

Chemisches Zentralblatt.

1922 Band III.

Nr. 16.
(Wiss. Teil.)

18. Oktober.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

R. Delaby und R. Charonnat, *Die modernen Theorien über die Konstitution der Materie*. Ausführliche gemeinverständliche Darst. der gesamten Entw. der modernen Lehre vom Atombau. (Bull. Sciences Pharmacol. 29, 191—213. April.) R. J. MEYER.

A. Berthoud, *Die Konstitution der Atome und die chemische Affinität*. Überblick über die Theorien von BOHR, BORN u. LANDÉ, KOSSEL u. LANGMUIR. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 33. 390—400. 15/7. Neuchâtel, Univ.) R. J. MEYER.

W. Herz, *Zur Kenntnis der übereinstimmenden Zustände*. (Vgl. LORENZ und HERZ, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 320; C. 1922. III. 2). Die Quotienten aus den inneren Reibungen bei der halben und bei $\frac{7}{11}$ der absol. kritischen Temp. bei wenig assoziierten Fll. (vgl. Tabelle im Original) sind nicht allzu verschieden, so daß man die Gültigkeit der *Regel der übereinstimmenden Zustände* als zutreffend bezeichnen darf. In Fällen besonders starker Assoziation entspricht einem Steigen der Temp. eine viel größere Änderung der inneren Reibung als bei n. Fll. — Auch die Quotienten der *Brechungsexponenten*, berechnet aus der Mol.-Refr. R , der D d

und Mol.-Gew. M nach $n = \sqrt{\frac{M + 2dR}{M - dR}}$, bei verschiedenen Temp. (siehe Tabelle im Original) zeigen eine so entschiedene Tendenz zu entsprechender Größe daß man die Theorie der übereinstimmenden Zustände hier als brauchbar ansehen wird. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 123. 132—36. 21/7. [3/5.] Breslau, Univ.) JUNG.

H. Carl, *Prüfung der Kompressionsgleichung der Flüssigkeiten an den Daten von Amagat und Bridgman*. Es wird die von WOHL (Physikal. Ztschr. 99. 234; C. 1922. I. 615) aufgestellte Kompressionsgleichung der Fll.:

$$1. c \frac{v_0 - v}{v} = 1 + \frac{p - p_0}{K + p_0}, \quad 2. v_0 \cdot \alpha = A, \quad 3. K = b\tau - c,$$

an dem von AMAGAT bis zu 1000, bezw. 3000 At. u. von BRIDGMAN bis 12000 kg/qcm gemessenen Isothermen für je 12 Fll. geprüft und in sehr guter, innerhalb der mittleren Versuchsfehler liegender Übereinstimmung mit der Erfahrung gefunden. α ist für den Temperaturbereich von 0—80° konstant. Unstimmigkeiten lassen sich dadurch beheben, daß der Wert für v_0 innerhalb der experimentellen Fehlergrenze in geeigneter Weise abgeändert wird. Einzelne, besonders bei geringen Drucken auftretende, größere Abweichungen erweisen sich als Versuchsfehler, da an diesen Stellen die Differenzreihen der Experimentaldaten Unregelmäßigkeiten zeigen.

Die mittlere Fehlergrenze der Volumwerte von AMAGAT beträgt etwa 0,0006, die Abweichungen der berechneten Werte von den Isothermen AMAGATS im allgemeinen 0—0,0002. BRIDGMAN hat nur die Isothermen bei 40° direkt aufgenommen, an die sich die Gleichung auch am besten anschließt. Die übrigen Werte hat er durch Temperaturänderung bei konstantem Druck erhalten. Diese Volumwerte sind demnach bedeutend unsicherer. Die berechneten Werte differieren von den gefundenen im Mittel um 0,5% der größten Volumänderung.

Wasser zeigt bis zu 2500 kg/qcm die bekannten Anomalien, oberhalb dieses Druckes eine sehr gute Übereinstimmung. K läßt sich nach Formel 3 erst ober-

halb 50° darstellen. *Äthylalkohol* verhält sich bis zu 1000 At. anormal. Die K -Werte nehmen zwar mit steigender Temp. ab, aber nicht geradlinig. α hat zwischen 0 u. 80° einen etwas anderen Wert als zwischen 100 u. 198°. Auch *Propylalkohol* zeigt unterhalb 1000 At. geringe Anomalie.

