8H_9OCl_4$ (XII.). Nadelchen aus CH_3OH , F. 99°, ll. in den meisten Lösungsm. — Oxim, $C_8H_7ONCl_4$, Nadeln aus Bzn., F. 162—164°, ll. in A., Ä., Eg. — *p*-Nitrophenylhydrazon, $C_{14}H_{11}O_2N_3Cl_4$, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 146—148°, ll. in Aceton, zwl. in den meisten Lösungsm. — 1-Methyl-1-trichlormethyl-2,3,5,6-tetrachlorcyclohexanon-4, $C_8H_7OCl_7$, Nadeln aus Bzn., F. 134—136°, ll. in A. u. Bzl., sehr beständig, gibt mit NaOH in sd. A. 1-Methyl-1-trichlormethyl-3,5-dichlorcyclohexadien-2,5-on-4, $C_8H_9OCl_5$ (XIII.), Tafeln aus Bzn., F. 161—162°, ll. in A., Eg., Bzl., vl. in Ä. — 1-Methyl-trichlormethyl-3,5-dibromcyclohexadien-2,5-on-4, $C_8H_9OCl_2Br_2$ (XIV.), Tafeln oder Nadeln aus Bzn., F. 172°, ll. in Bzl., Eg., zll. in A. u. Ä., zerfällt mit konz. H_2SO_4 in Phosgen und *o,o'*-Dibrom-*p*-kresol, gibt mit $CH_3 \cdot Mg \cdot Br$ 1,4-Dimethyl-1-trichlormethyl-3,5-dibromcyclohexadien-2,5-ol-4, $C_9H_9OCl_2Br_2$ (XV.). Nadeln aus Bzl., erweicht bei 88°, F. 90—92° bei 95° klar (Reinheit fraglich) ll. in den üblichen organischen Lösungsm. Gibt mit HCOOH bei 80° 1-Methyl-1-trichlormethyl-3,5-dibrom-4-methencyclohexadien-2,5, $C_9H_7Cl_2Br_2$ (analog V.), Krystalle aus $CCl_4 + PAe.$, erweicht bei 83°, bei 90° trübe geschmolzen, bei 100° Aufschäumen, ll. in den meisten organischen Lösungsm. — Bromierungsprodd. des Methylcarbinols: Tetrabromderiv. (XVI.), F. 140—141° (ZINCKE und SCHWABE: F. 133°). — Tribromderiv. (XVII.). — Dibromderiv. (XVIII.). Aus vorstehendem Tetrabromderiv. beim Erhitzen über den F., Nadelchen aus CH_3OH , F. 90—91°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2167—91. 8/7. [1/5.] Marburg, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

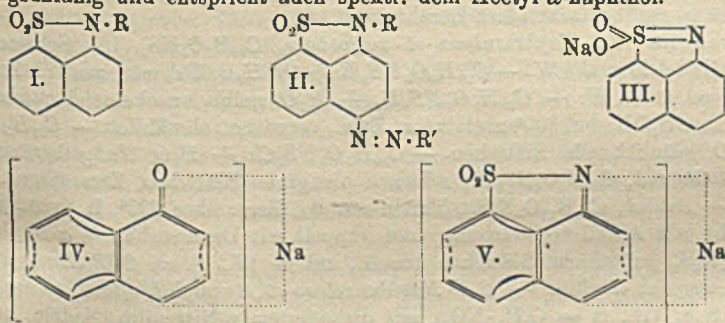
L. Alessandri, *Eigentümliche Bildung der Ketodinitrone und deren Verhalten*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hat vor kurzem (Gazz. chim. ital. 51. II. 129; C. 1922. III. 259) die Addition von Nitrosobenzol an ungesättigte Verb. untersucht. Nach dieser Methode liefert Tolan, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot C_6H_5$, das Diphenyldinitron des Benzils (I) in hellgelben Krystallen, Zers. bei 222°. Dasselbe zerfällt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 in Benzil und β -Phenylhydroxylamin, wcl. letzteres sich in *p*-Aminophenol



umlagert. Bei der Red. mit Al-Amalgam entsteht das bekannte Dianilid des Benzils. NH_4OH liefert kein Benzildioxim, sondern wirkt reduzierend zum Dianilid, das anscheinend mit dem Dinitron eine Additionsverb. liefert. Bei der Einw. von $C_6H_5 \cdot Mg \cdot Br$ auf das Diphenyldinitron des Glyoxals (II.) (Glyoxim-*N*-phenyläther von v. Pechmann [Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2461; C. 97. II. 1139]) entsteht wahrscheinlich die β,β -Dihydroxylaminoverb. III. (farblos, F. 156) in kleiner Menge, hauptsächlich aber Benzaldoxim-*N*-phenyläther (Phenyl-*N*-phenylnitron) (IV.). (Gazz. chim. ital. 52. I. 193—99. März 1922. [Sept. 1921.] Florenz, Ist. di Studi Sup.) Po.

W. König und K. Köhler, *Beiträge zum Mechanismus der Kupplungsreaktion*. II. Über 1,8-Naphthsultam und sein *N*-Methylderivat als Azokomponenten. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 981; C. 1921. III. 316.) Vf. haben früher angenommen, daß zwischen den *N*-Arylsulfonamiden und den *N*-Arylcarbonamiden bezüglich des Kupplungsmechanismus kein wesentlicher Unterschied bestände u. daß

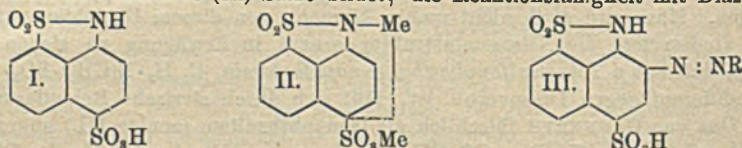
alle diese Säureamide den Phenolen analog kuppelten, d. h. daß der Diazorest über die OH-Gruppe der hypothetischen Enol-, bezw. Sulfenolformen $\text{Ar}\cdot\text{N}:\text{CR}\cdot\text{OH}$, bezw. $\text{Ar}\cdot\text{N}:\text{SO}(\text{R})\cdot\text{OH}$ und die anschließende konjugierte Kette in den Kern erfolgte. Diese Auffassung hat sich als irrtümlich erwiesen, da das *N-Methyl-1,8-naphthsultam* (I, $\text{R} = \text{CH}_3$) mit diazotiertem *p*-Nitroanilin in einigen Wochen, mit diazotiertem 2,4-Dinitranilin dagegen bereits in wenigen Stdn. die betreffenden Azoverbb. II. in guter Ausbeute liefert. Da die Konst. des Naphthsultams nach dem spektroskopischen Befund der des *N-Methyl*deriv. völlig analog ist, muß man schließen, daß auch das *Naphthsultam* selbst in der Lactamform (I, $\text{R} = \text{H}$) kuppelt. Spekt. ergibt sich auch, daß dem *Naphthsultamnatrium* die analoge Konst. (I, $\text{R} = \text{Na}$) und nicht etwa die Konst. III. zukommt. Diese Formel versinnbildlicht aber noch nicht den eigenartig veränderten, sozusagen „merichinoiden“ Zustand, der sich offenbar bei allen Phenolen in den betreffenden Benzolkernen als Folge der Salzbildung einstellt, und der für Naphtholnatrium u. Naphthsultamnatrium durch die Konjunktionsformeln IV. und V. wiedergegeben wird. Die Anschauung über die analoge Struktur der Phenolate u. Naphthsultamsalze ist natürlich auch auf die Alkalisalze der „offenen“ Sulfacylamine, z. B. des *p-Toluolsulfonyl- α -naphthylamins*, und weiter, wegen der Kupplungsfähigkeit der *Carbacylamine*, auch auf deren Alkalisalze, z. B. die Salze des *Acetyl- α -naphthylamins*, zu übertragen. Man wird auch nicht umhin können, von diesem Gesichtspunkte aus für die *Isodiazotate* die Nitrosaminstruktur erneut in Erwägung zu ziehen. Die Tatsache, daß das *p-Toluolsulfonylmethyl- α -naphthylamin*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, indifferent gegen Diazoverbb. ist, läßt sich durch sterische Behinderung erklären. Das von DANNERTH fälschlich als Isonaphthsultam (analog III.) angesehene *N-Acetylnaphthsultam* (I, $\text{R} = \text{CO}\cdot\text{CH}_3$) ist ebenso wie die Acylverbb. der Phenole kupplungsunfähig und entspricht auch spekt. dem Acetyl- α -naphthol.



Versuche. *N-Methyl-1,8-naphthsultam* (I, $\text{R} = \text{CH}_3$). Aus Naphthsultamnatrium u. Dimethylsulfat. Gelbliche Nadeln aus A., F. 125°. Naphthsultam gibt mit Diazonaphthionsäure die 4'-Sulfosäure des 4,1'-Naphthalinazo-1,8-naphthsultams, $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$ [II, $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = {}^1\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3\text{H})^4$]. Orangefarbige Nadeln, verkohlt bei 320° ohne zu schmelzen, Alkalisalze tiefrot, färbt Wolle rotstichig braun. — 4,4'-Nitrobenzolato-1,8-naphthsultam, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}$, analog mit Diazo-*p*-nitrobenzol, ziegelrote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 283–289°, gelb l. in A., Alkalisalze violettrot. — 4,2,4'-Dinitrobenzolato-1,8-naphthsultam, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_6\text{S}$, analog mit diazotiertem *o,p*-Dinitranilin, hellgrün glänzende rote Rhomboeder aus Nitrobenzol, wird über 305° dunkler, bei 355° noch nicht geschmolzen, gelb l. in A. (im Original steht wohl irrtümlich Alkali. D. Ref.), bei Zusatz von NaOH blau. — 4,4'-Nitrobenzolato-*N-methyl-1,8-naphthsultam*, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}$ [II, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = {}^1\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)^4$], aus Methylnaphthsultam und diazotiertem *p*-Nitranilin, rote Blättchen aus Eg., F. 236 bis 237°, unl. in W., gelb wl. in A., bei Zusatz von konz. Alkali Violett- bis Blau-

violett färbung, bei längerem Kochen mit Alkali Abnahme der Färbung. — *4,2',4'-Dinitrobenzolazo-N-methyl-1,8-naphthsultam*, $C_{17}H_{11}O_6N_6S$, analog mit diazotiertem o,p-Dinitranilin, grünschillernde Nadeln aus Eg., F. 263°, gelb wl. in A., mit NaOH nach einiger Zeit Blaufärbung, beim Kochen über Grün Übergang in schwaches Gelb. — *4,2',4'-Dinitrobenzolazo-1-methylaminonaphthalin-8-sulfosäure*, aus 1-Methylaminonaphthalin-8-sulfosäure und diazotiertem o,p-Dinitranilin. Rote mkr. Nadeln aus W., orangefarbig wl. in W., bei Zusatz schon einer Spur Alkali tiefblau, beim Kochen Übergang über Grün in Hellgelb, ohne bestimmten F. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2139—49. 8/7. [15/4.] Dresden, Techn. Hochsch.) POSNER.

W. König und J. Kell, *Über die 1,8-Naphthsultam-4-sulfosäure und einige ihrer Abkömmlinge*. Vff. haben geprüft, ob sich die Analogie des 1,8-Naphthsultams mit dem α -Naphthol (vgl. KÖNIG und KÖHLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2139; vorst. Ref.) auch auf deren Sulfosäuren erstreckt. — Die *1,8-Naphthsultam-4-sulfosäure* (I.) kann aus dem Di-K-Salz der 1-Naphthylamin-4,8-disulfosäure mit $POCl_3$, sowie aus Naphthsultam mit konz. H_2SO_4 in Eg. oder mit Monohydrat erhalten werden. Hierbei konnte im Gegensatz zur Sulfurierung des α -Naphthols keine o-Sulfosäure aufgefunden werden. Die neue Säure gleicht der NEVILLE-WINTHERSchen Säure darin, daß sie sl. in W. ist und fast farblose primäre und intensiv gelbe, grün fluoreszierende sekundäre (II.) Salze bildet; die Reaktionsfähigkeit mit Diazoverbb.



ist aber sowohl dem unsubstituierten Naphthsultam als auch der 1-Naphthol-4-sulfosäure gegenüber sehr stark herabgesetzt.

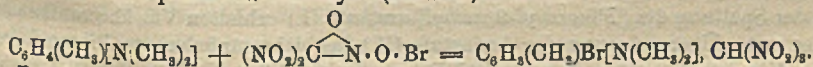
Versuche. *1,8-Naphthsultam-4-sulfosäure*, $C_{10}H_7O_6NS_2$ (I.). Schwach rosa gefärbte Nadelchen aus W. — $C_{10}H_6O_6NS_2K + 1\frac{1}{2}H_2O$, Prismen aus W., Zers. bei ca. 300°, wl. in k. W. — $C_{10}H_5O_6NS_2K_2 + H_2O$, gelbe, anscheinend quadratische Tafeln aus CH_3OH , bei 300° noch keine Zers., verwirrt allmählich. — $C_{10}H_4NS_2Ba + 4H_2O$, grünlichgelbe Blättchen. — $C_{10}H_6O_6NS_2Ca + H_2O$, blaßgelbgrüne Blättchen. — *Chlorid*, $C_{10}H_6O_6NS_2Cl$, schwach blaugraue Blättchen, Zers. über 185°, ll. in Bzl. — *Anilid*, $C_{18}H_{11}O_4N_2S_2$, Tafeln aus A., Zers. über 230°, ll. in A., zwl. in Bzl., gibt mit Alkali Gelbfärbung und kuppelt mit Diazoverbb. — *α -Naphthalid*, $C_{20}H_{14}O_4N_2S_2$, bräunliche Blättchen aus A., unl. in W., F. ca. 240° (Zers.), kuppelt leichter als das Anilid. — *2,4'-Nitrobenzolazo-1,8-naphthsultam-4-sulfosäure*, $C_{18}H_{10}O_7N_4S_2$ (III., R = $C_6H_4NO_2$), mit diazotiertem p-Nitranilin, Nadeln, bei 280° Zers., rot l. in W. und Eg., rotviolett in A., färbt Wolle bräunlichrot. — K-Salz, dunkelrote Krystalle aus A. — *2,2'-Methoxybenzolazo-1,8-naphthsultam-4-sulfosäure*, $C_{17}H_{13}O_6N_2S_2$, mit diazotiertem o-Anisidin, dunkelviolette Blättchen, ohne deutlichen F., färbt Wolle tief bordeauxrot. — K-Salz, rotvioletter Nd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2149—55. 8/7. [15/4.] Dresden, Techn. Hochschule.) POSNER.

Frederick Maurice Rowe und Esther Levin, *Untersuchungen in der Dihydro-naphthalinreihe*. Teil II. *Die ar-Dihydro- α -naphthole und ihre Derivate*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 117. 1574; C. 1921. I. 620.) Bei der Red. von α -Naphthol mit Na + A. entsteht ein Gemisch von 5,8-Dihydro- α -naphthol mit 5,6 (oder 7-8)-Dihydro- α -naphthol. — Dest. man nach dem Verschwinden des Na das Lösungsm. ab und erhitzt (1 Stde.) auf 125°, so hat man neben unangegriffenem α -Naphthol nur 5,6 (oder 7,8)-Dihydro- α -naphthol; α -Naphthol kann man durch Fällung mit Pikrinsäure entfernen. — Reines 5,8-Dihydro- α -naphthol erhält man, allerdings mit schlechter Ausbeute, aus 5,8-Dihydro- α -naphthylamin durch Diazotierung. —

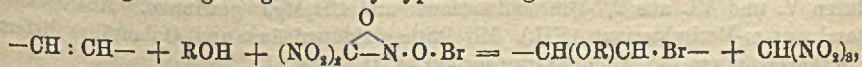
5,8-Dihydro- α -naphthol wird durch Na + A. nicht weiter reduziert, während das 5,6 (oder 7,8)-Isomere in *ar*-Tetrahydro- α -naphthol übergeführt wird. — Bei der Behandlung der beiden Dihydro- α -naphthole mit dem doppelten Gewicht konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. (2 Tage) bilden sich die Sulfosäuren. Sie enthalten wahrscheinlich die Sulfosäuregruppe in 4; sie werden durch verd. Säuren leicht hydrolysiert. — Die Sulfosäuren kuppeln nicht mit Diazoniumverb. — Um Nitroverb. darzustellen, nitriert man die verd. Sulfierungsgemische direkt und kocht dann mit H_2SO_4 (1:1); es entstehen 2-Nitro-5,8-Dihydro- α -naphthol, 2-Nitro-5,6 (oder 7,8)-Dihydro- α -naphthol und 2,4-Dinitro-5,8-Dihydro- α -naphthol. — Mit HNO_3 liefern die Dihydro- α -naphthole die 4-Nitrodihydronaphthole.

Experimentelles. 5,6 (oder 7,8)-Dihydro- α -naphthol, $C_{10}H_{10}O$. Zu 70 g Na + 400 cem trockenem Toluol oder Solventnaphtha fügt man in der Hitze tropfenweise eine Lsg. von 30 g α -Naphthol in etwas mehr als der berechneten Menge A. oder aus 5,6 (oder 7,8)-Dihydro- α -naphthylamin und HNO_3 . — Seidige Nadeln oder Tafeln; F. 71°. — 5,8-Dihydro- α -naphthol. Tafeln oder Nadeln, F. 75°. — 2-Nitro-5,8-dihydro- α -naphthol, $C_{10}H_8O_2N$. Gelbe Nadeln, F. 98°. — Leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Von süßem, angenehmem Geruch. — L. in NaOH mit oranger Farbe. Kuppelt mit Diazoniumverb. — 2-Nitro-5,6 (oder 7,8)-dihydro- α -naphthol. Gelbe Nadeln, F. 55°. — 4-Nitro-5,8-dihydro- α -naphthol. Zu der Mischung von Dihydronaphthol in verd. NaOH und $NaNO_2$ -Lsg. fügt man tropfenweise 10%ig. H_2SO_4 . — Aus verd. A. braune Nadeln, F. 161° (Zers.). — Mit Wasserdampf nicht flüchtig. Kuppelt nicht mit Diazoniumverb. — Na-Salz. Braune Nadeln. — 4-Nitro-5,6 (oder 7,8)-dihydro- α -naphthol. Aus verd. A. gelbe Nadeln, F. 162° unter Zers. — 2,4-Dinitro-5,8-dihydro- α -naphthol, $C_{10}H_6O_2N_2$. Das Nitrierungsgemisch wurde zum Schluß auf dem Wasserbad auf 50° erwärmt, bis ein halbkristallinisches Prod. sich abgeschieden hatte. Aus Ä. gelbe, prismatische Nadeln, F. 127°. — Na-Salz. Orange Nadeln. (Journ. Chem. Soc. London 119. 2021—29. Dez. [1/11.] 1921. Manchester, College of Technology.) SONN.

Erich Schmidt, Walter Bartholomé und Alfred Lübke, *Zur Kenntnis des Bromtrinitromethans*. (I. Mitteilung.) Brom läßt sich mit Bromtrinitromethan in den aromatischen Kern einführen, wie die Nitrogruppe mit Tetranitromethan (E. SCHMIDT u. H. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1529; C. 1920. III. 918). Z. B. entsteht aus N-Dimethyl-o-(bezw. -m)toluidin u. Bromtrinitromethan in A. das Nitroformsalz des p-Brom-N-dimethyl-o-(bezw. m)toluidins:



Bei Einw. von Bromtrinitromethan in Ggw. von A. auf olefinische Doppelbindungen erfolgt Anlagerung von Alkylhypobromid gemäß:



wobei als Zwischenprodd. Verb. vom Typus $-CH[O \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{array} C(NO_2)_2]CH \cdot Br$ angenommen werden. Die Rk. ist ähnlich der Anlagerung von Alkylnitrat an olefinische Doppelbindungen mit Tetranitromethan (vgl. SCHMIDT, SCHUMACHER, BÄJEN und WAGNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1751; C. 1922. III. 501). So wurden die Methyl-, Äthyl- und Allylester der unterchlorigen Säure an ungesätt. Verb., wie Propenylbenzol, o- und p-Anethol, Isosafrol, Cyclohexen, Terpeneol, Limonen, Δ^1 - und Δ^2 -Dihydronaphthalin, sowie Oleinsäure angelagert. Die Konst. folgt aus der Analogie mit einigen bereits bekannten Verb. — Zur Darst. läßt man zu 1 Mol. ungesätt. Verb. bei Eiskühlung oder Wasserbadtemp. 1 Mol. Bromtrinitromethan (SCHMIDT, SCHUMACHER u. KUHLMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1483;

C. 1921. III. 462) mit A. verd. zutropfen, dann bei Eiskühlung stehen oder erhitzt mehrere Stunden zum Sieden. Fl. in W. gegossen, gesätt. NaCl-Lsg. zugegeben, 2-mal ausgeäthert. Nitroform durch Schütteln mit 15%ig. NaOH oder Carbonat entfernt.