Die Kompressionsgleichung wird in reduzierte Form gebracht. Für die Konstanten dieser Gleichung lassen sich einige Regelmäßigkeiten nachweisen. Die α -Werte für die verschiedenen Druckbereiche der Messungen von AMAGAT und BRIDGMAN weichen etwas voneinander ab. (Ztschr. f. physik. Ch. 101. 238—68. 24/5. [9/3.] Danzig, Techn. Hochsch.)

WOHL.

Adolph I. Rabinovich, Negative Viscosität. Mit diesem Namen hat man die Erscheinung bezeichnet, daß manche Salze das Bestreben haben, beim Lösen in W. dessen Viscosität zu erniedrigen. Bei nicht was. Lsgg. ist die Erscheinung seltener beobachtet worden, beim Glycerin für KJ, NH₄J und RbCl, RbBr, RbJ und RbNO₃ und bei Alkoholen für Naphthalin. Vf. stellt die Faktoren zusammen, welche die Viscosität der Lsgg. beeinflussen, insbesondere diejenigen, welche sie erniedrigen. Die Viscosität des Lösungsm. wird dabei gleich 1 gesetzt. 1. Es besteht unzweifelhaft ein Zusammenhang zwischen der Viscosität konz. Lsgg. eines Salzes und derjenigen des geschmolzenen Salzes. 2. Hydratation vergrößert die Viscosität der Lsgg. Mit steigender Temp. wächst meistens die relative Viscosität η_a , d. h. der Quotient aus der Viscosität der Lsg. durch diejenige des W. von derselben Temp. Nur die Lsgg. von hoch hydratisierten Salzen (Li-, Ca-, Mg-Salzen) zeigen eine Abnahme von η_a . Der Vergleich von Salzen mit gemeinsamem Anion ergibt, daß die hoch hydratisierten Kationen die Viscosität des W. in n. Lsgg. beträchtlich vergrößern, während die am wenigsten hydratisierten sie vermindern. 3. B. komplexer Ionen und Molekeln vergrößert oder verkleinert die Viscosität, je nachdem das Vol. des komplexen Ions größer oder kleiner ist als die Summe der Voll. seiner Komponenten. 4. Die elektrischen Felder der Ionen bewirken wahrscheinlich eine Zunahme der Viscosität. 5. Von großer Bedeutung ist die depolymerisierende Wrkg., welche die gel. Stoffe auf die Assoziation des Lösungsm. ausüben und welche Vf. als auf mehrfache Weise nachgewiesen betrachtet. Sie wird durch das Vol. des gel. Stoffes, durch seine Hydratation und durch den Wert seiner DE. beeinflusst und ist um so stärker, je größer die DE. im festen Zustand ist. Die Depolymerisation des Lösungsm. bewirkt aber eine Abnahme der Viscosität, wie Vf. aus der von EINSTEIN entwickelten Gleichung $\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \varphi)$ ableitet, in der η die Viscosität eines aus einer Fl. von der inneren Reibung η_0 und einer großen Zahl suspendierter Kugeln vom Gesamtvolumen φ bestehenden Systems ist, falls φ nur ein kleiner Teil des Vol. der Fl. ist, so daß auf diese Weise die negative Viscosität erklärt werden kann. 6. Die Depolymerisation des gel. Stoffes kann die Viscosität zwar nach beiden Richtungen beeinflussen, kommt jedoch, wie näher ausgeführt wird, für eine Erniedrigung der Viscosität der Lsgg. gleichwohl nicht in Betracht. Für die Erklärung dieser Erscheinung bleibt lediglich die Depolymerisation des Lösungsm. übrig. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 954—64. Mai. 1922. [25.8 1921.] Odessa [Rußland], Lab. f. physik. Chemie d. Univ.) BÖTTGER.