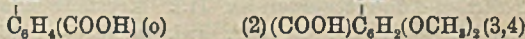
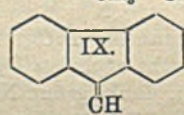
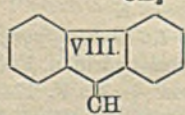
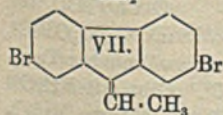
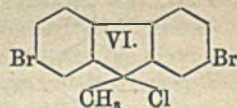
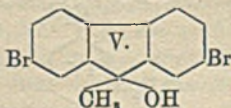
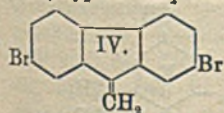
(α -Methoxy- β -brompropyl)-benzol (mit Richard Asmus) (vgl. E. SPÄTH und GÖRING, Monatshefte f. Chemie 41. 325; C. 1921. I. 242), aus Propenylbenzol und CH_3OH . K_{11} 110—111°, farbloses Öl, Ausbeute 79%. — (α -Äthoxy- β -brompropyl)-benzol, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{OBr}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$, $K_{p_{13}}$ 119—120°. — α -Methoxy- β -bromdihydroanethol(-o), $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Br}$, aus o-Anethol und CH_3OH , $K_{p_{0.3}}$ 100°. — Mit Allylalkohol α -Allyloxy- β -bromdihydroanethol(-o), $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Br}$, schwach gelb gefärbtes Öl, $K_{p_{0.13}}$ 113°. — α -Methoxy- β -bromdihydroanethol(-p) (vgl. POND, ERB und FORD, Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 327; C. 1902. I. 1162), $K_{p_{0.21}}$ 105°, $K_{p_{0.11}}$ 108°. — α -Äthoxy- β -bromdihydroanethol(-p) (HELL u. v. GÜNTHERT, Journ. f. prakt. Chem. 52. 199; C. 95. II. 816), fast farbloses Öl, $K_{p_{0.11}}$ 110—112°. — α -Allyloxy- β -bromdihydroanethol(-p), $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Br}$, schwach gelb gefärbtes Öl, $K_{p_{0.5}}$ 126—127°. — α -Methoxy- β -bromdihydroisosaftrol (POND, ERB, FORD, l. c.), $K_{p_{0.14}}$ 108—110°. — α -Äthoxy- β -bromdihydroisosaftrol (HOEBING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3467; C. 1905. II. 1537), $K_{p_{0.2}}$ 119—120°, schwach gelb gefärbtes Öl. — Mit PAe. oder Eg. als Lösungsm. statt A. (mit Hans Kuhlmann) entsteht ein Additionsprod. von Bromtrinitromethan an Isosaftrol, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_3\text{Br}$, gelbe Krystalle, aus CH_3OH , Zers. bei 100—101°. — 2-Bromcyclohexanolmethyläther-1, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OBr}$, $K_{p_{12}}$ 78—79°, D_{16}^{18} 1,3400, n_{D}^{18} = 1,4910, M_{D} = 41,73. — 2-Bromcyclohexanoläthyläther-1, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OBr}$, $K_{p_{10}}$ 84—85°, D_{16}^{18} 1,2751, n_{D}^{18} = 1,4818, M_{D} = 46,28. — 2-Bromcyclohexanolallyläther, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{OBr}$, $K_{p_{11}}$ 100—101°. — Brommethoxy-p-menthanol (8), $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Br}$, aus Terpeneol. $K_{p_{0.43}}$ 110—111°, fast farbloses Öl. — Dibromdimethoxy p-menthan, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Br}_2$, aus Limonen. Fast farbloses Öl, $K_{p_{0.8}}$ 136°. — Brommethoxystearinsäuremethylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Br}$, aus Ölsäure. $K_{p_{0.57}}$ 192°. Fast farbloses Öl. — Brommethoxytetrahydronaphthalin, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{OBr}$, aus Δ^1 -Dihydronaphthalin. $K_{p_{0.11}}$ 101°. — Brommethoxytetrahydronaphthalin, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{OBr}$, aus Δ^2 -Dihydronaphthalin. Unverändert durch Schütteln der äth. Lsg. mit wss. Mercuriacetatlg. entfernt. $K_{p_{0.8}}$ 115°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2099—2107. 8/7. [16/5.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

A. Sieglitz und H. Jassoy, Das Dibenzofulven (Studien in der Fluoreneihe, 7. Mitteilung). (6. Mitt.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2133; C. 1921. III. 1200.) Bei der Spaltung des [Fluorenyl-9-methyl]-urethans (I.) erhielten Vf. überraschenderweise unter Überspringung der Aminstufe (II.) das bisher unbekannte Dibenzofulven. (III.) Mit dem I. entsprechenden [2,7-Dibromfluorenyl-9-methyl]-urethan gelang die Rk. nicht. Dagegen ließ sich 2,7-Dibromdibenzofulven (IV.) über die Zwischenstufen V. und VI. aus 2,7-Dibromfluorenon und CH_3MgJ gewinnen. Analog entstand das ω -Methylderivat (VII.). Mit Phthaldaldehydsäure und Opiansäure liefert 2,7-Dibromfluoren die Kondensationsprodd. VIII. bzw. IX.

Experimentelles. 6 g [Fluorenyl-9-methyl]-urethan (I.) mit 18 g CaO im H-Strom bei 20—30 mm dest. ergaben als Kondensat neben nach NH_3 riechenden Wassertröpfchen ca. 0,3 g Dibenzofulven, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ (III.) Aus CH_3OH F. 46—48° (einmal 51°). Die alkoh. Lsg. trübt sich rasch beim Stehen unter Abscheidung von Flocken. Zeigt die Eigenschaften der Fulvene. Oxydation ergab Fluorenon. — Pikrat, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_3$, orangerote Büschel, F. 152—153° — polymeres Dibenzofulven ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) $_n$. Verblieb bei der Dest. im Retortenhals als bernsteinähnliches unl. Harz. F. 290°, nach Erweichen bei 255°. — 2,7-Dibrom-9-oxyluoren-9-essigsäureäthylester, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2$. Aus Dibromfluorenon, Bromessigsäureäthylester und mit HBr angestütztem Zn in Bzl. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2135; C. 1921. III. 1200.) Aus Bzl. oder Lg. F. 106—107°. Farblose Blätter. Vakuumdest. bildet Dibrom-

fluorenen zurück, Red. mit Zn und Eg. + HCl führt zu 2,7-Dibromfluoren-9-essigsäure. — 2,7-Dibrom-9-oxyluoren-9-essigsäure, $C_{15}H_{10}O_2Br_2$. Aus Tetralin + Toluol F. 205—206°. Nadelchen. In konz. H_2SO_4 tiefrot l., beim Verd. mit W. fällt Dibromdibenzofulven-carbonsäure in gelben Flocken aus. — 2,7-Dibromdibenzofulven- ω -carbon-säureäthylester. Aus obigem Säureester bei 100° und 18 mm F. 172—173°. — Aus 2,7-Dibromfluoren-9-essigsäureäthylester, F. 90°, mit Hydrazinhydrat entsteht 2,7-Dibromfluoren-9-essigsäurehydrasid, $C_{15}H_{11}ON_2Br_2$, F. 247—248°. — Isopropylidenhydrason, $C_{15}H_{16}ON_2Br_2$, F. 234—235°. — Benzylidenhydrason, $C_{22}H_{16}ON_2Br_2$, F. 256—257°. — [2,7-Dibromfluorenyl-9-methyl]-urethan, $C_{17}H_{16}O_2NBr_2$, (entsprechend I.) Aus dem Hydrasid über das Azid. Aus A. farblose Nadeln, F. 191—192°. Bei der Behandlung mit CaO (wie oben) dest. eine Verb. F. 175—176° ohne Amin-eigenschaften, entfärbt Br. in Chlf. nur sehr schwach. — 9-Methyl-9-oxy-2,7-dibromfluoren, $C_{14}H_{10}OBr_2$ (V.) 0,7 g Mg zu 5 g CH_3J in 15 ccm Ae., zur gekühlten Lsg. 50 ccm Ae. und 4 g 2,7-Dibromfluoren. Aus Bzl. F. 162—163°. — 9-Methyl-9-chlor-2,7-dibromfluoren, $C_{14}H_9ClBr_2$ (VI.). Aus V. mit HCl in Eg. Aus A. farblose Nadelchen, F. 182—183°. Vakuumdest. führt nicht zu IV., sondern zu 9-Methyl-2,7-dibromfluoren, F. 136°. — 2,7-Dibromdibenzofulven, $C_{14}H_8Br_2$ (IV.). Beim Kochen von VI. in Eg. Aus Bzl. oder A. feine Nadelchen, F. 205—206°. Im Vakuum mehrere Tage haltbar. Gibt kein Pikrat. — 9-Äthyl-9-oxy-2,7-dibromfluoren, $C_{16}H_{11}OBr_2$. Darst. analog der von V. F. 133—134°. — 9-Äthyl-9-chlor-2,7-dibromfluoren, $C_{16}H_{11}ClBr_2$, F. 171°. — ω -Methyl-2,7-dibromdibenzofulven, $C_{15}H_{10}Br_2$ (VII.). Aus dem Chlorid. Aus Eg. Nadelchen, F. 130—131°. Unbegrenzt haltbar. — I. $(C_6H_4)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$ II. $(C_6H_4)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ III. $(C_6H_4)_2C : CH_2$

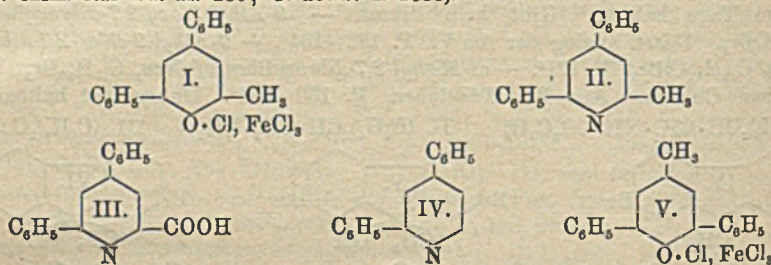


9-n-Propyl-9-oxy-2,7-dibromfluoren, $C_{16}H_{14}OBr_2$. F. 150—151°. — 2,7-Dibrom-9-oxyluoren, $C_{15}H_8OBr_2$. Aus 2,7-Dibromfluoren mit Al-Amalgam in feuchtem Ae. F. 168°. — Ebenso entstand in guter Ausbeute Fluorencol aus Fluoren (vgl. BÖESEKEN und COHEN, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 17. 849; C. 1915. I. 1378). — [Benzal-9-dibrom-2,7-fluoren]-2'-carbonsäure, $C_{21}H_{13}O_2Br_2$ (VIII.). Aus 2,7-Dibromfluoren und o-Phthalaldehydsäure. Gelbe Nadelchen; aus Eg. F. 224°, nach Erweichen bei 218°. — Äthylester, $C_{23}H_{15}O_2Br_2$, F. 140°. — 3',4'-Dimethoxy-[benzal-9-dibrom-2,7-fluoren]-2'-carbonsäure $C_{23}H_{15}O_4Br_2$ (IX.). Mit Opiansäure und Dibromfluoren. Aus Eg. F. 249—250°, mattgelbe mkr. Stäbchen. — Äthylester, $C_{25}H_{20}O_4Br_2$. Aus A. F. 135°. — Red. der Fulvendoppelbindung mit aktiviertem Al führt zum Dihydroester, $C_{25}H_{22}O_4Br_2$. Farblose Nadeln aus A., F. 90°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2032—2040. 8/7. [15/3.]) BEHRE.

P. Falcicola, Die Zimtsäure in der Kryoskopie. Vf. hat in Zimtsäure als Lösungsm. das kryoskopische Verh. von Anthracen, Naphthalin, o-, m- u. p-Nitrobenzaldehyd, Phenylpropionsäure und Phenylpropionsäure untersucht. Die molekulare Gefrierpunktskonstante liegt etwa bei 100. Auch die Phenylpropionsäure gibt unter diesen Bedingungen fast n. Werte, scheint also bei niedriger Konz. nicht zur B. fester Lsgg. zu neigen, während umgekehrt, wie Vf. von neuem bestätigt fand, Zimtsäure in Phenylpropionsäure gel. den Gefrierpunkt der letzteren

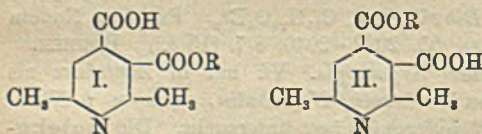
erhöht. Feste Lsgg. bilden sich also, wenn man die ungesätt. Verb. in der gesätt. löst, nicht aber im umgekehrten Falle (vgl. MASCARELLI und PESTALOZZA, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 567; C. 1908. I. 252). Phenylpropionsäure läßt sich ihrer Zersezlichkeit beim F. wegen als Lösungsm. nicht prüfen. (Gazz. chim. ital. 52. I. 175—79. März. [Jan.] Neapel, Chem. Lab. d. Polytechn.) Po.

C. Gastaldi, *Einige Beobachtungen zu den Arbeiten von W. Dilthey und E. v. Meyer über das 2-Methyl-4,6-diphenylpyridin*. Vf. hat die Einw. von Essigsäureanhydrid auf Acetophenon bei Ggw. von sublimiertem FeCl_3 untersucht. Die entstehende Verb. ist das FeCl_3 -Salz des 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumchlorids (I.) und nicht, wie DILTHEY (Journ. f. prakt. Ch. [2] 94. 72; C. 1916. II. 1028) annimmt, des 4-Methyl-2,6-diphenylpyryliumchlorids (V.). Ebenso ist das aus *p*-Methoxyacetophenon entstehende Prod. 2-Methyl-4,6-dianisylpyryliumchlorid. Der Irrtum DILTHEYs geht auf eine Arbeit von E. v. MEYER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 529; C. 1909. I. 438) zurück, der als 2-Methyl-4,6-diphenylpyridin eine Verb. beschreibt, die sicher nicht diese Konst. besitzt. Die Einw. von Essigsäureanhydrid auf Acetophenon verläuft also offenbar unter intermediärer B. von Dypnon und analog der B. von 2,4,6-Triphenylpyryliumchlorid aus Dypnon und Benzoylchlorid (GASTALDI, Gazz. chim. ital. 51. II. 289; C. 1922. I. 1035).



Versuche. FeCl_3 -Salz des 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumchlorids, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{OFeCl}_4$ (I.), entsteht auch aus Dypnon, Essigsäureanhydrid u. FeCl_3 bei gewöhnlicher Temp. (3 Tage), dunkelgrüne Nadeln aus Aceton + Ä., F. 174—175°. Gibt mit NH_4OH 2-Methyl-4,6-diphenylpyridin (II.). Krystalle aus Lg., F. 73°. — Nitrat, Nadeln aus W. + HNO_3 , F. 185°, swl. in W. — 4,6-Diphenylpyridin-2-carbonsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ (III.). Aus vorstehender Verb. mit KMnO_4 in 5%ig. H_2SO_4 . Nadeln aus verd. A., F. 150°, swl. in W. — $\text{NaC}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. Nadeln, swl. in verd. NaOH . Gibt beim Erhitzen mit Kalk über 400° 2,4-Diphenylpyridin (IV.). — Saures Sulfat, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}, \text{H}_2\text{SO}_4$. Nadeln aus 20%ig. H_2SO_4 , F. 245° (schwache Bräunung). (Gazz. chim. ital. 52. I. 169—75. März 1922. [Okt. 1921.] Turin, Chem. Inst. d. Univ.) Po.

Otto Mumm und Else Gottschaldt, *Über die Halbester der α, α' -Dimethylcinchomeronsäure*. Die früher (MUMM und HÜNEKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1568; C. 1918. I. 101) geäußerte Ansicht über die Konst. der beiden isomeren Äthylhalbester der α, α' -Dimethylcinchomeronsäure, nach der bei vorsichtiger Verseifung des



Diäthylesters der β -Halbester (I.) aus dem Anhydrid mit A. dagegen der γ -Halbester (II.) entsteht, konnte jetzt endgültig bewiesen werden. Aus β -Aminocrotonsäuremethyl-ester und Acetonoxalsäureäthyl-ester wurde der α, α' -Dimethylcinchomeronsäure- β -methyl- γ -äthylester und analog der β -Äthyl- γ -methyl-ester dargestellt. Aus ersterem entstand durch teilweise Verseifung der noch unbekanntes β -Methylhalbester, aus letzterem der früher beschriebene β -Äthylhalbester. Die γ -ständige

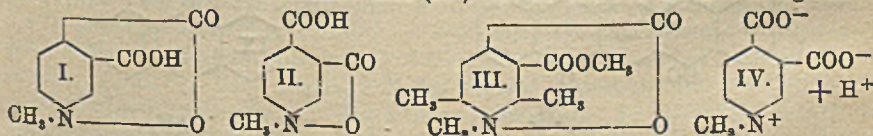
Estergruppe wird also immer zuerst verseift. Bei der Veresterung der α, α' -Dimethylcinchomeronsäure mit absol. A. und HCl-Gas entsteht nur der γ Halbester, mit Dimethylsulfat dagegen der Dimethylester. Auffallend sind die niedrigen Werte der Affinitätskonstanten für die Halbester der α, α' -Dimethylcinchomeronsäure im Vergleich mit der Cinchomeronsäure. Ursache ist wahrscheinlich die Verstärkung der basischen Eigenschaften des N durch die α -ständigen CH_3 -Gruppen, durch die die Neigung zur B. innerer Salze zunimmt.

Affinitätskonstanten	Freie Säure	β -Äthylester	γ -Äthylester
α, α' -Dimethylcinchomeronsäure	0,1666*)	0,0019	0,0021
Cinchomeronsäure	0,21	0,0665	0,0666

*) Für 0,1-n. Lsg., Abnahme mit steigender Verdünnung.