Paul Razous, Die Kolloide und ihre hauptsächlichlichen Anwendungen. Es werden besprochen die Begriffsbest. des kolloidalen Zustandes, die allgemeinen Verff. zur Herbeiführung des kolloidalen Zustandes, die Eigenschaften kolloidaler Stoffe, die Wanderung der in Schwebelag befindlichen Teilchen einer kolloidalen Lsg. durch Einw. des elektrischen Stromes, die Viscosität der Kolloide, ihre Koagulation und ihre absorbierende Kraft, sowie die verschiedenen Anwendungsarten, die die Kolloide auf Grund ihrer Eigenschaften gefunden haben; sie gründen sich auf die Dialyse für sich oder in Verb. mit dem elektrischen Strom, auf die adsorbierende Kraft der Kolloide der Elektrophorese (Elektroosmose), auf die Wrkg. gewisser

Kolloide als Schutzkolloide für andere unbeständige Kolloide, auf die Koagulation (Ausflockung) und auf die Emulsionsfähigkeit. Besondere Anwendungsgebiete der Kolloide sind das Färben u. Gerben, in der Landwirtschaft (Kolloide des Bodens), die Biologie, die Reinigung und Entfärbung der Tone, Reinigung der Cellulose durch Elektroosmose, die Darst. der Gelatine für photographische Emulsionen durch Elektroosmose und die Trocknung des Torfes. (Ind. chimique 9. 200—2. Mai. 287—93. Juli.) RÜHLE.

H. G. Grimm, *Zur Frage des Baues der Ionen der seltenen Erden*. Im Anschluß an die ausführliche Abhandlung über Ioneneigenschaften und kristallochemische Verwandtschaft (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 353; C. 1921. III. 1493) wird nunmehr der Bau der Ionen der seltenen Erden u. der ihnen folgenden Elemente Ta^V , W^VI , Os^{VIII} , erörtert. Mit Hilfe der BOHR'schen Elektronenbesetzungszahlen für X und Em wird versucht, aus den chemischen Tatsachen Schlüsse zu ziehen. Die Außenschale der Ionen der seltenen Erden enthält sehr wahrscheinlich stets die gleiche Elektronenzahl und zwar 8 oder 9. Die Reihenfolge der Molekularvolumina und der Basizitäten von Sc , Y , La und der anderen seltenen Erden wird benutzt, um Schlüsse auf den Gang der Ionenradien zu ziehen. (Ztschr. f. physik. Ch. 101. 403—9. 30/6. [5/4.] München, Lab. d. bayr. Akad. d. Wissensch.) R. J. MEYER.

H. G. Grimm, *Periodisches System der Atomionen*. Mit der Ermittlung von Elektronenverteilungszahlen für die Ionen der seltenen Erden und für Ta^V , W^VI und Os^{VIII} (vgl. vorst. Ref.) ist es möglich, die Elektronenzahlen fast aller wichtigen Atomionen anzugeben. Vf. ergänzt die früher mitgeteilte Atomionenübersicht (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 353; C. 1921. III. 1493) u. bringt sie in eine Form, die sich möglichst nahe an das periodische System anlehnt. Außerdem gibt Vf. noch Ergänzungen zu der in der zitierten Abhandlung enthaltenen Anordnung der Atomionen, wie sie dem jetzt gewonnenen Standpunkte entsprechen. (Ztschr. f. physik. Ch. 101. 410—13. 30/6 [5/4.] München, Lab. d. bayr. Akad. d. Wissensch.) R. J. MEYER.

Rudolf Tomaschek, *Zur Kenntnis der Borsäurephosphore*. Zur Verfügung standen Borsäurephosphore von *Phthalsäureanhydrid*, *Terephthalsäure*, *Uranin*, *Naphthalsäureanhydrid* und *Phenanthren* (vgl. TIEDE u. WULFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 588; C. 1922. I. 731), deren Emission nach Erregung mit der Eisenbogenlampe oder mit Zinkfunkenphosphoroskop teils okular mittels eines Kugelspektrophotometers, teils mit Hilfe eines Quarzspektrographen auf photographischem Wege untersucht wurde. Mit Ausnahme des hellblauvioletten Phthalsäureanhydridphosphors u. des violettblauen Terephthalsäurephosphors, die ein weiter ins Ultraviolett gehendes Nachleuchten zeigen, liegen [die Emissionen zwischen 650 und 400 $\mu\mu$. Breiten verwaschenen Banden bei den erstgenannten Phosphoren stehen schmale, gegen Ultraviolett scharf abfallende Banden auf kontinuierlichem Grund bei den Phosphoren des Naphthalsäureanhydrids (gelb) u. des Phenanthrens (grün) gegenüber, die im Gegensatz zu den Banden der Erdalkaliphosphore als miteinander gekoppelte „Teilbanden“ eines einer einzigen Zentrenart zugehörigen „Bandenkomplexes“ aufgefaßt werden müssen, da sie gleiches Temperaturverh. und namentlich gleiche Erregungsverteilung zeigen. Eine Mittelstellung hinsichtlich des Charakters der Emission nimmt der weißlich blaugrüne Uraninphosphor ein, der durch ein stark gelbgrünes m -Leuchten auffällt. Der Naphthalsäureanhydridphosphor zeigt helles m -Leuchten bei 450—420 $\mu\mu$. Die Banden des Phenanthrenphosphors fallen teilweise zusammen mit den Fluoreszenzbanden des Phenanthrendampfes und des Phenanthrenkathodenstrahlspektrums. Die Spektren der Dampf-Fluoreszenz und der Borsäurephosphoreszenz lassen sich durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor nicht zur Koinzidenz bringen, was auf Elektronenbahnen schließen läßt, deren Kraftfelder überwiegend im Inneren des Moleküls verlaufen. Hierdurch erhält LENARDB (vgl. Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. 1917. Abb. 5. S. 9) An-

schauung von einem Zwischenmechanismus zwischen der Rückkehr des bei der Erregung entwichenen Elektrons und der Emission des Phosphoreszenzlichtes eine wesentliche Stütze. Das zurückkehrende Elektron liefert nur die Energie für den Leuchtvorgang, der durch die besonderen Verhältnisse, unter denen sich die Emissionselektronen befinden, bestimmt wird. So läßt sich die Tatsache, daß beim Uranin und Naphthalsäureanhydrid die kurzwelligen Glieder der Emission erst bei gewissen höheren Temp. auftreten, so erklären, daß infolge der thermischen Ausdehnung sich von diesen Temp. an auch die äußeren Bahnen der Emissions-elektronen ausbilden können. Es ist nicht ausgeschlossen, daß es sich bei allen hier untersuchten Phosphoren nur um die durch Verwaschenheit oder Ausbleiben einzelner Teilbanden verschiedene Ausbildung einer einzigen Bandengruppe handelt. Das bei den Erdalkaliphosphoren beobachtete, auf verschiedene Arten von Zentren zurückgeführte Auftreten verschiedener, voneinander unabhängiger Banden findet sich bei den Borsäurephosphoren nicht wieder, wenn man von den *m*-Banden des Uranins und Naphthalsäureanhydrids absieht, denen auf Grund ihrer abweichenden Temperatureigenschaften und Erregungsverteilung eine andere Emissionsquelle zuzuschreiben ist. In den Borsäurephosphoren ist demnach als Quelle der gesamten *d*-Emission ein und dasselbe organische Molekül, bzw. ein charakteristischer Bestandteil desselben, vielleicht der Benzolkern, anzunehmen. Der schon von TIEDE und WULFF beobachteten geringen Empfindlichkeit der Emission dieser Phosphore gegen Änderungen der Temp. ist das Ausbleiben einer merklichen Ausleuchtung oder langwelligen Tilgung (vgl. LENARD, Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. 1917. Abh. 5 u. 7; 1918. Abh. 8 u. 11) anzureihen. Bei starker Bestrahlung nimmt die Intensität des Nachleuchtens unter gleichzeitiger, mit der Natur der eingebetteten organischen Moleküle wechselnder Verfärbung der Phosphore ab; besonders empfindlich ist der Phenanthrenphosphor. Durch Erwärmen fast bis zum F. kann man die Färbung zum Verschwinden bringen und die Phosphoreszenzfähigkeit wiederherstellen. Ein ursächlicher Zusammenhang zwischen Nachleuchten u. Zerstörung entsprechend den Anschauungen PERRINS (Ann. de chimie [9] 10. 133; 11. 5; C. 1919. I. 687; III. 506) kann zufolge der völligen Verschiedenheit der Erregungsverteilung und der spektralen Verteilung der Zerstörung nicht vorliegen. Die Unters. der Erregungsverteilung der Borsäurephosphore ergab, daß auch bei ihnen gewisse, für jede Molekülart verschiedene Wellenlängengebiete vorwiegend das Nachleuchten zu erregen vermögen. Gleichzeitig tritt indessen viel stärker als bei den Erdalkaliphosphoren eine dem *u*-Prozeß analoge, kontinuierliche Erregung auf, die sich von einer langwelligen Grenze an über das ganze kurzwellige Gebiet erstreckt und das deutliche Hervortreten der *d*-Maxima der Erregung verhindert. Bemerkenswert ist, daß keine Bande gleichzeitig im *m*- und im *d*-Leuchten beobachtet werden konnte; die Erregung des *m*-Prozesses ist über das ganze Spektrum verteilt.