Versuche. α, α' -Dimethylcinchomeronsäure- β -methyl- γ -äthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$. Kp.₁₂ 158°, F. 22°. — *Pikrat*, Tafeln aus A., F. 143—144°. (β -Aminocrotonsäure-methylester, Darst. aus Acetessigsäuremethylester und NH_3 in Ä.) — α, α' -Dimethylcinchomeronsäure- β -äthyl- γ -methylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$. Kp._{0,16} 115°, F. 52°, Prismen aus PAe., ll. in A., Ä., Bzl, zll. in Eg. — *Pikrat*, zweigartige Krystalle aus A., F. 137°. (Acetonoxalsäuremethylester, Darst. aus Oxalsäuremethylester, Aceton und NaOCH_3) — α, α' -Dimethylcinchomeronsäuredimethylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$. Nadeln aus PAe., F. 48°. — α, α' -Dimethylcinchomeronsäure- β -methylhalbester, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ (I., R = CH_3). Nadeln aus A., F. 193—199°, ll. in W., zll. in A., Eg., wl. in Ä., Bzl. Bei der Verseifung des β -Methyl- γ -äthylesters mit sd. konz. HCl entsteht α, α' -Dimethylcinchomeronsäure. — *Chlorhydrat*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}, \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, Prismen, bei 330° nicht geschmolzen, Krystalle mit 1 Mol. H_2O aus verd. HCl, verliert im Vakuum bei 140° H_2O und HCl vollständig, ll. in W., nach einiger Zeit Hydrolyse (Trübung), zll. in Eg., wl. in A., Ä., Bzl. — α, α' -Dimethylcinchomeronsäure- γ -methylhalbester (II), rhomboedrische Platten aus Essigester, F. 165°, ll. in W., A., wl. in Ä. — α, α' -Dimethylcinchomeronsäure- β -äthylhalbester. Nadeln aus A., F. 165°, zll. in W., A., Eg., wl. in Ä., Bzl. Das Ag-Salz liefert im Vakuum bei ca. 140° α, α' -Dimethylnicotinsäureäthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, Kp.₁₈ 118°. — *Pikrat*, Nadelwarzen aus A., F. 139°. — α, α' -Dimethylcinchomeronsäure- γ -äthylhalbester, F. 151—152°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2064—75. 8/7. [20/4.] Kiel, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

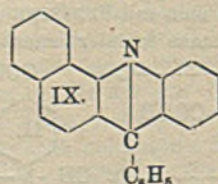
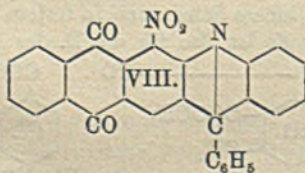
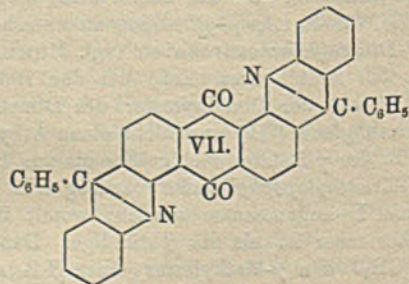
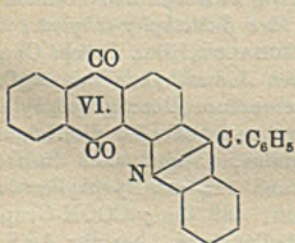
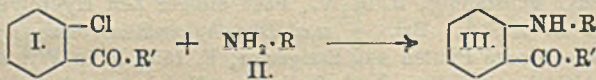
Otto Mumm und Else Gottschaldt, *Über Apophyllensäure und α, α' -Dimethylapophyllensäure*. Es war bisher nicht möglich, endgültig zwischen den Formeln I. und II. für die Apophyllensäure zu entscheiden. Da der β -Methyl- γ -äthylester der α, α' -Dimethylcinchomeronsäure (vgl. MUMM und GOTTSCHALDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2064; vorst. Ref.) bei der Behandlung des Jodmethylats mit AgOH, ebenso wie der Dimethylester der Dimethylcinchomeronsäure *Dimethylapophyllensäuremethylester* (III) und nicht einen Äthylester liefert, so ist offenbar die Neigung zur B. des γ -Betains viel größer als zur B. des β -Betains, so muß auch die freie α, α' -Dimethylapophyllensäure analog III. formuliert und für die Apophyllensäure Formel I. angenommen werden, womit übereinstimmt, daß die γ -COOH-Gruppe stärker sauer ist als die β -ständige. Daß die Apophyllensäure über ihr Ag-Salz mit CH_3J den γ -Methylester eines β -Betains liefert, steht dazu nicht in Widerspruch, da man mit PFEIFFER die Betaine als innere Salze auch in festem Zustande als vollkommen ionisiert annehmen muß (IV). Es ist also für die B. des Ag-Salzes



gleichgültig, ob die Apophyllensäure selbst ein β - oder γ -Betain ist, da beide das gleiche Ion bilden. Das Ag braucht also durchaus nicht an dieselbe Stelle zu treten, die vorher das H innebatte.

Versuche. *Jodmethylat des α, α' -Dimethylcinchomeronsäurediäthylesters*, $C_{14}H_{20}O_4N$. Gelbe Nadeln aus A., F. 139°, ll. in W., zll. in A., wl. in Bzl., Ä. Gibt mit AgOH α, α' -Dimethylapophyllensäureäthylester, $C_{12}H_{18}O_4N + 2H_2O$. Nadeln aus A. + Ä. F. bei schnellem Erhitzen 112° im Krystallwasser, wasserfrei 185°, ll. in W., A., wl. in Ä. u. Bzl. — *Jodmethylat des α, α' -Dimethylcinchomeronsäuredimethylesters*, $C_{12}H_{16}O_4N$. Gelbe Nadeln aus Essigester, F. 188—189°. — α, α' -Dimethylapophyllensäuremethylester, $C_{11}H_{15}O_4N + 3H_2O$ (III.). Nadeln aus $CH_3OH + \ddot{A}$. oder aus W., wird über 205° dunkel, gegen 255° Zers. ohne scharfen F. — *Jodmethylat des α, α' -Dimethylcinchomeronsäure- β -methyl- γ -äthylesters*, $C_{13}H_{19}O_4N$. Nadelwarzen aus A., F. 169—170° (Zers.), ll. in W., zll. in A., wl. in Ä., Bzl. — α, α' -Dimethylapophyllensäure, $C_{10}H_{11}O_4N + H_2O$. Nadeldrusen aus verd. A., F. 237—238° (vorher Dunkelfärbung), ll. in W., zll. in Eg., wl. in A., Ä., Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2075—82. 8/7. [20/4] Kiel, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Fritz Mayer und Walter Freund (gemeinsam mit Kaspar Pfaff und Hermann Wernecke), *Umsetzung von o-halogenierten Ketonen mit schwach basischen Aminen und Aufbau von ms-Phenylacridinabkömmlingen*. o-halogen-substituierte Ketone (I.) reagieren mit schwach basischen Aminen (II.) unter B. von „Iminoketonen“ (III.). „R“ kann bedeuten ein o-nitrosubstituiertes Anilin, das 1-Amino-2-nitronaphthalin oder α -Aminoanthrachinonderivv., während für „R“ Methyl bzw. Phenyl verwendet wurde. Für R' = Phenyl lassen sich die betreffenden Verb. (analog IV.) zu ms-Phenylacridinen (V.), insbesondere auch zu solchen der Anthrachinonreihe (VI. bis VIII.) kondensieren. Letztere sind Farbstoffe, die Wolle und Baumwolle schwach



rotviolett bis schwarzviolett anfärben u. beim Sulfieren saure Wollfarbstoffe geben. Die „Iminoketone“ sind umgekehrt auch durch Rk. von o-Aminoketonen mit Halogenarylen darstellbar. Die als Ausgangsprod. dienenden o-halogenierten Ketone (I.) werden für $R' = \text{Phenyl}$ durch Einw. von o-Chlor- oder Brombenzoylchlorid auf Benzol gewonnen, während für $R' = \text{Methyl}$ die Halogenbenzole erst in para-Stellung substituiert werden müssen, damit die Acetylierung in o-Stellung zum Halogen erfolgen kann. — Wurde bei dieser Umsetzung statt p-Chlortoluol p-Bromtoluol verwendet, so waren die entsprechenden aus diesen beiden für $R' = \text{CH}_3$ (Acetylierung) und $R' = \text{C}_6\text{H}_5$ (Benzoylierung) resultierenden Iminoketone nicht gleich, wohl aber lieferte acetyliertes oder benzoilyliertes o-Bromtoluol die gleichen „Iminoketone“ wie ebenso behandeltes p-Bromtoluol. Es verläuft also die Rk. dieser beiden Bromtoluole mit Acylresten in Ggw. von AlCl_3 nicht n. Die acetylierten Ketone aus beiden Bromtoluolen ergaben verschiedene Oxime, Phenylhydrazone und Nitrophenylhydrazone, die Semicarbazone dagegen waren gleich, ebenso waren bei den benzoilylierten Ketonen die Oxime (vgl. Versuchsteil) und Semicarbazone gleich. Letztere Ketone gehen auch den Ringschluß zu Acridinderiv. ein, so daß bei ihnen die Bromgruppe in o-Stellung zum Benzoylrest stehen muß. Oxydation führte zur p-Benzoylbenzoesäure, womit auch die Methylgruppen in para zum Acylrest festgelegt ist.

Experimentelles. o-Chlorbenzophenon. Aus 100 g AlCl_3 , 100 ccm CS_2 , 80 g C_6H_6 und 100 g o-Chlorbenzoylchlorid. Ausbeute 93%. — 1-Methyl-3-acetyl-4-chlorbenzol nach CLAUS (Journ. f. prakt. Ch. [2] 43. 360 [1891]; 46. 20 [1892]). Kp. 239 bis 240°. Ausbeute 65%. — Oxim, F. 100–101°. — Kondensationsprod. mit p-Chlorbenzaldehyd, F. 105–106°; mit Anisaldehyd, F. 83–84°. — Acetylierung des p-Bromtoluols führt in 60% Ausbeute zu einem Keton, Kp. 257–258°. — Oxim, F. 112–114°. — Semicarbazone, F. 224°. — p-Nitrophenylhydrazon, F. 173°. Acetylierung des o-Bromtoluols ergab in 50–70% Ausbeute ein Keton, Kp. 132 bis 137°, Kp.₇₆₀ 262–264°. — Oxim, F. 104° (Mischprobe mit dem aus acetyliertem p-Bromtoluol, F. 80°). — Semicarbazone, F. 224° (Mischprobe F. 222°). — p-Nitrophenylhydrazon, F. 203° (Mischprobe F. 183°). — Beide Ketone enthalten also 1-Methyl-3-brom-4-acetylbenzol. — 130 g p-Chlortoluol liefern bei der Benzoylierung in der Wärme 110–120 g 1-Methyl-3-benzoyl-4-chlorbenzol, F. 35–36°. — Benzoylierung von p-Bromtoluol führte in 60% Ausbeute zu einem Keton, Kp._{11–13} 204°. — Oxim, F. 143–145° bezw. 100°. — Semicarbazone, F. 168–172°. — Sintern bei 156°. — Benzoylierung von o-Bromtoluol ergab ein Keton, Kp._{15–16} 206°, gelbes Öl. — Oxim, F. 143–145° bezw. 79–80° (letztere Form nicht unbedingt einheitlich). — Semicarbazone, F. 168–172° (Mischprobe mit dem obigen Semicarbazone keine Depression). — Beide Ketone enthalten also 1-Methyl-3-brom-4-benzoylbenzol. Oxydation führte zu p-Benzoylbenzoesäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$, F. 194°. — Die Darst. der „Iminoketone“ (III.) vollzog sich folgendermaßen: 3 Mol. halogeniertes Keton (I.) + 1 Mol. Base (II.), $\frac{3}{4}$ Mol. Na_2CO_3 , 0,5 g Cu-Pulver u. 20 g Naphthalin bezw. 40 g Nitrobenzol (Cu und Lösungsm. für einen Ansatz von ca. 40 g Keton) wurden 2 Stdn. unter Rühren auf 220° erhitzt; Darst. der „Acridine“ (V.–IX.): 2 g Iminoketon $\frac{1}{2}$ Stde. mit ca. 15 ccm konz. H_2SO_4 (Wasserbadtemp.).

Verss. mit o-Chlorbenzophenon: 4-Nitro-9-phenylacridin (V.). Mit o-Nitroanilin, F. 218° aus Bzl. Braungelbe Blättchen. — 2-[2',4'-Dinitroanilino]-1-benzoylbenzol (vgl. IV.). Mit 2,4-Dinitranilin. F. 161–162°, gelbe Nadeln aus Eg. Daraus 2,4-Dinitro-9-phenylacridin, F. 240°. — 2-[2'-Nitro-4'-methylanilino]-1-benzoylbenzol. Mit 1-Methyl-3-nitro-4-aminobenzol. F. 125–126°. Daraus 2-Methyl-4-nitro-9-phenylacridin, F. 202°. Red. ergibt 2-Methyl-4-amino-9-phenylacridin. — 2-[2-Nitro-4-chloranilino]-1-benzoylbenzol. Mit 4-Chlor-2-nitranilin. F. 124–125°. — 2-Chlor-4-nitro-9-phenylacridin, F. 251–252°. — 2-[2'-Nitronaphthyl-1'-amino]-1-benzoylbenzol.

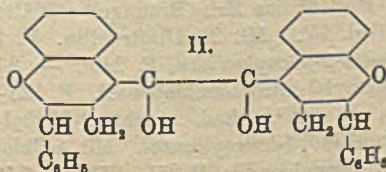
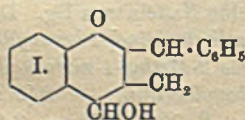
Mit Nitro-2- α -naphthylamin, F. 273°, hellgelbe Nadeln aus Eg. und Xylol. In konz. H_2SO_4 citronengelb l. — 2-[Anthrachinonyl-1'-amino]-1-benzoylbenzol, F. 146°. Mit 1-Aminoanthrachinon bezw. aus o-Aminobenzophenon und 1-Chloranthrachinon. Daraus [Anthrachinon-2,1]-*ms*-phenylacridin (VI.). F. 273—274°. Gelbbraune Krystalle. Violette Küpe, färbt Wolle schwach rotviolett. Sulfonsäure färbt Wolle aus saurem Bade. Mononitroderiv., F. 284—285°. — 2-[2'-Methylanthrachinonyl-1'-amino]-1-benzoylbenzol. Mit 1-Amino-2-methylantrachinon. F. 173°. dunkelrote Krystalle, In konz. H_2SO_4 gelbgrün l., beim Erhitzen rot. — Bis-[2'-benzoylanilino]-1,5-anthrachinon, $C_{18}H_{16}O_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. Mit 1,5-Diaminoanthrachinon; dunkelrote Krystalle, F. 248°. Wl. in konz. H_2SO_4 grün, beim Erhitzen rot, nicht verküppbar. Daraus [Anthrachinon-2,1,6,5]-*di-ms*-phenylacridin (VII.). Schwarzblaue Krystalle. — [1-Nitroanthrachinon-3,2]-*ms*-phenylacridin (VIII.). Mit 1-Nitro-2-aminoanthrachinon. Hellbraunes Pulver, weinrote Küpe, Wolle wird orangegelb angefärbt. — 9-Phenylacridin. Aus o-Aminobenzophenon und C_6H_5J . F. 179—180° (BERNTSEN, LIEBIGS Ann. 192. 19 [1878] gibt 182—183°). — 9-Phenyl-[3,4-benzoacridin] (IX.). F. (noch unscharf) 129°. Aus o-Aminobenzophenon mit α -Bromnaphthalin. Ebenso mit β -Bromnaphthalin: 9-Phenyl-[1,2-benzoacridin], F. 198° (vgl. CLAUS und RICHTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1595 [1884].)

Verss. mit 1-Methyl-3-acetyl-4-chlorbenzol: 2-[2',4'-Dinitroanilino]-5-methyl-1-acetylbenzol, F. 177°. Aus Bzl. orangefarbene Blättchen. Ein Acridin konnte nicht erhalten werden. — 2-[Anthrachinonyl-1'-amino]-3-methyl-1-acetylbenzol. Mit 1-Aminoanthrachinon. F. 209—210° aus Bzl. Keton aus acetyliertem p-Bromtoluol und 1-Aminoanthrachinon schm. bei 212°, Mischprobe beider 195°, also Verschiedenheit. — 2-[4'-Oxyanthrachinonyl-1'-amino]-5-methyl-1-acetylbenzol, F. 237—238°. Mit 1-Amino-4-oxyanthrachinon. Das entsprechende Keton aus acetyliertem p-Bromtoluol, F. 235—236° zeigt sich verschieden bei der Mischprobe, F. 215—216°.

2-[2',4'-Dinitroanilino]-4-methyl-1-acetylbenzol, $C_{18}H_{16}O_2N_2$. Mit 2,4-Dinitranilin aus acetyliertem o- und p-Bromtoluol. Braugelbe Nadeln, F. 236° aus o-Bromtoluol, F. 240° aus p-Bromtoluol. Mischprobe 237°. — Ebenso entsteht aus beiden benzoilierten Bromtoluolen 2-[2',4'-Dinitroanilino]-4-methyl-1-benzoylbenzol, $C_{20}H_{18}O_2N_2$, F. 142—143°. Daraus 3-Methyl-5,7-dinitro-9-phenylacridin, $C_{20}H_{18}O_2N_2$, F. 273°. Hellgelbe Krystalle aus Eg. — 2-[2'-Nitro-4'-methylanilino]-4-methyl-1-benzoylbenzol. Ebenso mit 1-Methyl-3-nitro-4-aminobenzol, F. 133,5°. Daraus 3,7-Dimethyl-5-nitro-3-phenylacridin, Zers. 241°, hellgelbes Pulver aus Eg. — 2-[2',4'-Dinitroanilino]-5-methyl-1-benzoylbenzol. Aus 2,4-Dinitranilin u. benzoiliertem p-Chlorbenzol. Gelbe Nadeln aus Lg., F. 136—137°. Daraus 2-Methyl-5,7-dinitro-9-phenylacridin, F. 285—287°. Red. ergibt 2-Methyl-5,7-diamino-9-phenylacridin, F. 151°. Rotbraune Nadeln. In konz. H_2SO_4 gelb l. mit leuchtend grüner Fluorescenz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2049—58. 8/7. [April]. Frankfurt a. M.)

BEHRLE.

Karl Freudenberg und Ludwig Orthner, Die Reduktion des Flavanons. Vñ. haben das Flavanol (4-Oxyflavan) (I.) durch Red. des Flavanons gewonnen; von den beiden rac. Formen wurde nur eine isoliert. Als Nebenprod. entstand ein Pinakon der Formel (II.). Das Flavanol zeigt mit konz. H_2SO_4 eine starke rotviolette



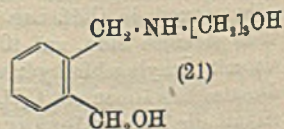
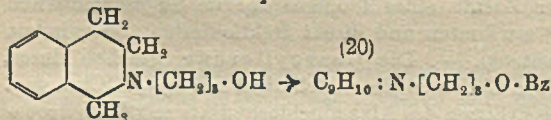
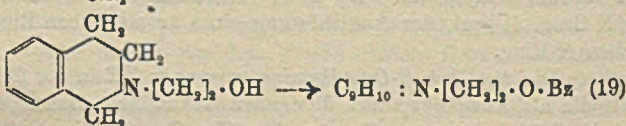
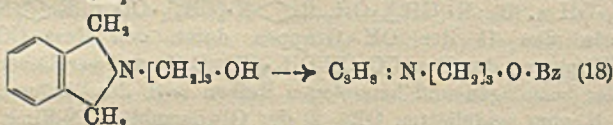
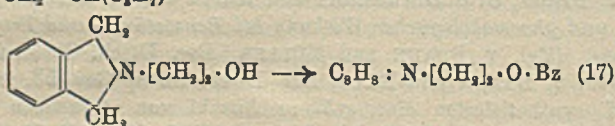
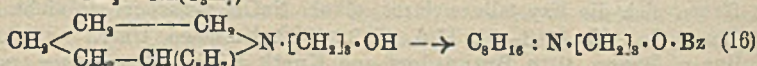
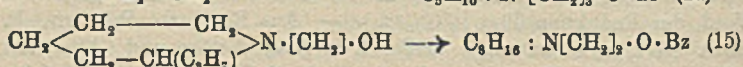
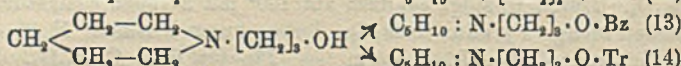
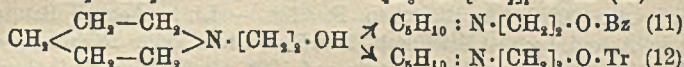
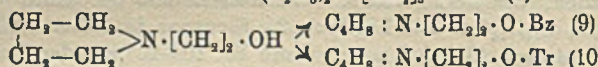
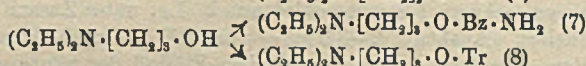
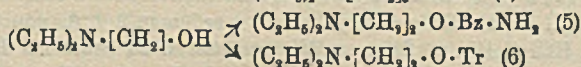
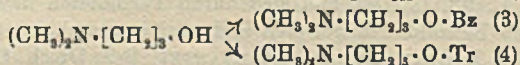
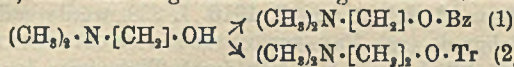
Färbung, die viel lebhafter ist, als die entsprechende, gelbrote Färbung des Catechintetramethyläthers, die allerdings nach einiger Zeit gleichfalls in tiefe Töne übergeht.