Das Absorptionsspektrum der Borsäurephosphore wurde mit Hilfe einer Metallfadenultraviolettampe (GOERZ) auf photographischem Wege festgelegt und zeigte offensichtliche Übereinstimmung mit der Erregungsverteilung; dem starken *u*-Prozeß entspricht ein Ansteigen der Absorption nach kurzen Wellen. Das Absorptionsspektrum des Phenanthrens besteht aus 13 schmalen Banden, die größtenteils mit den Fluoreszenzbanden in alkoh. Lsg. zusammenfallen, was eine weitgehende Veränderung der in der Borsäure eingebetteten organischen Moleküle nicht wahrscheinlich macht. Es kann mit einiger Sicherheit als die Fortsetzung des Emissionsspektrums betrachtet werden. Die lichtelektrische Unters. des Terephthalsäurephosphors hinsichtlich seines Verh. beim An- und Abklingen ergab, daß ausschließlich sehr kurze Zentren von nicht einheitlicher Dauer vorliegen, die nicht leicht voll erregbar sind. Bis zu einer Dicke von ca. 0,01 mm steigt die Erregung

proportional der Schichtdicke an, oberhalb 0,04 mm erfolgte bei Erregung mit maximal belasteter Hg-Lampe keine Zunahme der Lichtsumme mehr. Die Abklingung ist nicht durch eine einzige e -Funktion darstellbar; Zentren von größerer mittlerer Dauer als 8 Sek. sind nicht in merklicher Anzahl vorhanden. Der nach unten konvexe Verlauf der $1/L$ -Kurve ($L =$ Lichtsumme) beweist die Unmöglichkeit einer bimolekularen Rk. als Ursache des Nachleuchtens und spricht für die Gleichartigkeit des Vorganges mit den Erscheinungen bei den Erdalkaliphosphoren, d. h. für den lichtelektrischen Prozeß als Grundlage der Erscheinung. — Eine Druckzerstörung der Borsäurephosphore konnte weder durch die hydraulische Presse, noch durch kräftige Hammerschläge hervorgerufen werden. (Ann. der Physik [4] 67. 612—68. 29/6. [24/4.] Heidelberg, Radiolog. Inst. d. Univ.) RICHTER.

J. W. Hinchley, *Die allgemeinen Fragen der Verdunstung*. Es werden an Hand mathematischer Ableitungen und graphischer Darst. die Verhältnisse, die bei der Verdunstung von Fl. unterhalb deren Kp. u. bei demselben obwalten, zusammenfassend erörtert und die technischen Anwendungen des Vorganges kurz berührt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 242—46. 31/7. [6/7.*]) RÜHLE.

B. Anorganische Chemie.

Chr. Winther, *Die photochemische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds*. Bei der Belichtung von $K_4Fe(CN)_6$ u. H_2O_2 in verd. Lsg. mit ultraviolettem Licht zers. sich das H_2O_2 zuerst in geringer, dann allmählich immer mehr steigender Menge, bis schließlich die Reaktionsgeschwindigkeit konstant wird. Dies erklärt sich durch die B. eines Katalysators, die in der Weise studiert wurde, daß $K_4Fe(CN)_6$ -Lsgg. allein mit verschiedenen Lichtintensitäten und während verschiedener Zeiten belichtet wurden, dann zur H_2O_2 -Lsg. im Dunkeln hinzugefügt wurden und, nach Ablauf einer gewissen Zeit, die Reaktionsflüssigkeiten mit H_2SO_4 angesäuert und mit $KMnO_4$ titriert wurden. Die B. des Katalysators durch die Belichtung der $K_4Fe(CN)_6$ -Lsg. wächst mit der Belichtungszeit bis zu einer bestimmten maximalen Konz., die mit der Energiemenge der Strahlung und — in geringerem Maße — mit der H_2O_2 -Konz. wächst. Der Katalysator ist außerordentlich beständig. Die Menge zers. H_2O_2 in der Reaktionsflüssigkeit kann berechnet werden, wenn das Bildungsverhältnis des Katalysators und der Betrag seiner Wrkg. auf das H_2O_2 bekannt sind. (Danske Vid. Selsk. Mat.-phys. Medd. 2. 3—18. 1920. [Mai 1919.] Kopenhagen, Techn. Hochschule.) BISTER.

J. W. Mc David, *Die beim Mischen von Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser gebildete Wärme*. Die hierbei obwaltenden Verhältnisse werden zusammenfassend erörtert und an einigen Beispielen und graphischen Darst. erläutert. (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 246—50. 31/7. Stevenson [Ayrshire], Ardeer Factory.) RÜHLE.

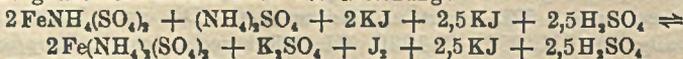
Otto Ruff, Gerhard Schmidt und Susanne Mugdan, *Arbeiten aus dem Gebiet hoher Temperaturen*. XV. *Die Dampfdrucke der Alkalifluoride*. (XIV. vgl. RUFF und P. SCHMIDT, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 147; C. 1921. III. 760.) Vff. haben die *Dampfdrucke der Alkalifluoride* nach dem früher beschriebenen Verf. bestimmt. Der höheren Temp. wegen wurde im Kohlerohrstandsofen und in einer N-Atmosphäre gearbeitet, die Temp. mit einem HOLBORN-KURLBAUMSchen Pyrometer gemessen. Vff. benutzten Iridiumtiegel. Die nach LIEMPT (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 111. 280; C. 1920. III. 575) berechneten *Verdampfungswärmen* sind: SiF : 52,2 Cal.; NaF : 51,1 Cal.; KF : 44,7 Cal.; RbF : 40,4 Cal.; CsF : 33,6 Cal. Die für KF , RbF und CsF errechneten Werte sind wegen der geringeren Zahl Beobachtungen nur Näherungswerte. Die Zahlen stimmen mit denen von V. WARTENBERG und SCHULZ (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 568; C. 1921. I. 1221) gut überein.

Die kritischen Temp. sind: LiF: 3010°; NaF: 3070°; KF: 2750°; RbF: 2600°; CsF: 2370°. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 123. 83—88. 21/7. [15/5.] Breslau, Techn. Hochsch.)

Julius Meyer und Walter Friedrich, *Über Bariumschwefelsäure und Bariumselensäure*. Im Anschlusse an Verss. von RIESENFELD und FELD (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 286; C. 1920. III. 331) haben Vf. zunächst $BaSO_4$ mit möglichst hoch konz. H_2SO_4 von 97,86% behandelt. Es lösen 100 ccm dieser Säure bei 25° 14,91 g $BaSO_4$. Überführungsversuche ergaben in Übereinstimmung mit RIESENFELD und FELD, daß das Ba als komplexes Anion zur Anode wandert. An dieser schied sich die Komplexsäure $H_2[Ba(SO_4)_2]$ zu dünnen, langen, weißen Nadeln ab. Ganz analog ergab eine Lsg. von *Bariumselenat* in 99,5%ig. *Selensäure* als Ausscheidung im Anodenraume die komplexe Bariumselensäure $H_2[Ba(SeO_4)_2]$ in dünnen, langen weißen Krystallen; man kann sie auch direkt erhalten, wenn man $BaSeO_4$ 72 Stdn. in reiner geschmolzener Selensäure schüttelt und vorsichtig erstarren läßt. (Ztschr. f. physik. Ch. 101. 498—503. 30/6. [24/4.] Breslau, Chem. Inst. d. Univ.) R. J. MEYER.