Versuche. *o*-Oxyacetophenon. Die Vorschrift von FRIES und PFAFFENDORF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 215 Anm.; C. 1910. I. 838) wurde verbessert. — *o*-Oxychalkon. Das Rohprod. (vgl. FEUERSTEIN und v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 715; C. 98. I. 1189) läßt sich durch Turbinieren in verd. NaHSO_3 -Lsg. vom anhaftenden Benzaldehyd befreien und wird aus verd. A. umkrystallisiert. — Flavanon. (Vgl. v. KOSTANECKI und SZABRANSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2634; C. 1904. II. 540.) 20 g *o*-Oxychalkon werden in 1 l A. von 96% gel., mit 100 ccm konz. HCl (1,19) u. 240 ccm W. versetzt u. 24 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. — Das getrocknete Flavanon wird aus h. Lg. unter Zusatz von Fasertonerde umkrystallisiert. Ausbeute 2–3,5 g. — Aus 100 g Oxychalkon werden 78 g Flavanon erhalten, der Rest verharzt unter dem Einfluß der Säure. — Flavanol, (4-Oxyflavan) (I), $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Die Lsg. von 2 g Flavanon in 100 ccm 80%_{ig} A. wird mit 6 g amalgamiertem Al-Grieß versetzt und bei 10–15° mit der Turbine gerührt (2–3 Stdn.). Aus 30%_{ig} A. Blättchen, F. 119°. — Ll. in Aceton, Bzl., Chlf. und A., mäßig in Ä und Lg. — Mit alkoh. NaOH entsteht keine Färbung. — Acetylverb., $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen auf 100° mit 3 Teilen Essigsäureanhydrid in der gleichen Menge Pyridin. Aus Eg. derbe, kurze Prismen, F. 85–86°. Ll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Pinakon (II), $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_4$. Fällt aus beim Verd. der Reduktionsflüss. (30% A.). — Aus Eg. derbe Prismen, F. gegen 250° (Kor.). Wl. in A. und Lg., mäßig l. in Bzl., Aceton und Chlf. Mit konz. H_2SO_4 färben sich die Krystalle weinrot, alkoh. NaOH verändert sie nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1748–51. 17/6. [29/3.] 1922. München, Univ.) SONN.

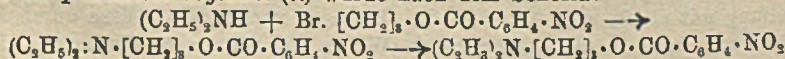
Julius v. Braun, Otto Braunsdorf und Kurth Räth, Beziehungen zwischen Konstitution und pharmakologischer Wirkung bei Benzoesäure- und Tropasäureestern von Alkaminen. (Vgl. v. BRAUN und MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 235; C. 1918. I. 549; v. BRAUN und RÄTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 601; C. 1920. I. 804.) Vff. synthetisierten eine größere Anzahl von Alkaminen der Formel $(\text{R})_2\text{N}\cdot\text{N}\cdot[\text{CH}_2]_n\cdot\text{OH}$ u. $(\text{R})_2\text{N}\cdot\text{N}\cdot[\text{CH}_2]_n\cdot\text{OH}$, $\text{R}\langle\text{N}\cdot[\text{CH}_2]_n\cdot\text{OH}$ u. $\text{R}\langle\text{N}\cdot[\text{CH}_2]_n\cdot\text{OH}$, ersetzten darin den H der OH-Gruppen durch den Rest $\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ resp. $\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$ (p) und den Rest $\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ und verglichen miteinander die Glieder der homologen und heterologen Reihen bzgl. des Einflusses 1) der Entfernung des N vom acidylierten OH, 2) der Gliederzahl im N-Ring, 3) der Substitution im N-Ring, 4) bzgl. der Angliederung eines aromatischen Ringes an einen monocyclischen N-Ring.

Versuche. Die tertiären β -Oxyalkamine gewannen Vff. in der üblichen Weise, indem sie als Ausgangspunkt dienenden sekundären Basen entweder mit Äthylenoxyd in Chlf.-Lsg. unter Zusatz eines Tropfens W. im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stdn. auf 40–60° erwärmten und direkt fraktionierten, oder indem sie mit Äthylenchlorhydrin arbeiteten. — Die Benzoylierung geschah durch direktes Erwärmen mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ in Chlf. oder durch Schütteln mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ u. wss. Alkali, die Tropylierung durch Erhitzen des Alkaminchlorhydrats mit Acetyltropasäurechlorid, Entfernung der Acetylgruppe durch Einw. von k. W. u. Ausfällen des Tropasäureesters mit Alkali. — Der Zugang zur Reihe der γ -Oxyester wurde durch Erwärmen der sekundären Bahn mit γ -Brompropylbenzoesäureester, $\text{Br}\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{O}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$, resp. mit dessen p-Nitroderiv., erschlossen. Die Benzoeester der γ -Oxybasen konnten zum Teil direkt gereinigt und in die zur physiologischen Unters. benötigten Chlorhydrate überführt werden; zum Teil mußte man sie erst durch Verseifung mit alkoh.-wss. Alkali in die Oxybasen verwandeln, diese durch Dest. reinigen und dann in der beschriebenen Weise die Säurereste einführen. Dort,

wo die Chlorhydrate der Stoffe nicht krystallisiert zu erhalten waren, wurden sie durch mehrmaliges Umlösen aus A. + Ä. gereinigt, nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz analysiert und in Lsg. von passender Konz. der pharmakologischen Unters., die dann möglichst bald vorgenommen werden mußte, zugeführt.



Offene Basen. (1.—8.) [Benzoyl- β -oxyäthyl]-dimethylaminchlorhydrat. (1.) F. 148°. Die Tropasäureester (2.) und (4.) sind nicht ohne Zers. flüchtig, und ihre Chlorhydrate krystallisieren auch beim mehrwöchigen Stehen nicht. — Bei den äthylhaltigen Basen (6.) und (8.) erwiesen sich nicht nur die Chlorhydrate, sondern auch die Pt-Salze, Bromhydrate, Pikrate und Jodmethylate als ölig. — Die Synthese der *p*-Aminobenzoylverb. (7.) wurde nach dem Schema:



durchgeführt. — 1 Molekül p-Nitrobenzoesäure- γ -Brompropylester wurde mit 2 Molekülen $(C_2H_5)_2NH$ in 30%ig. Bzl.-Lsg. 5 Stdn. im Rohr auf 100° erwärmt. — Überschüssiges $(C_2H_5)_2NH$ schüttelte man aus der äth. Lsg. mit W. aus. — Die *nitrierte Base* bildet ein bräunliches Öl. — *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{21}O_4N_2Cl$. F. $185-186^\circ$. Ll. in W. und A. — *Pt.-Salz*. Aus W. umkrystallisiert, F. 181° . — *Pikrat*, $C_{30}H_{23}O_{11}N_6$. Aus A. Nadeln, F. 167° . — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{23}O_4N_2J$. F. 161° . — *Homonovocain*. (7.). Durch kurzes Erwärmen mit $SnCl_2$ auf dem Wasserbade. Ölig. — Übertrifft in Bezug auf Anästhesie das Novocain, ist aber giftiger. — *Pikrat*, $C_{30}H_{25}O_6N_5$. Krystallisiert leidlich gut aus A. F. 132° . — *Acetylverb.* ölig. — *Pikrat*, $C_{23}H_{27}O_{10}N_5$. F. $164-165^\circ$. — Monocyclische Basen. (9—16). *N- β -Oxyäthylpyrrolidin*, $C_6H_{13}ON$. Farblose, unangenehm basisch riechende Fl., Kp. $187-189^\circ$. — *Pikrat*. F. 96° . — *Jodmethylat*, $C_7H_{10}ONJ$. Schön krystallisiert. — *Chlorhydrat der Benzoylverb.* (9.), $C_{13}H_{18}O_2NCl$. Sintern um 170° , F. 175° . — *Chlorhydrat der Tropylverb.* (10.), $C_{15}H_{22}O_2NCl$. Wasserhelles Öl. — *N- β -Oxyäthylpiperidin*-*Pikrat*, $C_{18}H_{23}O_8N_4$. Aus A. gelbe, langgestreckte Prismen, F. 100° . — *Jodmethylat*, $C_8H_{18}ONJ$. Farblose, in h. A. ll. Blättchen, F. 238° . — *Chlorhydrat der Benzoylverb.* (11.), $C_{14}H_{20}O_2NCl$. F. $171-172^\circ$. Nicht hygroskopisch. — *Chlorhydrat des Acetylderiv. der Verb.* (12.), $C_{18}H_{20}O_4NCl$. F. 168° . — *Chlorhydrat der Tropaverb.* (12.), $C_{16}H_{21}O_2NCl$. Der Essigsäurerest wird bei Einw. (5—6 Stdn.) des W. bei gelinder Wärme abgesprengt. Ölig. — *N- γ -Oxypropylpiperidin*, $C_8H_{17}ON$. Ziemlich dicke Fl. von stark basischem Geruch. — *Pikrat*, $C_{14}H_{20}O_8N_4$. F. (nach dem Umlösen aus A.) $64-64^\circ$. — *Jodmethylat*, $C_9H_{20}ONJ$. Ll. in A. F. 133° . — *Chlorhydrat der Benzoylverb.* (13.), $C_{15}H_{22}O_2NCl$. F. 185° . — *Verb.* (14.), $C_{17}H_{26}O_2NCl$. Chlorhydrat ölig. — *Oxyäthylconin*, $C_{10}H_{21}ON$. Basisch riechende Fl. Kp.₂₁ 117 bis 118° . — *Jodmethylat* und *Pikrat* sind ölig. — *Chlorhydrat* ist ungemein hygroskopisch; F. ungefähr 150° . — *Chlorhydrat der Benzoylverb.* (15.), $C_{17}H_{25}O_2NCl$. Ölig. — *N- γ -Oxypropylconiinchlorhydrat*, $C_{11}H_{24}ONCl$. Durch Erwärmen (4 Stdn.) von Coniin (2 Moleküle) in Bzl.-Lsg. mit Benzoesäure- γ -Brompropylester (1 Molekül) auf dem Wasserbade. Weißes Pulver, F. $162-163^\circ$. — Die *freie Base* ist dick-ölig. — *Chlorhydrat der Verb.* (16.), $C_{18}H_{23}O_2NCl$. Verfilzter Krystallbrei, F. 181 bis 182° . — Bicyclische Basen. *N- β -Oxyäthylidihydroisindol*, $C_{10}H_{18}ON$. Dickflüssig, von nur schwachem Geruch, Kp.₁₂ $162-164^\circ$. — *Pikrat*, $C_{17}H_{18}O_8N_4$. F. 125° . — *Jodmethylat*, $C_{11}H_{16}ONJ$. Ll. in h. A., F. 130° . — *Chlorhydrat von Verb.* (17.), $C_{17}H_{19}O_2NCl$. F. 197° . — *Chlorhydrat der Verb.* (18.), $C_{18}H_{20}O_2NCl$. Glänzende, schwach gefärbte Blättchen, F. $178-179^\circ$ (Dunkelfärbung.). — Die *freie Verb.* ist dickölig und nicht destillierbar. — *Verb.* $C_{11}H_{17}O_2N$ (21.). Bei der Verseifung mit wss.-alkoh. Alkali. — Lange Prismen, F. $63-64^\circ$. — *Chlorhydrat* ist ölig. — *Pt.-Salz*, $C_{21}H_{20}O_4N_2Cl_2Pt$. Lange, gelbe Nadeln, F. 123° . — *Pikrat*, $C_{17}H_{20}O_9N_4$. Aus A. glänzende, derbe Krystalle, F. 84° . — Die Base, mit p-Nitrobenzoylchlorid und NaOH behandelt, liefert ein *Kondensationsprod.*, im wesentlichen durch Eintritt von 3 Nitrobenzoylresten entstanden, F. $116-118^\circ$. — *N- β -Oxyäthyltetrahydroisochinolin*, $C_{11}H_{15}ON$. Wasserhelle, ziemlich dicke Fl., Kp.₁₁ $164-166^\circ$. — *Jodmethylat*, $C_{12}H_{18}ONJ$. In A. recht wl., glänzende Blättchen, F. 147° . — *Chlorhydrat der Verb.* (19.), $C_{18}H_{20}O_2NCl$. F. $177-178^\circ$. — *N- γ -Oxypropyltetrahydroisochinolin*, $C_{15}H_{17}ON$. Kp.₁₈ 197° . — *Chlorhydrat*. Nicht hygroskopisch, F. $151-152^\circ$. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{20}ONJ$. Läßt sich gut aus A. nm-lösen, F. 132° . — *Chlorhydrat der Benzoylverb.* (20.), $C_{19}H_{22}O_2NCl$. F. 191° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1666—1680. 17/6. [31/3.] 1922. Berlin und Frankfurt a. M., Landw. Hochsch. u. Univ.)

SONN.

David I. Hitchcock, *Das kolloide Verhalten des Edestins*. (Vgl. LOEB, Journ. Gen. Physiol. 4- 351; C. 1922. I. 756.) Das zu den Globulinen gehörige *Edestin* schließt sich in seinen kolloidalen Eigenschaften durchaus den früher studierten

Proteinen Gelatine, Casein und Eialbumin an. Der isoelektrische Punkt des Präparates lag zwischen p_H 5 und 6. (Vgl. RONA u. MICHAELIS, Biochem. Ztschr. 28. 193; C. 1910. II. 1666. MICHAELIS u. MENDELSSOHN, Biochem. Ztschr. 65. 1; C. 1914. II. 649.) Nach elektrophoretischen Unterss. von NORTHROP liegt er zwischen p_H 5,5 und 6. Suspensionen von Edestin in dest. W. zeigten p_H 5. — Zur Best. des Säuren- und Basenbindungsvermögens des Edestins wurden 0,45% ig. Lsgg. desselben verwendet. Die jenseits der Grenzen p_H 5 bis p_H 9 mit HCl, H_2SO_4 , $H_2C_2O_4$ und H_3PO_4 einerseits, mit NaOH und $Ba(OH)_2$ andererseits ausgeführten Titrationsen ergaben, daß das Edestin ein amphoterer Elektrolyt ist, der mit Säuren und Basen in stöchiometrischen Verhältnissen reagiert, und zwar mit den beiden letzten der oben angeführten Säuren in molekularem, nicht in äquivalentem Verhältnis. — Die Potentialdifferenz, die sich zwischen einer Lsg. von Edestinchlorid oder -acetat und einer durch eine Kollodiummembran von ihr getrennten proteinfreien Lsg. derselben Säuren einstellt, wird von der Salzkonz. und $[H^+]$ in der von der DONNANschen Gleichgewichtstheorie vorausgesagten Weise beeinflußt. Der osmotische Druck wurde dabei in derselben Weise verändert wie die Potentialdifferenz. (Journ. Gen. Physiol. 4. 597—615. 20/5. [1/4.] ROCKEFELLER-Inst. f. Medical Research.) OHLE.

Jacques Loeb, *Die Eliminierung der Unterschiede zwischen beobachteten und berechneten P. D. von Proteinlösungen in der Nähe des isoelektrischen Punktes mittels Pufferlösungen.* (Vgl. HITCHCOCK, Journ. Gen. Physiol. 4. 597; vorst. Ref.) Die früher konstatierten Abweichungen der beobachteten Potentialdifferenzen, die sich zwischen einer Gelatinelsg. und einer stark verd. Säure in der Nähe des isoelektrischen Punktes einstellen, von den berechneten Werten wurden auf die Unsicherheit zurückgeführt, mit der die Bestat. der $[H^+]$ des W. innerhalb der Grenzen $p_H = 4,0-7,0$ behaftet sind. Diese Unsicherheit wird ausgeschaltet, wenn man eine Pufferlsg. aus $\frac{M}{100}$ Na-Acetatlg. und n. Essigsäure verwendet. (Journ. Gen. Physiol. 4. 617—19. 20/5. [30/3.] ROCKEFELLER Inst. f. Medical Research.) OHLE.

E. Biochemie.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

W. E. Burge, *Die tödliche Wirkung ultravioletter Strahlen auf lebende Zellen wie Bakterien.* Bei Tötung lebender Zellen durch ultraviolette Strahlen werden die intracellulären Enzyme nicht beeinflußt. Der Zelltod erfolgt durch Gerinnung des Protoplasmas. (Amer. Journ. Physiol. 43. 429—32. 1/6. [4/4.] 1917. Univ. Illinois, Nela Research Lab.) LEWIN.

G. Bremer, *Eine cytologische Untersuchung einiger Arten und Bastardarten des Stammes Saccharum.* Unterss. über Saccharumarten u. deren Kreuzungen. (Archief Suikerind. Nederland. Indie 1922. 1—111. Pasoeroean, Cultuurafdeeling.) GROSZF.

W. Dietrich, *Vergleichende Prüfung von Bacillenenulsionen verschiedener Tuberkulosestämmen.* Aus Verss. des Vfs. geht hervor, daß die Schildkrötentuberkelbacillen von FRIEDMANN u. PIORKOWSKI sich auch bei Auswertung der Bacillensubstanz, ähnlich wie bei Prüfung der aus ihnen hergestellten Tuberkuline, als zur Gruppe der Kaltblütertuberkelbacillen gehörig erweisen. Sie stehen aber innerhalb dieser Gruppe den reinen Saprophyten bedeutend näher als die Blindschleichen- u. Froschtuberkelbacillen. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 381. 24/3. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. für exp. Therapie.) FRANK.

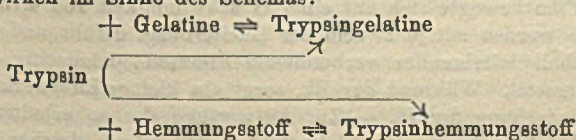
C. Schlossmann, *Über die Darmspirochäten beim Menschen.* In menschlichen Darmentleerungen finden sich fast regelmäßig Spirochäten (70—75%). Die Spirochäten konnten, wenn auch nicht in Reinkultur, so doch in Mischkultur längere

Zeit fortgezüchtet werden. Die Darmspirochäten haben eine recht starke Widerstandsfähigkeit gegen die Säurewrkg. In Mischkulturen erwiesen sie sich für Mäuse, Kaninchen und Meerschweinchen als avirulent. Über ihre Bedeutung im menschlichen Darm herrscht keine Klarheit. Die Spirochäten, als Bewohner des n. menschlichen Darmkanals, können der gewöhnlichen Darmmikroflora zugerechnet sein. Die Darmspirochäten stellen eine Species sui generis dar. (Acta et Comm. A. 2. 28/7. Dorpat, Univ. Sep. v. Vf.)

BOBINSKI.

4. Tierphysiologie.

John H. Northrop (Vers. zum Teil mitgearbeitet von Frank Johnston), *Hängt die Reaktionsgeschwindigkeit der Trypsinverdauung von der Bildung einer Verbindung zwischen Enzym und Substrat ab?* Vf. versucht, durch Verfolgung der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit der reagierenden Eiweißlag. mittels der früher (Journ. Gen. Physiol. 4. 261; C. 1922. I. 766) beschriebenen Methode, andererseits durch Best. der Zunahme des NH_2 -Stickstoffs bei den Abbauprod. einen Einblick in den Reaktionsmechanismus zu erlangen. Als Substrat diente *Gelatine* und *Casein*. Um wirklich vergleichbare Zahlenwerte zu bekommen, muß man folgende Punkte beachten. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt aus 2 verschiedenen Ursachen ab: 1. durch Abnahme der Substratkonz.; 2. durch Abnahme der Fermentkonz. infolge der hemmenden Wrkg. der Verdauungsprod. Ein Vergleich der Zeiten, die zur Erzielung des gleichen prozentualen Eiweißabbaus erforderlich sind, ist daher nicht statthaft, denn die Verminderung der Enzymkonz. ist selbst bei Ansätzen mit gleicher Anfangskonz. desselben nicht die gleiche, infolge der variierenden absol. Menge der Hemmungsstoffe. Ebenso fehlerhaft ist ein Vergleich der Stoffumsätze nach gleichen Zeiten. Daher vergleicht Vf. diejenigen Zeiten, die zur Erzielung eines gleichen, aber sehr kleinen Stoffumsatzes erforderlich sind, da unter diesen Bedingungen die Konzentrationsveränderungen sowohl des Substrates als auch des Enzyms vernachlässigt werden können. — Mittels dieses Verf. erhielt Vf. folgende Ergebnisse. In Ansätzen mit steigender Gelatinekonz. wächst die Reaktionsgeschwindigkeit nicht proportional der Anfangskonz. des Substrates, sondern langsamer und wird schließlich unabhängig von derselben, sobald sie über 3% hinausgeht. Die relative Geschwindigkeit bei verschiedenen Substratkonz. ist unabhängig von der Fermentmenge. — Sie ist ferner unabhängig von der Viscosität der Lsg. — Die prozentuale Verzögerung der Hydrolysegeschwindigkeit durch die Hemmungsstoffe ist unabhängig von der Substratkonz. — Die Verb. zwischen Enzym und Hemmungsstoff ist augenscheinlich weitgehend dissoziiert. — Wenn sich das Substrat ebenfalls mit dem Enzym verbinden würde, so müßte eine Erhöhung der Substratkonz. eine Verschiebung des Gleichgewichtes des Systems Trypsin-Hemmungsstoff bewirken im Sinne des Schemas:



Diese Annahme wurde jedoch durch die Versuchsergebnisse nicht bestätigt. — Bei einer Mischung von Gelatine und Casein ist der Umsatz gleich der Summe der Umsätze, die bei der Hydrolyse von Gelatine und Casein für sich gefunden werden. Dieses Ergebnis steht nicht im Einklang mit der Annahme, daß das Substrat mit dem Enzym eine Verb. eingeht und daß die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Substratkonz. über 3% durch eine Sättigung des Enzyms mit Substrat bedingt ist. — Die Methode, mittels der die obigen Resultate gewonnen worden sind, hat jedoch einen empfindlichen Mangel. Sie besteht in der Best. der Menge

der gebildeten Abbauprodukt. Diese sind aber nicht einheitlich und werden zum Teil selbst wieder vom Trypsin angegriffen. Daher liefert diese Methode gar keinen Maßstab für die Reaktionsgeschwindigkeit des ersten Spaltungsprozesses des Substrates, sondern die Resultate einer unbekanntem Zahl sich überlagernder Rk. Verfolgt man aber den hydrolytischen Vorgang durch direkte Best. des Substrates statt seiner Abbauprodukt, so findet man, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Substratkonz. proportional ist. Die Hydrolyse der Eiweißstoffe durch Trypsin wird also vom Massenwirkungsgesetz beherrscht. (Journ. Gen. Physiol. 4. 487—509. 20/5. [13/3.] ROCKEFELLER-Inst. f. Medical Research.) OHLE.

William B. Amberson, *Kinetische Studien über die Biolumineszenzreaktion bei Cypridina*. I. Als Versuchsmaterial diente der japanische Muschelkrebs *Cypridina hilgendorfi* MÜLLER, der mit einer maximalen Lichtstärke von 14,5—16 Millilamberts eine der stärksten tierischen Lichtquellen darstellt. Die Krebse wurden getrocknet, gepulvert und mit Ae. extrahiert. — Zur Herst. einer Lsg. des Fermentes *Luciferase* wurden 5 g dieses Pulvers mit kaltem W. solange ausgelaugt, bis die Leuchtkraft der Lsg. erloschen ist. Die filtrierten Extrakte sind 3—4 Tage haltbar. Dann werden sie unbrauchbar, da sich die suspendierten Fermentpartikel allmählich absetzen. Durch Zusatz von Chlf. wird dieser Prozeß noch beschleunigt. Zu den Verss. wurden daher stets frisch bereitete Lsgg. verwendet. — Die Lsgg. des reagierenden Eiweißstoffes, des *Luciferins*, wurden gleichfalls nur in frischem Zustand gebraucht. Je 2 g des Pulvers wurden mit je 40 ccm W. einige Sekunden gekocht, um das Ferment vollständig zu zerstören, rasch abgekühlt und nach 5 Minuten die klare Fl. vorsichtig dekantiert. Filtrieren ist unzweckmäßig, da die Fl. zu langsam das Filter passiert und infolgedessen große Verluste an Luciferin entstehen. Da die Lichtentw. nach dem Zusammen gießen dieser Lsgg. sehr schnell abklingt, außerdem die Leuchtkraft verhältnismäßig schwach ist, so ließ sich die Rk. nur mit Hilfe einer photographischen Methode verfolgen, die eigens diesem Zwecke angepaßt ist. Die Rk. wurde in gleichweiten Reagensgläsern vorgenommen, auf die ein Streifen Phosphorbronze aufgeklebt ist. Dieser ist mit einem schmalen, senkrechten Fenster von 6 mm Höhe und 1,5 mm Breite versehen. Stets werden gleichzeitig 2 Aufnahmen gemacht, von denen die eine als Kontrolle dient. Die beiden Reagensgläser werden so montiert, daß das Fenster des einen 10 mm über dem des anderen zu stehen kommt. Eine automatisch ablaufende Schreibtrommel trägt einen Filmstreifen von 250 mm Länge und 35 mm Breite. Diese wird in einer Entfernung von ca. 1 mm vor den Fenstern der Reagensgläser in der Weise aufgestellt, daß die durch die Trommelachsen und die Achsen der Reagensgläser bestimmten Ebenen durch die Mittellinien der Fenster gehen. Der Film ist so eingestellt, daß die beiden Lichtstreifen auf das untere und mittlere Drittel desselben fallen. Der Film bewegte sich mit einer Geschwindigkeit von 4,123 mm/sek. Die beiden Gefäße werden mit je 20 ccm der Luciferinlg. gefüllt und aus zwei durch einen Gummiball miteinander verbundenen Pipetten gleichzeitig mit 1 ccm der Fermentlg. versetzt. Während der Rk. sorgt ein kleines Rührwerk für eine gleichmäßige Durchmischung der Fl. — Zur Auswertung der so erhaltenen Bilder sind photographische Aufnahmen von Lichteffekten von etwa gleicher Größenordnung nötig. Um Fehlerquellen, die durch eine verschiedene spektrale Zus. des dazu verwendeten Lichtes entstehen können, auszuschalten, arbeitete Vf. mit derselben tierischen Lichtquelle. Fehler, die durch eine ungleiche Beschaffenheit der Films bedingt sind, werden dadurch ausgeglichen, daß diese Aufnahmen der Vergleichslichtintensitäten auf dem oberen Drittel derselben Films gemacht werden, die schon die zu untersuchenden Bildstreifen tragen. Zur Herst. dieser Vergleichsbilder dient folgende einfache Apparatur. Zwischen 2 Messingstreifen, etwas breiter als der Film und in Form eines Kreisbogens vom Radius 15 cm, wird der Film eingespannt.

Der auf der Innenseite des Kreisbogens befindliche Messingstreifen hat 15 kreisförmige Durchbohrungen, die, abgesehen von den beiden äußersten, die Lichtfelder enthalten. Im Mittelpunkt des Kreises befindet sich das zur Aufnahme der lichtspendenden Lsg. dienende Reagensglas von 25 mm Durchmesser. Es ist schwarz lackiert bis auf eine schmale Zone in solcher Höhe und Breite, daß der dadurch austretende Lichtring gerade die gegenüberstehenden Fenster trifft. Auf diese Weise werden alle 15 Öffnungen gleichzeitig und mit genau derselben Helligkeit beleuchtet. Ist die Absorption der Lichtfilter bekannt, so läßt sich die Intensität des jeweils durchgelassenen Lichtes leicht in % des ungeschwächten Lichtes an den beiden äußersten Fenstern berechnen.

Die Auswertung der Aufnahmen geschah in einem geeichten *Photometer*, einem sogenannten *optischen Pyrometer*, dessen Konstruktion eingehend beschrieben wird. — Die mit dieser Methode erzielte Genauigkeit wird durch die Beschaffenheit des photographischen Materials begrenzt. Insbesondere ist der Schwärzungsgrad der belichteten und entwickelten Filme nicht konstant, sondern weist beträchtliche Unterschiede auf, die im Durchschnitt 3% betragen. Alle übrigen Fehlerquellen sind von untergeordneter Bedeutung und können vernachlässigt werden. (Journ. Gen. Physiol. 4. 517—34. 20/5. [21/3.] Princeton, Physiolog. Labor. d. Univ. Cleveland [Ohio], Nela Research Lab.)

OHLE.

William R. Amberson, *Kinetische Studien über die Biolumineszenzreaktion bei Cypridina*. II. (I. Vgl. Journ. Gen. Physiol. 4. 517; vorst. Ref.) Vf. betrachtet die Rk. unter der Annahme, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der gleichzeitig ausgestrahlten Lichtintensität proportional sei. Der mathematische Ausdruck für die monomolekulare Rk. würde dann die Form annehmen:

$$I = \frac{dx}{dt} = k(A - X) \text{ oder integriert: } \log I = -kt + \log Ak,$$

worin I = Lichtintensität, A = Anfangskonz. des Luciferins und k die Geschwindigkeitskonstante bedeutet. Diese Funktion wird in der Tat von den gefundenen Zahlenpaaren erfüllt, woraus folgt, daß die lichtentwickelnde Rk. monomolekular verläuft. Nur die in der 1. und 2. Sekunde ausgestrahlten Lichtintensitäten sind bei weitem größer als die nach dieser Gleichung berechneten Werte, was auf die Heterogenität des Systems zurückgeführt wird. Im Augenblick des Zusammenießens der beiden Lsgg. wird die gesamte freie Oberfläche der Fermentpartikel plötzlich vom Luciferin besetzt und dadurch die Rk. mit großer Geschwindigkeit eingeleitet, dann erst stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen den abdiffundierenden Reaktionsprodd. und den die Oberfläche der Fermentpartikel erreichenden unumgesetzten Luciferinteilchen ein, und nun folgt der Reaktionsverlauf der oben abgeleiteten Gesetzmäßigkeit. Gleichzeitig unter völlig gleichen Bedingungen angesetzte Verss. liefern innerhalb der photographischen Fehlergrenzen sehr gut übereinstimmende Resultate. — Die Durchmischung der Fl. mittels eines Rührwerkes beeinflußt weder die Reaktionsgeschwindigkeit noch die Form der Reaktionskurve. — Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Enzymkonz. proportional. — Änderungen der Substratkonz. sind ohne Einfluß auf die Größe von k . Sie bedingen nur eine parallele Verschiebung der Reaktionskurve (gerade Linie) infolge der Änderung des Wertes $\log Ak$. — k hat den Wert 5,59 (berechnet mit natürlichen Logarithmen). — Der Temp.-Koeffizient, berechnet nach der Formel

$$\frac{k_1}{k_2} = Q_{10}, \text{ ist für das Intervall } 15-25^\circ: 4,5, \text{ für das Intervall } 25-35^\circ: 3,0. —$$

Die Tatsache, daß die Rk. sich durch die Formel der monomolekularen Rk. beschreiben läßt, ist so zu deuten, daß der O_2 stets in sehr großem Überschuß vorhanden ist. Gleichzeitig folgt daraus, daß der Reaktionstyp: $2R-S-H + O =$

R-S-S-R + H₂O auszuschließen ist. Vielmehr ist die Rk. mit der Oxydation des *Leukomethylenblaus* in Parallele zu stellen und folgendermaßen zu formulieren: $M-H_2 + O = M + H_2O$. — Die neben der Lichttrk. verlaufende, ohne Licht-entw. spontane Oxydation des Luciferins hat bei Zimmertemp. eine so geringe Geschwindigkeit, daß sie die Haupttrk. nicht stört. Sie scheint gleichfalls der monomolekularen Ordnung anzugehören. Vf. hat von dieser Nebenrk. Gebrauch gemacht, um die Luciferinkonz. unter sonst gleichen Bedingungen zu vermindern. Eine Verd. der ursprünglichen Luciferinlg. mit W. oder inaktivierter Luciferinlg. gab nämlich infolge unkontrollierbarer Ursachen falsche Resultate. (Journ. Gen. Physiol. 4. 535—58. 20/5. [22/3.] Princeton, Physiol. Lab. der Univ. Cleveland [Ohio], Nela Research Lab.)

OHLE.

C. Shearer, *Über die Wärmeerzeugung und Oxydationsprozesse im Echinodermerci während der Befruchtung und der ersten Studien der Entwicklung.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie B 93. 213; C. 1922. I. 1047.) Der O₂-Verbrauch der Eier von *Echinus miliaris* wurde mittels des BARCROFTSchen Differentialmanometers bestimmt, ebenso die CO₂-Abgabe. In 1 Stde. verbrauchte 1 Million unbefruchteter Eier 15,1 cmm O₂ und erzeugte 0,067 g-Cal. Wärme. Befruchtete Eier produzierten 0,3976 Cal. bei einem O₂-Verbrauch von 86,4 cmm. Die Wärmeprod. des befruchteten Eies steigt progressiv bis zur Beendigung der Segmentation. Der calorische Quotient (g-Cal.: O₂-Verbrauch) ist beim unbefruchteten Ei 3,07, beim befruchteten 3,22. (Proc. Royal Soc. London Serie B 93. 410—25. 1/6. [25/3.] Cambridge, Biochem. Lab.)

LEWIN.

R. G. Pearce, *Studien zur Physiologie der Atmung. I. Die Kapazität der Luftwege und der Prozentsatz an Kohlensäure in der Alveolarluft während Ruhe und Arbeit.* Nach den hier beschriebenen Methoden zur Best. des toten Raumes und der CO₂ in der ausgeatmeten Alveolärluft zeigen die Werte bei Ruhe und Arbeit nur geringe Abweichungen. Die HALDANE-PRIESTLEY-Methode liefert für den toten Raum zu hohe Werte. (Amer. Journ. Physiol. 43. 73—86. 1/4. [12/2.] 1917. Cleveland [Ohio], Lakeside Hosp.)

LEWIN.

Johan Hjort, *Beobachtungen über die Verteilung fettlöslicher Vitamine bei marinen Tieren und Pflanzen.* In dieser vorläufigen Mitteilung berichtet Vf. über den sehr wahrscheinlichen Zusammenhang zwischen den Wachstumsschwankungen von Fischen und dem Gehalt der pflanzlichen und tierischen Nahrung an Vitaminen. (Proc. Royal Soc. London Serie B 93. 440—49. 1/6. [27/4.] Cambridge, Biochem. Lab.)

LEWIN.

Theodor Brugsch und Julius Rother, *Die Rolle der Galle im Harnsäurestoffwechsel.* Vf. stellten durch Verss. fest, daß die Galle auch ein Mittel zur Harnsäureausscheidung ist und daß nicht mehr die Harnsäureausscheidung im Urin als alleiniges Maß der gesamten Harnsäureausfuhr anerkannt werden darf. Sie nennen die eine Harnsäuregröße die urotropische, die andere die enterotropische Harnsäure, das wirkliche Maß der Harnsäureausscheidung ist die Summe von urotropischer u. enterotropischer Harnsäure. Die Beziehungen beider zueinander konnten noch nicht festgelegt werden. (Klin. Wchschr. 1. 1495—96. 22/6. Berlin, II. Med. Klin. der Charité.)

FRANK.

Erich Krauss, *Der Stoffwechsel beim Tetanus.* Stickstoffminimum und Kreatinausscheidung waren erhöht. Wenig ausgesprochen war die Steigerung der NH₂- und Harnsäureausscheidung. (Klin. Wchschr. 1. 1354—57. 1/7. München, II. Med. Klin.)

LEWIN.

Shigenobu Kuriyama, *Einfluß der Schilddrüsenfütterung auf den Kohlenhydratstoffwechsel.* Bei Verfütterung von frischer Schilddrüsensubstanz oder dem trockenen Organpräparat zeigten weiße Ratten nach 3—5 Tagen eine Abnahme des

Glykogengehalts der Leber. Nach Fortfall der Thyreoidfütterung wird der Glykogengehalt sehr schnell wieder normal. Wird während der Verfütterung von Schilddrüsensubstanz parenteral Dextrose eingeführt, so nimmt das Leberglykogen nicht zu. Im Blutzuckergehalt zeigt sich beim experimentellen Hyperthyreoidismus keine Veränderung, auch erfolgt keine spontane Glykosurie und die Zuckertoleranz ist n. Die mit Schilddrüsensubstanz gefütterten Tiere reagieren wie n. Tiere auf Epinephrininjektionen mit Hyperglykämie und Glykosurie. In der Nebenniere solcher Tiere findet sich annähernd der n. Adrenalinhalt. (Amer. Journ. Physiol. 43. 481—95. 1/7. [26/4.] 1917. New Haven [Conn.], Yale Univ.) LEWIN.

Alfred Goldsborough Mayer, *Ist der Tod infolge hoher Temperaturen bedingt durch die Anhäufung von Säure im Gewebe?* Lebende Korallen können Temp. bis zu 38,2° aushalten. Der Tod scheint durch Säureanhäufung im Gewebe bedingt zu sein, nicht durch Asphyxie. (Amer. Journ. Physiol. 44. 581—85. 11/1. [19/9.] 1917. Washington, CARNEGIE Institution.) LEWIN.

Hans Martenstein, *Radium und Mesothorium in der dermatologischen Therapie.* Vf. bespricht zunächst ausführlich die verschiedenen radioaktiven Substanzen, ihre physikalische Wrkg., zweckmäßige Dosierung, therapeutische Wrkgg. und die Bestrahlungstechnik. (Klin. Wchschr. I. 1312—15. 24/6. Breslau, Dermatolog. Univ.-Klin.) FRANK.

Konrad Rewiger, *Über den Einfluß kleiner Mengen Methylalkohols auf den Stickstoffwechsel.* Hunde im N-Gleichgewicht zeigen bei Zufuhr von nicht toxischen Dosen von CH₃-OH (bis 0,2 ccm pro Körperkilo) negative Bilanz, auch bei reichlicher Zufuhr von Eiweiß. Ebenso wirkt Amylalkohol. Bei Ratten bewirken auch schon toxische Dosen von CH₃-OH keine Vermehrung der N-Ausfuhr. Der toxischen Wrkg. dieses Alkohols auf die Sinnesnerven entspricht also auch eine Schädigung des Eiweißstoffwechsels. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 28. 368—77. 30/6. [23/3.] Breslau, Pharmakol. Inst.) LEWIN.

A. Bálint und L. Goldschmidt, *Über den Einfluß pathologischer Zustände auf die Zerstörung des Adrenalins.* Vf. stellten ihre Verss. an n. und fiebernden Säuglingen an. Sie fanden, daß eine rasche Zerstörung des Adrenalins durch Oxydation, und zwar nur in Ggw. von Alkali vor sich geht. Es ist denkbar, daß im Fieber u. bei der Überventilation die gesteigerte Oxydation die Ursache der kurzen Wrkg. des Adrenalins ist. Bei acidotischen Säuglingen ziehen Vf. für die verlängerte Zerstörung und Wrkg. des Adrenalins außer den abgestuften oxydativen Prozessen auch die Verminderung der Blutalkalien in Betracht. Die Adrenalinwrkg. wird im Fieber stark verkürzt und herabgesetzt. (Klin. Wchschr. I. 1510—11. 22/7. Berlin, Charité.) FRANK.

L. Michaelis und K. G. Dernby, *Der Einfluß der Alkalität auf die Wirksamkeit der Chininalkaloide.* Ausführliche Darst. von Unterss., über die bereits früher (vgl. MICHAELIS, Klin. Wchschr. I. 321; C. 1922. I. 836) berichtet wurde. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 194—218. 11/5.) BORINSKI.

George W. Corner und Felix H. Hurni, *Über die Unwirksamkeit von Corpus luteum-Präparaten auf den Ovulationszyklus der Ratte.* Intraperitoneale Injektion getrockneter Corpus luteum-Substanz von Säugetieren hemmt bei der Ratte nicht die Ovulation. (Amer. Journ. Physiol. 46. 483—86. 1/7. [16/5.] Univ. of California. Anatom. Lab.) LEWIN.

E. Urbantschitsch, *Über Cycloform in der Ohrenheilkunde.* Empfehlung von Cycloform (Isobutylester der p-Aminobenzoesäure) als Anästheticum bei Ohrerkrankungen. (Wien. med. Wchschr. 72. 1259. 15/7.) BORINSKI.

Emil Hohlwein, *Untersuchungen über die desinfizierende Wirkung des Magnocids, eines neuen, haltbaren Chlorpräparates, und seine Eignung für die Praxis.* Magnocid

„Merck“ ist an der Luft beständig, in W. swl. Trotzdem entfalten die wss. Lsgg. eine starke baktericide Wrkg. Magnocidw. tötet noch bei einem Gehalte von 0,005% Cl Staphylokokken sofort ab. Bei Ggw. von Eiweiß und anderen organischen Substanzen ist die Wrkg. nur wenig schwächer. Es ist völlig unschädlich für Schleimbäute. Die Magnocidaufschwemmung ist in der gebräuchlichen Verdünnung (1‰ig. bis 1‰ig.) ebenfalls unschädlich. (Dtsch. tierärztl. Wehschr. 30. 44—48. 28/1. Darmstadt, Chemische Fabrik E. MERCK.)

BORINSKI.

W. H. Jansen und H. Näher, *Erfahrungen mit der Preglschen Jodlösung in der inneren Medizin*. Die PREGLSche Lsg. war in schweren Fällen von Erysipel wirkungslos. Desgleichen bei chronischer Staphylokokkensepsis. Zweifelhaft waren die Erfolge bei infektiösen Gelenkerkrankungen und Encephalitis lethargica. Bessere Ergebnisse wurden bei gastrischen Krisen bei Tabes dorsalis erzielt. Auf Grund der Zus. des Präparates sind bessere Wrkgg. bei den angeführten Krankheiten auch nicht zu erwarten. (Münch. med. Wehschr. 69. 1004—05. 7/7. München, II. med. Univ.-Klin.)

BORINSKI.

Wilhelm Balban, *Zur Behandlung der Scabies in der Kassenpraxis*. Empfehlung von *Mitigal* „Bayer“. (Wien. med. Wehschr. 72. 1214—15. 8/7. Wien, Ambulatorium des Vf.)

BORINSKI.

Ruete, *Über Staphylo-Yatren*. Staphylo-Yatren (Herst.: Behringwerke) ist ein Präparat, welches die spezifische Wrkg. einer Staphylokokkenvaccine mit der günstigen unspezifischen Reizwrkg. des Yatrens verbindet. Es hat sich zur Behandlung von allen Staphylokokkenerkrankungen der Haut als sehr brauchbar erwiesen. (Münch. med. Wehschr. 69. 1002—03. 7/7. Marburg, Univ.-Hautklin.) Bo.

Viktor Russ, *Über die experimentelle Wirksamkeit des Prophylaktikums „Veto“*. Das Präparat enthält als wirksame Substanz metadijodmercurisalicylorthosulfosaures Zink in 2,5% Lsg. in Glycerin. Im Tiervers. zeigte das Präparat an weißen Mäusen gegenüber Recurrensspirochäten eine deutliche, antiinfektionelle Wrkg., unter gewissen Bedingungen war auch ein postinfektioneller Schutz festzustellen. In vitro besitzt es eine intensiv keimtötende Wrkg. gegenüber Recurrensspirochäten, Typhusbacillen u. Staphylokokken. Eiweißsubstanzen wirken nicht abschwächend. (Wien. med. Wehschr. 72. 1284—94. 29/7. Wien, Hygien. Unters.-Anst. des Volksgesundheitsamts.)

FRANK.

Richard Wasicky, *Über Mutterkornersatzmittel*. Einen vollwertigen Secaleersatz gibt es z. Z. nicht. Am nächsten kommen Hypophysenpräparate dem Mutterkorn in der Wirkungsweise. Vielleicht ist auch *Ustilago Maidis* geeignet, Secale zu ersetzen. Für gewisse Indikationen bewähren sich Aminpräparate (*Tenosin*). Secale selbst ist infolge seiner Eigenschaften nicht zuverlässig genug. Am zweckmäßigsten erscheint eine Kombination von Ergotoxin, Ergotamin, Tyramin und Histamin. (Wien. med. Wehschr. 72. 1233—36. 15/7.)

BORINSKI.

Hans Reinhard-Eichelbaum, *Die Nebenwirkungen des Neosalvarsans und ihre Bekämpfung unter besonderer Berücksichtigung des Suprarenins*. Vf. bekämpft die Nebenerscheinungen nach Neosalvarsan mit Adrenalininjektionen. Er verwendet das Suprarenin. synthetic. der Höchster Farbwerke, $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ ccm der Lsg. 1:1000, welches sich sowohl prophylaktisch als therapeutisch bewährt hat. (Dtsch. med. Wehschr. 48. 804—6. 16/6.)

FRANK.

S. Askanazy, *Joddiuretal gegen stenokardische und asthmatische Zustände*. Empfehlung von Joddiuretaltablettten (KNOLL) als ein meist prompt wirkendes, leicht zu nehmendes Mittel bei Angina pectoris, u. ä. (Münch. med. Wehschr. 69. 967. 30/6.)

BORINSKI.

Karam Samaan, *Ein Beitrag zum Studium von Strophanthus*. Samen von *Strophanthus Preussii* aus Süd-Nigeria wurden grob gepulvert und lieferten bei

PAe.-Extraktion 29% Öl. Die pharmakologische Wirksamkeit dieses Öles wurde am isolierten Froschherzen festgestellt 1. mittels einer wss. Emulsion dieses ungewaschenen Öles, 2. einer Emulsion des mit W. gewaschenen Öles, 3. des Waschwassers selbst. Die Herzdurchströmungsverss. mit dem gewaschenen Öl wie mit dem Waschwasser zeigten, daß 1. in dem Öl eine geringe Menge der im Strophanthussamen vorkommenden pharmakologisch wirksamen Stoffe enthalten ist, 2. das Öl durch Waschen mit W. kaum hiervon zu befreien ist, 3. die Wrkg. der im Öl enthaltenen Stoffe die gleiche wie die der Tinktur von Strophanthus Preussii ist, 4. durch Emulgierung in Gummi-Ringerlsg. (= Ringerlsg. mit 1% Gummi arabicum) diese Emulsion für Herzdurchströmungsverss. unbrauchbar wird. Es folgen Einzelheiten aus Verss. über Blutgefäß- und Herzdurchströmungsverss. (Pharmaceutical Journ. 109. 83—85. 29/7. Manchester, Univ.)

LANGER.

J. W. Schonger, *Über galletreibende Mittel, insbesondere Cholaktol*. Vf. studierte die Wrkg. der meist als „galletreibend“ bezeichneten Mittel, z. B. Emetica, Laxantia, äth. Öle, fette Öle, Salicylsäure, Galle usw. im Tiervers. und in Selbstverss. Das Cholaktol besteht aus Drageés mit 0,025 g Öl. Menth. pip. pro Pastille. Cholaktol ist ein echtes, direkt galletreibendes Mittel, das sich klinisch bewährt haben soll. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 378—79. 24/3. Erlangen, Univ. Pharmakol.-Inst.; Med. Klin.)

FRANK.

Otto Blaß, *Rivanol als granulationshemmendes Mittel*. Vf. beobachtete bei der Behandlung offener Wunden mit Rivanol, daß ein Aufhören der Eitersekretion erfolgte und die Wunde trocken wurde, daß aber keine Granulationsbildung eintrat. Als Nachbehandlung nach Rivanol bewährte sich Chloramin-Heyden. Mit großem Vorteil läßt sich Rivanol dort verwenden, wo es sich darum handelt, Verklebungen u. Verwachsungen zu verhindern. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 803. 16/6. Bielefeld, Städt. Krankenh.)

FRANK.

Balkhausen, *Erfahrungen mit Yatren*. Infektiöse Weichteil- und Knochenwunden wurden durch Yatrenlsg. günstig beeinflußt. Das Präparat wirkt entzündungsfördernd. (Klin. Wchschr. 1. 1360—64. 1/7. Köln-Lindenburg, Chir. Univ.-Klin.)

LEWIN.

Emil Hofmeister, „*Petruschky*“ oder „*Ponndorf*“. Vf. gibt in seiner Arbeit eine Übersicht über die Entstehungsgeschichte der beiden percutanen Einreibungsverfahren gegen Tuberkulose, wägt die Vorzüge beider gegeneinander ab und empfiehlt sie dringend der weitesten Anwendung und Prüfung. (Münch. med. Wchschr. 69. 1047—49. 14/7. Köln.)

FRANK.

E. Moro, *Erläuterungen zum Ektebinverfahren*. Vf. gibt eine ausführliche Anweisung zur praktischen Durchführung der Rk. und empfiehlt, nicht zu kleine Salbemengen zur Einreibung zu verwenden. (Münch. med. Wchschr. 69. 1037—38. 14/7. Heidelberg, Kinderklin.)

FRANK.

Mittenzwey, *Der Einfluß radioaktiver Bäder auf die Wassermannsche Reaktion*. Radiative Bäder sollen nach Vf. einen unverkennbar günstigen Einfluß auf tertiärluetische Prozesse haben. Bäderbehandlungen von 10—30 Tagen haben bei allen Patienten eine zum Teil auffällige Verbesserung des serologischen Befundes gezeigt. (Wien. klin. Wchschr. 35. 657—58. 27/7. Oberschlema i. Erzgebirge.)

FRANK.

E. Rupp, *Über einen Vergiftungsfall mit Oleum Chenopodii*. Organasservate eines an Überdosierung von Oleum Chenopodii verstorbenen halbjährigen Kindes zeigten völlig fäulnisfreien, schwachen eigentümlich würzigen Geruch, frischrote Farbe des ausgetretenen dünnen Blutsaftes und des stark überfüllten Geäders von Magen und Duodenum. Die Verabreichung des Öles als Schüttelmixtur ist denkbar unzumutbar, da beim Tropfenzählen mehr oder minder weitgehende Aufrahmung des Öles eintritt bezw. bei Unachtsamkeit sogar das reine Öl abgetropft wird. (Apoth.-Ztg. 37. 251. 30/6. Breslau.)

MANZ.

F. Kleebblatt, *Über Suprareninvergiftung*. Beschreibung eines durch Einspritzung einer Lsg. von 0,25 Novokain in 25 ccm Suprarenin. syntheticum 1:1000 verursachten Vergiftungsfalles. (Münch. med. Wchschr. 69. 970. 30/6.) BORINSKI.

F. Fabry, *Chlorcalcium bei Cocainvergiftung*. Beschreibung einer schweren Cocainvergiftung, deren Folgen durch intravenöse Einspritzung von CaCl_2 beseitigt wurden. (Münch. med. Wchschr. 69. 969—70. 30/6. Heidelberg, Univ.-Klin. für Ohren-, Nasen- und Kehlkopfkrankh.) BORINSKI.

Pankraz Heilmann, *Saccharinvergiftung*. Nach Einnahme von 14 g l. Saccharin, entsprechend 3,5 g raffiniertem Saccharin, traten bei einem 9 jährigen Jungen deliriumähnliche Zustände und eine Urticaria auf. Die Erscheinungen gingen bald zurück. (Münch. med. Wchschr. 69. 968—69. 30/6. Bamberg, allgem. Krankenhaus.) BORINSKI.

B. Lipschütz, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis des experimentellen Teercarcinoms der Maus*. Das experimentell erzeugte Teercarcinom der Maus ist auf eine *chronische Toxikose* zurückzuführen, bei der sich verschiedene Giftwrgg. an zahlreichen Angriffspunkten der Gewebe des Mäuseorganismus nachweisen lassen. (Wien. klin. Wchschr. 35. 598—600. 6/7. Wien, Serotherapeutisches Inst.) BORINSKI.

Herwart Fischer, *Über Fluornatriumvergiftung*. Zusammenstellung der bisher bekannt gewordenen tödlichen Vergiftungen mit Flußsäureverbb. Aus den klinischen Beobachtungen geht hervor, daß F bei stomachaler Einverleibung in erster Linie die Erscheinungen eines akuten Magen-Darmkatarrhs verursacht, dann die einer Nephritis. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin 1. 401—10. Juli. Breslau, Gerichtsärztl. Inst. der Univ.) BORINSKI.

J. Kenneweg, *Über das Verhalten der Nieren bei Leuchtgasvergiftung*. Die akute CO Vergiftung verursacht beim Menschen entweder durch toxische Schädigung oder durch Ernährungsstörung infolge O-Mangels eine Reizung oder Schädigung der Glomerulus- und der Hauptstückepithelien der Nieren im Sinne einer trüben Schwellung. Eine tiefergreifende Schädigung im Sinne einer tropfigen Entmischung, fettigen Degeneration oder Nekrose konnte nie beobachtet werden. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin 1. 423—39. Juli. Hamburg, Hafenkrankenhaus.) BORINSKI.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

H. E. Roaf, *Die Acidität des Muskels bei Dauerkontraktion*. Mittels reiner MnO_2 -elektrode wies Vf. nach, daß mit zunehmender Spannung die Acidität des Muskels ansteigt, mit eintretender Erschlaffung abnimmt. Bei Tetanus bleibt die Acidität hoch. (Proc. Royal Soc. London Serie B 93. 406—10. 1/6. [11/3.] London Hosp., Med. College.) LEWIN.

W. Dietrich, *Resorption von Tetanusgift durch den Darm*. Bei mit Galle vorbehandelten Tieren entsteht auf orale Einverleibung von abgetöteten Bakterienaufschwemmungen Immunität gegen Ruhr, Typhus resp. Paratyphus. Es handelt sich nach Vf. hier nicht, wie BESREDKA meint, um eine *Gewebsimmunität*, sondern um echte humorale *Immunität*. Die Galle begünstigt die Resorption der Antigene vom Darm her. Von dem mit Galle vorbehandelten Darm werden erhebliche Mengen Tetanusgift aufgenommen, während beim n. Darm die Giftresorption ausbleibt. Die Galle befördert somit die Resorption großer Moleküle. (Klin. Wchschr. 1. 1160—61. 3. 6. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELMS-Inst. für experim. Therap.) LE.

A. v. Wassermann und **M. Ficker**, *Über die Rolle von Aktivatoren bei der Bildung von giftigen Spaltprodukten im Darminhalt auf Grund von Versuchen gemeinsam mit Kojima*. Durch Aktivatoren wie kolloidalen S und Phenanthren-Chinon wird die Giftigkeit von Kulturen des Fraenkelbacillus um 30—40% erhöht.

Es besteht hier eine Analogie zum d'HERELLEschen Phänomen. Setzt man zu einer neuen Fränkelkultur 0,2—0,5 ccm des aktivierten bakterienfreien Filtrats, so erfolgt wieder eine vermehrte B. des akut wirkenden Giftes. Die giftige Substanz ist dialysabel. Die Wrk. der Aktivatoren ist bei allen Gärungserregern, auch bei Colibacillen nachzuweisen. (Klin. Wchschr. 1. 1159—60. 3/6. Berlin-Dablem, Kaiser WILHELM-Institut für experim. Therap.) LEWIN.

G. E. Burget, *Versuche zur experimentellen Erzeugung einer Schilddrüsenhyperplasie*. Dieser Zustand wird bei Ratten durch eiweißreiches Futter erzielt. Aber unter unhygienischen Verhältnissen entsteht die Hyperplasie schon bei einer Normalkost von Brot und Milch. Bei jungen Ratten kommt es unter proteinreicher Nahrung nicht zur Hyperplasie. Die Fäces von Kropfträgern bewirken nach oraler Einverleibung bei Hunden keine Schilddrüsenhyperplasie. (Amer. Journ. Physiol. 44. 492—503. 11/1. [23/8.] 1917. Univ. of Chicago, Hull Physiol. Lab.) LEWIN.

Margarete Agnes Busse, *Innere sekretorische Erkrankungen, namentlich der Schilddrüse, in ihrem Einfluß auf die Blutgerinnung*. Bei Störungen der inneren Sekretion (Myxoedem, Eunuchoidismus, Dystrophia adiposo-genitalis) fand Vf. Abnahme des Fibrinogens. Ein Zusammenhang mit dem Ablauf der Blutgerinnung war nicht nachzuweisen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 28. 423—45. 30/6. [9/3.] Berlin. III. Med. Klin.) LEWIN.

A. Ozorio de Almeida, *Untersuchungen über den Energieumsatz in lebendem tierischen Gewebe. II. Studie über die Leber*. (Vgl. Journ. physiol. et path. gén. 18. 958; C. 1921. I. 505.) Die nach Vf. ungenaue Methode von BATTELLI und STERN zur Best. des Gasumsatzes in Gewebsemulsion wurde durch ein neues Verf. ersetzt, das gleichzeitig zur Gasanalyse des Blutes diente. Als Mittelwerte fand Vf. für CO_2 , 372,3, für O_2 , 801,7, für $\text{CO}_2 : \text{O}_2$, 0,46 und eine Wärmeproduktion von 2803,6. Diese Zahlen können zum großen Teil auf die Umwandlung von Fett in Glykogen bezogen werden. Das Lebergewebe hat in vitro einen der diabetischen Leber entsprechenden Energieumsatz. Mittels der respiratorischen Calorimetrie läßt sich die von der Leber produzierte Wärme nicht bestimmen. (Amer. Journ. Physiol. 42. 359—72. 1/2. 1917. [13/11. 1916.] Rio de Janeiro, School of Med.) LE.

E. Geiger und O. Loewi, *Versuche über die Glucosepermeabilität der Leber*. Bei Durchströmung der isolierten Froschleber mit adrenalinhaltiger Ringerlösung wird die dabei erfolgende Ausschüttung von Glucose durch die Ggw. von Ca gehemmt, wahrscheinlich infolge einer durch letzteres bewirkten Permeabilitätsveränderung. Vf. nehmen an, daß beim Diabetes in ähnlicher Weise der Glucoseeintritt gehemmt wird. Zusatz von Seife in einer Konz. von $\frac{1}{50000}$ zur glucosehaltigen Spülungsflüssigkeit hemmt die Aufnahme von Glucose in der Leber von Winterfröschen. Aus n. Serum wurde Glucose aufgenommen, nicht aber aus dem Serum von Diabetikern. Vf. nehmen an, daß das Diabetikerblut eine die Glucoseaufnahme hemmende Substanz enthält. (Klin. Wchschr. 1. 1210. 10/6. Graz, Pharmakol. Inst.) LEWIN.

Rinnosuke Shoji, *Über die Wirkung des osmotischen Drucks auf die Erregbarkeit des Nerven*. Für die Geschwindigkeit der Erregung und die Erregbarkeit des Nerven gibt es einen optimalen osmotischen Druck bei $\Delta = -0,4^\circ$, entsprechend einer 0,7%ig. NaCl-Lsg. Bei Werten unter oder über diesem physiologischen osmotischen Druck nimmt die Erregbarkeit des Nerven ab. (Amer. Journ. Physiol. 47. 512—33. 1/1. 1919. [26/10. 1918.] Kyoto, Imperial Univ. Physiol. Inst.) LEWIN.

S. Ohma, *Einteilung der aromatischen Gerüche in Unterklassen*. Die Einteilung der Gerüche, die von verschiedenen Forschern nach chemischen, physikalischen u. physiologischen Gesichtspunkten vorgenommen worden sind, werden besprochen. Die von KOMURO (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 6. 28;

C. 1921. III. 1255) untersuchten Ermüdungserscheinungen sind vom Vf. unter Benutzung des App. von ZWARDEMAKER (vgl. *Perfumery Essent. Oil Record* 12. 243; C. 1921. II. 813) angewandt worden, um die Einteilung der Gerüche nach LINNÉ-ZWARDEMAKER weiter zu verfolgen. Mit 6 Vertretern der von ZWARDEMAKER „aromatisch“ genannten Geruchsklassen wurden zunächst die geringsten wahrnehmbaren Mengen in einem bestimmten Luftvolumen (in einer Kammer von $40 \times 40 \times 40$ cm verdunstet) ermittelt (Zahlenwerte vgl. unten). Dieses Minimum wird als *Geruchsintensitätseinheit* betrachtet und als *Olfactie* bezeichnet. Dann wurden die Mengen bestimmt, die eine vollständige Ermüdung des Geruchsvermögens des Vfs. hervorriefen. Bei beiden Unterss. ergeben sich die in der Tabelle angegebenen Resultate. Die Zeit, die zur Herbeiführung der Ermüdung notwendig ist, ist sehr verschieden, sie steigt von 2–3 Min. für Campher, Eugenol u. Safrol, auf 4–5 Min. für Eugenol und Benzaldehyd bezw. 7–8 Min. für Citral.

Substanz	Geringste in 1 ccm Luft wahrnehmbare Menge in n. Zustande	Ermüdungsversuche	
		Menge pro ccm	Anzahl der Olfactionen
<i>Campher</i>	$0,6 \times 10^{-10}$	$2,6 \times 10^{-8}$	400
<i>Eucalyptol</i>	$1,9 \times 10^{-10}$	$7,5 \times 10^{-8}$	400
<i>Benzaldehyd</i>	$4,4 \times 10^{-10}$	$8,7 \times 10^{-8}$	200
<i>Eugenol</i>	$2,3 \times 10^{-10}$	$7,5 \times 10^{-8}$	320
<i>Citral</i>	$1,3 \times 10^{-10}$	$5,0 \times 10^{-8}$	380
<i>Safrol</i>	$1,25 \times 10^{-10}$	$5,5 \times 10^{-8}$	440

Nach vollständiger Ermüdung durch die eine der Substanzen wurden dann für jede von ihnen die geringste wahrnehmbare Menge ermittelt. Die Resultate werden in zahlreichen Tabellen und Kurven angegeben u. besprochen. Bezüglich dieser Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Vf. zieht aus seinen Verss. das Resultat, daß die Klasse der „aromatischen“ Gerüche nach LINNÉ-ZWARDEMAKER in drei Unterklassen: Bittermandelgeruch, Campher- und Würzgeruch (Campher, Eucalyptol, Eugenol, Safrol) und Citralgeruch zerlegt werden müssen. In einem Anhang vergleicht Vf. die physiologische Einteilung der Gerüche noch mit den auf dem Mol.-Gew., der Anzahl der Atome oder Atomgruppen, dem Diamagnetismus (vgl. ZWARDEMAKER und HOGEWIND, *Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux* 4. 224; C. 1920. IV. 507) u. dem Brechungsindex begründeten Einteilungsverfahren. (*Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux* 6. 567–90. 15/7. Utrecht, Physiol. Lab. der Univ.) HESSE.

Montrose T. Burrows, *Über den für die Tätigkeit des Gewebes notwendigen Sauerstoffdruck*. In einer reinen O_2 -Atmosphäre wachsen *Gewebskulturen* nicht besser als bei einem O_2 -Partialdruck von 9–10%, auch noch bei 45,6 mm HgO_2 -Partialdruck zeigt das Gewebe Wachstum. Das Minimum der für Gewebe notwendigen O_2 -Menge entspricht etwa der O_2 -Spannung des Venenblutes der Säuger. (*Amer. Journ. Physiol.* 43. 13–21. 1/4. [9/1.] 1917. Baltimore [Maryland], JOHNS HOPKINS Univ.) LEWIN.

Edgar Alden Bedford, *Der Epinephringehalt des Blutes bei niedrigem Blutdruck und Shock*. Bei Verss. an Hunden fand Vf. bei gesenktem Blutdruck und bei Shock erhöhte Mengen von Epinephrin im Blut. Es handelt sich hier um wirkliche Funktionssteigerung der *Nebenniere*. (*Amer. Journ. Physiol.* 43. 235–57. 1/5. [5/3.] 1917. New York, Bellevue Hosp. Med. College.) LEWIN.

Kg. von Oettingen, *Untersuchungen über biologische Unterschiede im Verhalten des Blutes*. (Vgl. SACHS und VON OETTINGEN, *Münch. med. Wchschr.* 68. 351; C. 1921. III. 68.) Parallel mit der beschleunigten Senkungsgeschwindigkeit der Erythrocyten

läuft eine leichtere Koagulierbarkeit des Plasmas, als Ausdruck erhöhter Labilität der Eiweißkörper des *Blutplasmas*. Setzt man zu 0,5 ccm Citratplasma 0,2 ccm 1–0,1%ig. *Daboiagiftlg.*, so bleibt Neugeborenenplasma ungeronnen, Schwangerenplasma gerinnt. Man kann auf diese Weise zwischen Schwangeren-, Normal- und Neugeborenenplasma wie mit Fällungsreaktionen differenzieren. Einen ähnlichen Parallelismus kann man, nach Vf., für zahlreiche Rkk. des Blutes nachweisen, was wohl mit der physikochemischen Beschaffenheit des Blutes zusammenhängt. (Klin. Wchschr. 1. 1161–62. 3/6. Heidelberg, Inst. für experim. Krebsforschung.) LEWIN.

Dettweiler, *Über Ziegenmilchanämie*. Die von STÖLTZNER (Münch. med. Wchschr. 69. 4; C. 1922. I. 712) beobachtete Ziegenmilchanämie ist wahrscheinlich auf falsche Behandlung und Fütterung der Ziegen zurückzuführen. (Münch. med. Wchschr. 69. 1013. 7/7.) BOBINSKI.

Arnold R. Rich, *Über die Eigenschaften von Metathrombin*. Es handelt sich im Metathrombin um eine Thrombin-Antithrombinverb., deren Zustandekommen nicht von der Wrkg. der thromboplastischen Substanz, von der Ca-Aktivierung des Prothrombin oder der Fibrinb. abhängt. In Lsgg., die Antithrombin und Thrombin enthalten, wird Metathrombin leicht gebildet. Vf. nimmt an, daß Metathrombin ständig im Blute gebildet wird, um das Blut gegen die gerinnungserzeugende Wrkg. von Thrombin zu schützen. Nach Injektionen von Kephalin steigt in dem ausschließlich durch Kopf und Thorax zirkulierenden Blute der Antithrombingehalt, woraus hervorgeht, daß die Baucheingeweide nicht die einzige Bildungsstätte des Antithrombins sind. (Amer. Journ. Physiol. 43. 549–69. 1/7. [11/5.] 1917. JOHNS HOPKINS Univ. Physiol. Lab.) LEWIN.

Arnold R. Rich, *Veränderungen im Gerinnungsvermögen von Oxalatplasma beim Stehenlassen*. Bei längerem Stehen nimmt das Gerinnungsvermögen infolge der Wrkg. von Bakterien auf Prothrombin und Fibrinogen ab. Steriles Plasma zeigt die Erscheinung nicht. (Amer. Journ. Physiol. 43. 571–76. 1/7. [11/5.] 1917. JOHNS HOPKINS Univ. Physiol. Lab.) LEWIN.

D. T. Harris, *Aktive Hyperämie*. Die erhöhte Blutzufuhr nach Muskelbewegung wird ausschließlich durch die Wrkg. metaboler Substanzen zustande gebracht, und zwar im wesentlichen durch die Zunahme von CO₂ und *Milchsäure*. Trotz des Anstiegs der letzteren bleibt die Alkalireserve im Plasma hoch. Dies erklärt Vf. aus der Tatsache, daß die Erythrocyten für Milchsäure permeabel sind. (Proc. Royal Soc. London, Serie B 93. 384–405. 1/6. [20/1.] London, Inst. of Physiol.) LEWIN.

Arthur Heinrich Hofmann, *Untersuchung über den Gefrierpunkt des Blutes beim Magen- und Duodenalgeschwür sowie beim Magenkarzinom*. Vf. unterscheidet mit Beziehung des n. Wertes des Blutgefrierpunktes zum Nullpunkt des dest. W. zwischen Normalwerten, Nahwerten und Fernwerten, je nachdem der Gefrierpunkt des Blutes dem Nullpunkt nahe, normalweit oder ferner ab liegt. Beim Ulcus callosum des Magens und beim Magenkarzinom mehr als 50% Nahwerte, es besteht also eine Hydrämie, eine Differentialdiagnose ist auf diesem Wege nicht möglich. Das durchbrochene Magen- und Zwölffingerdarmgeschwür hat z. T. auffallende Fernwerte. Ausgeheilte Fälle ergaben bei Nachuntersuchungen n. Werte, nicht geheilte Fälle anormale Werte. Bei Magen- und Darmgeschwürkranken scheint eine Labilität des Blutgefrierpunktes zu bestehen. (Münch. med. Wchschr. 69. 1042–44. 14/7. Offenburg, Städt. Krankenh.) FRANK.

Wilh. Löhr, *Weitere Ergebnisse bei Anwendung der Blutkörperchensenkungsprobe in der Diagnostik chirurgischer Erkrankungen*. Vf. legt an Hand zahlreicher Fälle die Gesetzmäßigkeit der Abhängigkeit der Blutkörperchensenkung von der Größe des entzündeten Bezirkes bzw. des Tumorzerfalls dar. Die Blutkörperchensenkungsprobe ist auch in der Chirurgie als diagnostisches Hilfsmittel brauchbar. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 388–89. 24/3. Kiel, Univ.) FRANK.

Ardrey W. Downs und Nathan B. Eddy, *Über den Einfluß des Sekretins auf die Zahl der Erythrocyten im zirkulierenden Blut*. Subcutane Injektionen selbst kleiner Dosen von Sekretin bewirken eine bedeutende Zunahme der Erythrocyten. Am wirksamsten ist 1 ccm Sekretin pro kg Körpergewicht. Die Zunahme erfolgt rasch und geht schnell vorüber. (Amer. Journ. Physiol. 43. 415—28. 1/6. [2/4.] 1917. Montreal, Canada. MC. GILL Univ.) LEWIN.

Walter W. Palmer, Dana W. Atchley und Robert F. Loeb, *Studien über die Regulierung des osmotischen Druckes. II. Der Einfluß steigender Albuminkonzentrationen auf die Leitfähigkeit einer Chlornatriumlösung*. (I. vgl. Journ. Gen. Physiol. 3. 801; C. 1921. III. 986.) Wie Gelatine beeinflußt *Eialbumin* die Leitfähigkeit einer 0,6%ig. NaCl-Lsg. in 2 Richtungen. 1. bei einer $[H^+]$ von $p_H =$ ca. 3,0 nimmt die Leitfähigkeit mit wachsender Albuminkonz. zu. — 2. In der Nähe des isoelektrischen Punktes des *Albumins* ($p_H = 5,0$) und bei der $[H^+]$ des *Blutes* ($p_H = 7,3$) fällt die Leitfähigkeit der NaCl-Lsg. mit steigender Albuminkonz. (Journ. Gen. Physiol. 4. 585—89. 20/5. [23/3.] New York, Columbia Univ. New York, Presbyterian Hospital.) OHLE.

Robert F. Loeb, Dana W. Atchley und Walter W. Palmer (mit **Ethel M. Benedict**), *Über die Gleichgewichtsbedingungen zwischen Blutserum und den serösen Flüssigkeiten der Körperhöhlen*. (Vgl. PALMER, ATCHLEY u. R. F. LOEB, Journ. Gen. Physiol. 4. 585; vorst. Ref.) Vff. studieren einige physikochemische Eigenschaften von *Blutseren* u. *Ödemfl.*, die gleichzeitig demselben Patienten entnommen worden sind. Die Unters. erstreckte sich auf folgende Fälle: Herzschwäche und Nephritis mit Ascites, Hydrothorax und subcutanen Ödemen; Lebercirrhose mit Ascites und tuberkulöse Brustfellentzündung. Diese vergleichenden Studien ließen keinen prinzipiellen Unterschied zwischen dem Verh. der sogen. Transsudate und Exsudate erkennen. — Die *Ödemfl.* enthält mehr Cl^- und weniger K^+ als das Blutserum, während Na^+ , HCO_3^- , Ca^{++} , Harnstoff, Glucose und Nichtprotein-N in beiden Fl. in nahezu gleichen Konz. vorhanden sind. F. ist in beiden Fällen der gleiche, während die spezifische Leitfähigkeit der *Ödemfl.* stets größer ist als die des entsprechenden Serums. — Dialysiert man die *Ödemfl.* gegen das entsprechende Serum in einem Kollodiumsäckchen, das mit einem Manometer versehen ist, so bleibt jede Druckveränderung aus und ein Ausgleich der Konzentrationsunterschiede findet nicht statt. Dieses Verh. ist augenscheinlich auf die verschiedene Eiweißkonz. der beiden Lsgg. zurückzuführen und dürfte als ein einfaches Membrangleichgewicht zu deuten sein. (Journ. Gen. Physiol. 4. 591—95. 20/5. [6/4.] Columbia Univ. New York, Presbyterian Hospital.) OHLE.

Selman A. Waksman, *Studien über die thromboplastische Wirkung von Kephalin*. Die HOWELLSche Methode wurde dahin modifiziert, daß das Serum durch eine Standardlg. von $Ca(OH)_2$ ersetzt wurde, da das Serum in der Plasma-Serum-Kephalinmischung nur zur Neutralisierung des Überschusses antikoagulierender Substanz dient. Es gibt für die gerinnungsfördernde Wrkg. des Kephalins eine optimale Konz. zwischen 0,25—0,3%. Im Vakuum aufbewahrtes Kephalin zeigt stärkere thromboplastische Wrkg. als in gewöhnlicher Weise aufbewahrtes Kephalin. Die Wrkg. dieses Präparates ist unabhängig von seiner Herkunft. Bei Lsg. des Kephalins in W. wird die thromboplastische Wrkg. ein wenig abgeschwächt. Eine mit Kephalin imprägnierte Gaze beschleunigt gleichfalls die Gerinnung. (Amer. Journ. Physiol. 46. 375—95. 1/7. [24/4.] 1918. Berkeley, Cal., CUTTEB, Biol. Lab.) LEWIN.

Jay Mc Lean, *Die Beziehungen zwischen der thromboplastischen Wirkung des Kephalin und seinem Sättigungsgrade*. Die thromboplastische Wrkg. von Kephalin steht in umgekehrtem Verhältnis zu seinem Sättigungsgrade. Die Beschleunigung

der Blutgerinnung durch Kephalin erfolgt am schnellsten bald nach seiner Isolierung aus dem Gewebe. Wird es über einen gewissen Grad hinaus durch Red. oder Oxydation gesätt., so verliert es vollständig seine thromboplastische Wrkg. Es reagiert dann sauer und hemmt die Gerinnung, verliert auch allmählich seine Lösbarkeit in Ä oder Chlf. (Amer. Journ. Physiol. 43. 586—96. 1/7. [25/5.] 1917. Univ. Pennsylvania, JOHN HERR MUSSEY Departm. of Research Med.) LEWIN.

A. Ascoli, *Welcher Anteil gebührt Carlo Moreschi an der Komplementablenkungsreaktion?* Die Verdienste MORESCHIS um die Entw. der Komplementablenkungsreaktion sind bisher nicht genügend gewürdigt worden. Auf die grundlegenden Arbeiten des Forschers wird hingewiesen. (Wien. klin. Wchschr. 35. 605—06. 6/7. Modena.) BORINSKI.

Carl A. Dragstedt, Lester R. Dragstedt und C. S. Chase, *Über die antigene Eigenschaft der Flüssigkeit in geschlossenen Darmschlingen.* Nach wiederholter intravenöser Injektion solcher Fl. entstehen bei Kaninchen keine spezifischen Antikörper. Die in den Fl. enthaltenen toxischen Substanzen sind wahrscheinlich nicht von Protein-Charakter. (Amer. Journ. Physiol. 46. 366—74. 1/7. [24/4.] 1918. Iowa, Departm. of Pharm.) LEWIN.

Lydia Rabinowitsch-Kempner, *Zur Serodiagnostik der Tuberkulose mit dem Extrakt Besredka.* Die von Vf. angestellten Verss. mit von BESREDKA zur Verfügung gestelltem Antigen (Extrakt von auf Eiernährböden gezüchteten Tuberkelbacillen) ergaben, daß die Komplementfixation hiermit eine sichere und spezifische Methode darstellt. Positive Rk. gestattet mit ganz geringen Ausnahmen „Schluß“ auf einen akt. tuberkulösen Herd. Negative Rk. schließt ausgeheilten oder latenten Herd nicht aus. (Dtseh. med. Wchschr. 48. 379—81. 24/3. Berlin, Krankenhaus Moabit.) FRANK.

Gustav Blunok, *Untersuchungen über Abwehrfermente.* Bei dem Abbaunachweis durch gefärbte Substrate ist es erforderlich, daß durch den Farbstoff weder Fermente noch Gewebe geschädigt werden und daß nur dann Farbstoff in Freiheit gesetzt wird, wenn Abbau eintritt (Serumechtheit). Einen diesen Ansprüchen genügenden Farbstoff hat Vf. in dem *m-Chromviolett B* gefunden. Die Färbung wird damit folgendermaßen ausgeführt; Das entblutete Organ wird mit der 25fachen Menge dest. W. übergossen. Etwa 3% Metachromviolett (vom Gewicht des Organs) wird unter Kochen in wenig W. und Zusatz von 1% NH₃ gel., dem Organ zugesetzt und darauf die ebenfalls h. gel. Metachrombeize (doppelt so viel als Farbstoff) zugesetzt; jetzt wird langsam erwärmt, so daß der Ansatz in ca. 1 Stde. zum Kochen kommt. Unter Ersatz des verdunsteten W. wird dann nach 2 Stdn. unter schwachem Kochen gefärbt. Die Farblsg. wird nun durch ein steriles Sieb abgesehen, mehrmals steriles W. aufgefüllt zum Auswaschen des Chromates, und das gefärbte Substrat nun entweder in sterilem W. unter Toluol aufbewahrt oder bei 40° im Vakuum getrocknet und trocken sterilisiert. Sollte nach dem Färben Infektion erfolgt sein, so wird das Präparat nochmals mit Metachrombeize gekocht unter Zusatz von wenig Farbstoff. Auskochen mit W. entzieht immer etwas Farbstoff; dabei leidet die Serumechtheit. Einwandfreie Ergebnisse werden nur bei völlig sterilem Arbeiten erhalten. Die ABDERHALDENSchen Abwehrfermente sind mit den autolytischen Fermenten identisch. Damit ist bewiesen, daß diese Fermente spezifisch sind. Auch die Pflanze besitzt Abwehrfermente, z. B. gegen Knöllchenbakterienseiweiß. (Münch. med. Wchschr. 69. 1005—07. 7/7. Eberswalde.) Bo.

B. O. Pribam, *Zur Theorie der parenteralen Proteintherapie (über anaphylaktische Herdreaktion.)* Vf. beobachtete bei einem Patienten, der mit 8 Injektionen von Noroprotein-Grenzach (Pflanzenseiweißpräparat) behandelt worden war, bei einer Wiederholung der Injektionen nach 2 Monaten einen anaphylaktischen Shock. Er

deutet diese Erscheinung so, daß es bei der Reinjektion nach einer gewissen Pause doch zu einer intensiveren Wrkg. am Krankheitsherde kommt als das erste Mal, daß also nach Vorbehandlung der Krankheitsherd für weitere Injektionen sensibilisiert wird, eine regelmäßige Erscheinung, deren schockartige Extreme bisweilen unter noch nicht ganz geklärten Bedingungen beobachtet werden können. Dies hängt vielleicht mit dem phasenartigen Wechsel der Empfindlichkeit zusammen. Diese Beobachtung kann späterhin vielleicht dahin ausgebaut werden, daß systematisch bei jeder Behandlung eine Verstärkung der Herdwrkg. angestrebt wird. (Münch. med. Wchschr. 69. 1041—42. 14/7. Berlin, Chirurg. Univ.-Klin.) FRANK.

H. Kämmerer und **Karl Miller**, *Über die Umwandlung der Gallenfarbstoffe durch fäulnisserregende Darmbakterien*. Die Schlüsse, die PASSINI (Wien. klin. Wchschr. 35. 217; C. 1922. I. 1057) aus seinen Verss. zieht, halten Vf. für falsch. (Wien. klin. Wchschr. 35. 639—40. 20/7. München, II. mediz. Klin.) BORINSKI.

T. Addis und **A. E. Shevsky**, *Dis Rückkehr von Harnstoff aus der Niere in das Blut*. (Vgl. ADDIS und DRURY, Proc. Soc. exp. biol. 18. 38; C. 1922. I. 1253.) Bei Stillstand der Harnsekretion findet ein Übertritt von Harnstoff aus der Niere in die Nierenvene statt. (Amer. Journ. Physiol. 43. 363—71. 1/6. [20/3.] 1917. San Francisco, Stanford Univ. Med. School.) LEWIN.

David M. Davis, *Die Wirkung intravenöser Einverleibung von Dextrose auf die Blutzusammensetzung und die Harnsekretion*. Die Zuckerauscheidung bei dem Versuchshunde stand in direktem Verhältnis zum Blutzuckerspiegel. Die W.-Ausscheidung ist abhängig von der Menge des zugeführten W. Bei Zufuhr großer Mengen W. wird dieses mit Zucker retiniert. (Amer. Journ. Physiol. 43. 514—29. 1/7. [5/5.] 1917. Baltimore, JOHNS HOPKINS UNIV.) LEWIN.

C. C. Palmer, **A. L. Anderson**, **W. E. Peterson** und **A. W. Malcomson**, *Orokinase und Speichelsekretion beim Pferde*. Der aus der Parotis oder aus Extrakten der Speicheldrüsen gewonnene Speichel verdaut Stärke nicht. Wirksamer ist der aus einer Oesophagusfistel gewonnene Speichel. Der gemischte Speichel des Pferdes greift rohe Stärke in gleicher Weise wie gekochte an. Unwirksamer Speichel wird durch Sekrete der Drüsen im Munde aktiviert, und zwar durch das Enzym Orokinase. Dieses wurde bei Mensch und Pferd nachgewiesen. Die künstliche Aktivierung von Fistelspeichel oder Speicheldrüsenextrakt gelang nicht, letzteres wurde aber beim Altern von selbst aktiv. (Amer. Journ. Physiol. 43. 457—73. 1/6. [13/4.] 1917. Saint Paul, Minnesota. Veterinary Research Lab.) LEWIN.

R. J. Seymour, *Die diastatische Wirkung des Speichels beim Pferde*. Es handelt sich um eine Diastase von langsamer Wrkg. Durch Säuren oder Alkalien wurde die Diastasewrkg. nicht verstärkt. Um die Absonderung eines Zymogens mit Umwandlung in Ptyalin handelt es sich hier nicht. *Rhodankalium* findet sich nicht im Speichel des Pferdes. (Amer. Journ. Physiol. 43. 577—85. 1/7. [16/5.] 1917. Ohio State Univ. Departm. of Physiol.) LEWIN.

John Albert Marshall, *Über die Zusammensetzung des Speichels in Beziehung zu Zahnkaries*. In DIALYSEVERS. fand Vf., daß die neutralisierende Wrkg. des Speichels auf die anorganischen Bestandteile zurückzuführen ist. Zwischen letzteren, dem Amino-N-Gehalt und der neutralisierenden Kraft besteht ein enger Zusammenhang, und zwar steht der Proteingehalt im umgekehrten Verhältnis zu den beiden anderen Faktoren. In diesem Zusammenhange werden die Ursachen der Karies mit besonderem Hinweis auf diätetische Einflüsse besprochen. (Amer. Journ. Physiol. 43. 212—34. 1/5. [5/3.] 1917. Univ. of California, Departm. of Chem. und Departm. of Dentistry.) LEWIN.

6. Agrikulturchemie.

Shigern Osugi, *Inversion von Rohrzucker durch die Mineralsäuren im Boden*.

Die invertierende Kraft der Bodenteilchen steht in direktem Verhältnis zur Acidität des KCl-Auszuges. Es handelt sich bei der Inversion durch die Bodensäuren um eine monomolekulare Rk. Kieselsäuregel kommt für die Inversion nicht in Frage; die wichtigste Rolle spielt das saure Al-Silicat. Die $[H^+]$ des w. Bodenextraktes erklärt allein nicht restlos die invertierende Kraft des Bodens, wenn man nicht eine größere Konz. an H^+ um die Bodenteilchen annimmt. (Ber. d. Ohara Inst. f. landwirtsch. Forsch. 1. 579—97. 1920. [30/9. 1919.] Nogaku-Lakushi.) LE.

Isenosuke Onodera, *Über die Gase, welche im Reisfelde bei der Zersetzung von Genge (Astragalus sinicus) entstehen.* Bei Zers. von Astragalus sinicus im Boden entstehen Methan, CO_2 , N und H. Die Zers. erfolgt im Lehm- und Tonboden langsamer als im Sandboden. (Ber. d. Ohara Inst. f. landwirtsch. Forsch. 1. 557 bis 78. 1920. [20/9. 1919.] Nogakutokugiohi.) LEWIN.

J. M. Geerts, *Die Faktoren, die das Ernteergebnis bestimmen.* 5. (4., vgl. Archief Suikerind. Nederland. Indie 1921. 1723; C. 1922. III. 646.) Weitere Ergänzungen zu den früheren Unterss. Tabellen und graphische Darst. (Archief Suikerind. Nederland. Indie 1922. 113—43.) GROSZFELD.

S. C. J. Jochems, *Bericht über die Selektionsproben im Jahre 1921.* Beschreibung von Züchtungs- und Kreuzungsverss. mit Tabak. (Medd. v. h. Deli Proefstation te Medan-Sumatra [2]. Nr. 18. 25 S. 28/7. Sep. v. Vf.) GROSZFELD.

W. Sommerville, *Die Düngung der Fett- und Milchviehweiden.* Die Zusammenstellung der Ergebnisse englischer Düngungsverss. zeigt, daß die Grundlage für die Verbesserung der Weiden die P_2O_5 bildet. Die besten Resultate wurden durch reichliche Verwendung von Thomasmehl erhalten, welches in den meisten Fällen als einzige Düngung genügte. N-Düngung in jeder Form wird für unstatthaft gehalten, und auch die Wrkg. des K war meistens gering. Eine Beifütterung von Ölkuchen auf mit Phosphaten gedüngten Weiden drängt den Klee zurück und erzeugt ein hartes, unschmackhaftes Gras. (Min. Agr. and Fisheries (London), Misc. Pub. 30. 1921; nach Exper. Station Rec. 45. 622. 1921; Bied. 51. 193—194. Juli.) BERJU.

S. Goy, *Bodenprüfung durch den Felddüngungsversuch.* Vf. weist auf die Notwendigkeit fortlaufender Felddüngungsverss. in den einzelnen landwirtschaftlichen Betrieben hin und erläutert an der Hand einer Anzahl unter seiner Aufsicht angestellten Düngungsverss. deren Ausführung. Die Versuchsanstellung war hierbei so vereinfacht worden, daß mit geringer Mühewaltung der Landwirt ähnliche Felddüngungsversuche selbständig auszuführen meist fähig sein wird. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 327—46. Juli. Königsberg, Landw. Vers.-Stat.) BERJU.

Eilh. Alfred Mitscherlich, *Über die Wirkung der Phosphorsäuredüngung.* Die Art der Anstellung der Vegetationsverss. und die rechnerische Verarbeitung der Versuchsergebnisse von WRANGELL (vgl. Landw. Jahrb. 57. 1; C. 1922. I. 1387), welche nach der Ansicht des Vf. so viel Fehlerquellen einschließen, daß eine quantitative richtige Verwertung der Versuchsergebnisse der Vf. unmöglich macht, werden bemängelt. Die in dieser Arbeit entwickelten Theorien bedürfen noch einer Bestätigung durch exakte Vegetationsverss. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 282—14. Königsberg.) BERJU.

Theodor Pfeiffer, *Die Verwendung der phosphorsäurehaltigen Düngemittel in der Landwirtschaft.* Vf. warnt vor einer Verallgemeinerung der von F. AEREBOE empfohlenen Düngungsmaßnahmen, welche in agrikulturchemischer Hinsicht fast ausschließlich auf den Ergebnissen der Unterss. von VON WRANGELL (vgl. vorst. Ref.) beruhen. Die Unwirtschaftlichkeit der von AEREBOE empfohlenen N-Düngung für Leguminosen, welche als Gründungspflanzen verwendet werden sollen, wird

rechnerisch dargelegt, und ferner wird auf die Schäden hingewiesen, welche durch die kritiklose Befolgung der Forderung AEBERBOES, durch einseitige starke K—N-Düngung für Wiesen hohe Graserträge zu erzielen, verursacht werden können. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 313—23. Juli.) BERJU.

E. B. Fred, *Die Bindung von atmosphärischem Stickstoff durch geimpfte Sojabohnen*. Auf Boden, der seit 20 Jahren keine Leguminosen getragen hatte und niemals gedüngt war, gaben Sojabohnen mit Bakterien dreimal so hohen Ertrag als ohne diese. Nachwrg. zeigte sich auch im nächsten Jahre an auf dem Versuchsfelde gebautem Roggen. (Soil science 11. 469—77. 1921. Madison, Univ. of Wisconsin; ausf. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 13. 409. Ref. BRUNSWIK.) SPIEGEL.

Yosikazu Nisikado und Chuichi Miyake, *Über die Behandlung der Helminthosporiose von Reissamen*. I. Heißwasserbehandlung. Helminthosporium Oryzae wird bei Temp. von 50—52° abgetötet, die Spore bei 48—50°. Das Optimum der Keimung liegt bei 25—30°. (Ber. d. Ōhara Inst. f. landwirtsch. Forsch. 1. 543—55. 1920. [20/9. 1918.] Nogaku-Tokugyoshi.) LEWIN.

Ernst Schilling, *Beobachtungen über eine durch Gloeosporium lini verursachte Flachskrankheit in Deutschland*. Als Erreger der bisher in Deutschland noch nicht bekannten Flachskrankheit wurde der Pilz Gloeosporium (Colletotrichum) lini festgestellt. Verss. zur Bekämpfung der Krankheit mit chemischen Mitteln (Formaldehyddämpfen und Cu-Salzen) haben bisher noch zu keinen, für die Praxis brauchbaren Ergebnissen geführt. (Faserforschung 2. 87—113. Sorau, Bot. Abt. des Forschungsinst.) BERJU.

T. E. Holloway, *Kampf gegen den Zuckerrohrbohrer*. Vf. macht auf Grund neuerer Beobachtungen Vorschläge zur Ausrottung dieses Schädling. (Sugar 24. 310—11. Juni. New Orleans, La. Sugar Exp. Stat.) RÜHLE.

E. S. Good, L. J. Horlacher und J. C. Grimes, *Ein Vergleich der Maissilage mit der Sorghumsilage bei der Mästung von Rindern*. Fütterungsverss. in Verb mit 5-jährigen Feldverss. ergaben, daß durch den Ertrag von einem acre Mais für Silage und dem Ergänzungsfutter 996 lbs Rindfleisch erzeugt werden, während Sorghum 1359 lbs ergab. Der Hauptvorteil der Anpflanzung von Sorghum an Stelle von Mais als Silagefrucht besteht darin, daß ersteres widerstandsfähiger gegen Trockenheit und Frost ist als letzteres. (Kentucky Sta. Bull. 233. 61. 1921; nach Exper. Stat. Rec. 46. 71. 1922; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 51. 194—95. Juli. Ref. G. BERJU.) BERJU.

Heinrich Kuhn, *Über den Futterwert von Pilmehl*. (Stoffwechselversuche an zwei Ponywallachen.) Fütterungsverss. mit einem Pilmehl aus verschiedenartigen, für menschliche Genußzwecke nicht in Betracht kommenden Pilzen führten zu günstigen Ergebnissen. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 30. 48—49. 28/1.) BORINSKI.

F. Bibliographie.

Andes, L. E., *Die Fabrikation der Papiermaché- und Papierstoff-Waren*. 2. vermehrte Auflage. Wien 1922. 8. 400 SS. Mark 72.

— *Feuersicher-, Geruchlos- und Wasserdichtmachen aller Materialien, die zu technischen u. sonstigen Zwecken verwendet werden, mit Anhang: Die Fabrikation des Linoleums*. 2. vermehrte Auflage. Wien 1922. 8. 320 SS. mit 45 Abbildungen. Mark 96.

Autenheimer, Fr., *Elementarbuch der Differential- und Integralrechnung*. Mit zahlreichen Anwendungen aus der Analysis, Geometrie, Mechanik und Physik. 7. verbesserte Auflage bearbeitet von A. Donadt. Leipzig 1922. gr. 8. 632 SS. mit 161 Figuren. Mark 195.

Bechhold, H., *Die Kolloide in Biologie und Medizin*. 4. Auflage. Anastat. Neu-

- druck der 3. Auflage. Dresden 1922. gr. 8. 527 SS. mit 69 Abbildungen und 3 Tafeln. Gebunden. Mark 80.
- Chwolson, O. D., Lehrbuch der Physik. Band 2. Abteilung 2: Die Lehre von der strahlenden Energie. 2. vermehrte Auflage. Herausgegeben von Gerh. Schmidt. Braunschweig 1922. gr. 8. XV u. 895 SS. mit 498 Abbildungen u. 3 Tafeln. Mark 240.
- Cornibert, R., Dictionnaire anglais-français-allemand de mots et locutions intéressant la physique et la chimie. Paris 1922. 8. Fr. 42.
- Curtman, L. J., An introduction to the analytical chemistry of the rarer elements. New York 1922. 8. Doll. 1,25.
- Ehrenberg, P., Die Bodenkolloide. Eine Ergänzung für die üblichen Lehrbücher der Bodenkunde, Dünger- u. Ackerbaulehre. 3. veränderte Auflage. Dresden 1922. gr. 8. 717 SS. Mark 150.
- Einstein, A., Vier Vorlesungen über Relativitätstheorie gehalten im Mai 1921 an der Universität Princeton. Braunschweig 1922. 8. III u. 70 SS. mit 4 Figuren. Mark 36.
- Ephraim, Fr., Anorganische Chemie. Lehrbuch zum Weiterstudium u. zum Handgebrauch. Dresden 1922. gr. 8. VIII u. 727 SS. mit 53 Abbildungen u. 3 Tafeln. Mark 180.
- Exner, Fr., Vorlesungen über die physikalischen Grundlagen der Naturwissenschaften. 2. vermehrte Auflage. Wien 1922. gr. 8. XX u. 734 SS. mit 97 Abbildungen. Mark 320.
- Freundlich, H., Kapillarchemie. Eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete. 2. umgearbeitete Auflage. Leipzig 1922. gr. 8. XVI u. 1181 SS. mit 157 Figuren u. 192 Tabellen. Mark 400.
- Fuchs, Walter, Der gegenwärtige Stand des Gärungsproblems. Stuttgart 1922 (Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge). gr. 8. 48 SS. Mark 12,50.
- Graetz, L., Die Atomtheorie in ihrer neuesten Entwicklung. Sechs Vorträge. 4. vermehrte Auflage. Stuttgart 1922. 8. VIII u. 100 SS. mit 41 Abbildungen. Mark 20.
- Grotkass, R. E., Observations on the recent development of the American beetsugar industry. Magdeburg 1922. 8. 16 SS. Mark 30.
- Hardel, J. A., Recherche et exploitation du pétrole. Paris 1922. 8. Fr. 16.
- Hofmann, H. O., Metallurgy of zinc and cadmium. New York 1922. 8. Doll. 4.
- Hönigschmid, O., und Zintl, E., Anleitung zur Maßanalyse. Zum Gebrauch im Chemischen Laboratorium des Staates zu München. München 1921. 8. IV u. 84 SS. mit Figuren. Mark 16.
- Kayser, Em., Abriß der allgemeinen und stratigraphischen Geologie. 3. erweiterte Auflage. Stuttgart 1922. Lex. 8. XI u. 544 SS. mit 263 Abbildungen, 54 Versteinerungstafeln u. 1 geologischen Übersichtskarte von Mitteleuropa. Mark 168.
- Kirchner, E., Das Papier. Teil 4: Die Ganzstoffe der Papierfabrikation. Herausgegeben vom Verlag des Wochenblattes für Papierfabrikation. Biberach (Biss) 1922. 4. IV u. 342 SS. mit 138 Illustrationen, 1 farbigen Tafel zur Farbenlehre und 7 Farbmustertafeln. Gebunden. Mark 150.
Teile I. II. III A—D, 1897—1910 erschienen, vergriffen.
- Klaus, A., Atome, Elektronen, Quanten. Die Entwicklung der Molekularphysik in elementarer Darstellung. 2. durchgesehene Auflage. Berlin 1922. 8. 104 SS. mit 7 Figuren. Mark 47.
- Klnt, H., Untersuchung des Wassers an Ort u. Stelle. 4. neubearbeitete Auflage. Berlin 1922. 8. VIII u. 189 SS. mit 34 Abbildungen. Mark 45.

- Krupp, A.**, Die Legierungen. Handbuch für Praktiker. Enthaltend die Darstellung sämtlicher Legierungen, Amalgame und Lote für Zwecke aller Metallarbeiter. 4. umgearbeitete Auflage. Wien 1922. 8. 528 SS. mit 39 Abbildungen. Mark 120.
- Landé, A.**, Fortschritte der Quantentheorie. Dresden (Wiss. Forschungsber.) 1922. 8. IX u. 91 SS. mit Figuren. Mark 30.
- Leimdörfer, J.**, Kolloide Lösungen. Augsburg 1921. gr. 8. 109 SS. mit 32 Figuren u. 7 Tafeln. Halbleinenband. Mark 65.
- Lowry, T. M.**, Inorganic chemistry. London 1922. 8. £ 1,8,0.
- Mellor, J. W.**, Comprehensive treatise on inorganic and theoretical Chemistry. (6 vols.) Volume 1: (H, O); vol. 2: (F, Cl, Br, J, Li, Na, K, Rb, Cs). London 1922. roy. 8. w. illustrations. each volume £ 3,3,0.
- Mittakis, M.**, The oil encyclopedia. London 1922. 8. sh. 21.
- Nernst, W.**, und **Schönfleß, A.**, Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. Kurzgefaßtes Lehrbuch der Differential- u. Integralrechnung mit besonderer Berücksichtigung der Chemie. 10. Auflage. München 1922. gr. 8. XII u. 445 SS. mit 85 Abbildungen. Mark 120.
- Poullsson, Edw.**, Lehrbuch der Pharmakologie für Ärzte u. Studierende. Deutsche Originalausgabe von Fr. Leskien, mit einer Einführung von W. STRAUB. 6. Auflage. Leipzig 1922. Lex. 8. VIII u. 580 SS. mit 32 Figuren. Mark 90.
- Records, Technical**, of explosives supply 1915—1918. No. 5. Manufacture of sulphuric acid by contact process. London 1922. 8. sh. 25.
- The same. No. 6: Synthetic phenol and picric acid. London 1922. 8. sh. 15.
- Romeis, B.**, Taschenbuch der mikroskopischen Technik. 9. u. 10. neubearbeitete Auflage des Taschenbuches der mikroskopischen Technik von A. Böhm und A. Oppel. München 1922. 8. XI u. 472 SS. mit Figg. Gebunden. Mark 70.
- Schön, Fr.**, Unser naturwissenschaftliches Weltbild (Stoff u. Energie). Eine Einführung in das naturwissenschaftliche Denken und Anschauen als Grundlage für jedes naturwissenschaftliche Studium. Teil 2: Das Wesen der Materie und die Wärme. Würzburg 1922. kl. 8. 72 SS. mit 7 Figuren. Mark 12.
- Teil 1: Einführung und allgemeine Grundbegriffe. 1920. Mark 8.
- Sherman, H. C.**, and **Smith, S. L.**, The vitamins. New York 1922. 8. Doll. 4.
- Silbermann, H.**, Elektrische Behandlung von Gasen, Aktivierung, Entstäubung, Umsetzung an Hand D. R. Patente. Leipzig 1922. 8. VIII u. 348 SS. mit 259 Figuren. Mark 320.
- Sommerfeld, A.**, Atombau und Spektrallinien. 3. umgearbeitete Auflage. Braunschweig 1922. gr. 8. XII u. 764 SS. mit 125 Abbildungen. Mark 120.
- Stephenson, Ch. H.**, Some microchemical tests for alkaloids used by C. E. PARKER. Philadelphia 1922. 8. Doll. 4.
- Strass, R.**, Verunreinigungen u. Verfälschungen von Chemikalien, ihre Erkennung und Bestimmung. Meissen 1921. 8. Mark 12.
- Thomälen, A.**, Kurzes Lehrbuch der Elektrotechnik. 9. verbesserte Auflage. Berlin 1922. gr. 8. VIII u. 396 SS. mit 555 Abbildungen. Halbleinenband. Mark 80.
- Till, A.**, Mineralogisches Praktikum. Anleitung zur Bestimmung der wichtigsten gesteinsbildenden u. nutzbaren Mineralien. 2. verbesserte Auflage. Wien 1922. 8. 124 SS. Mark 24.
- Petrographisches Praktikum. Anleitung zur makroskopischen Gesteinsbestimmung. 2. verbesserte Auflage. Wien 1922. 8. 91 SS. mit 2 Tabellen. Mark 24.
- Young, S. and others**, Distillation principles and processes. London 1922. 8. £ 2.