Harry B. Weiser, *Oxyhydrate*. III. (II. vgl. Journ. Physical Chem. 24. 505; C. 1921. I. 238.) Vf. untersuchte jetzt Chromoxyhydrate. Durch Fällung eines Chromsalzes mit Alkali wurde kein definiertes Chromoxyhydrat erhalten. Auch das als GIGNETS Grün bezeichnete Präparat ist kein Hydrat. Wss., frisch in der Kälte gefälltes Chromoxyhydrat ist in Säure l. und wird durch Alkali gefällt; durch längeres Stehen oder durch Erwärmung altert es u. wird unl. Beide Arten sind nicht isomere oder allotrope Modifikationen; sie sind 2 extreme Fälle von einer Reihe hydrierter Oxyde, die sich in ihrer Struktur, ihrer Reaktivierung in Säure und Alkali usw. wohl voneinander unterscheiden. Wenn frisch gefälltes Chromoxyhydrat schnell auf 500° erhitzt wird, so erhitzt es sich selbst weiter bis zu Weißglut. Durch Ausfällen von Chromoxyhydrat bei verschiedenen Temp. zwischen 0 u. 250° konnten Verb. erhalten werden, deren Farben von Graublau bis leuchtend Grün ausfielen, was Vf. auf die verschiedene Struktur und den verschiedenen Wassergehalt zurückführt. Positiv geladenes kolloidales Chromhydroxyd wird durch Peptisation des Hydroxyds mit Chromchlorid und durch Hydrolyse des Chlorids oder Nitrats, nicht des Acetats, erhalten. Die fällende Kraft der Kalisalze nimmt mit den verschiedenen Anionen in folgender Reihe ab: Ferricyanid, Chromat, Dichromat, Sulfat, Jodat, Oxalat, Bromat, Chlorid, Bromid, Chlorat, Jodid. Negatives Chromoxyhydrat wird durch Peptisation des Hydroxyds mit KOH oder NaOH erhalten, wobei KOH die stärkere peptisierende Kraft hat. $Ba(OH)_2$ peptisiert nicht. Die ausfallende Kraft der Kationen fällt von Ba zu Li, Na, K; stabilisierend wirken Sulfat, Chlorid, Acetat. Durch Alkali peptisiertes Chromoxyhydrat adsorbiert die Hydroxyde von Fe, Mn, Co, Ni, Cu und Mg und bringt sie auf diese Weise kolloidal in Lsg. Chromoxyhydrat hat schwach sauren Charakter. Chromoxydgallerte wird durch Fällung des positiven oder negativen Kolloids mit oder ohne Zusatz von Sulfat oder Acetat gebildet. Dabei darf die Konz. der wss. Lsg. nicht zu gering sein, u. die Fällung darf nicht zu langsam erfolgen. (Journ. Physical Chem. 26. 401—34. Mai. Houston [Texas], RICE Inst.) GERLACH.

Nobuji Sasaki, *Photochemische Untersuchung über die Einwirkung von Ferrisalzen auf Jodide*. (Eine neue umkehrbare photochemische Reaktion.) Die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes nach der Gleichung:



im Dunkeln u. unter dem Einfluß verschiedenartiger Lichtbestrahlung wurde in der Weise untersucht, daß nach gewissen Zeiten das freie J in der Reaktionsflüssigkeit mit $Na_2S_2O_3$ titriert wurde. Da durch Einw. von Ferrisalz auf Jodid beständig J freigemacht wird, so ist große Genauigkeit von der Titrierung zu erwarten.

Es ergab sich, daß die Rk. zwischen Ferrisalz und Jodid bezw. zwischen Ferrosalz und freiem J deutlich lichtempfindlich ist, und zwar die erstere durch Belichtung verzögert, die letztere befördert wird. Das Dunkelgleichgewicht, das sich einstellt, gleichgültig ob man die Reaktionsflüssigkeit herstellt durch Mischen der Komponenten der linken oder der rechten Seite obiger Gleichung in den angegebenen molekularen Verhältnissen, wird durch Licht, entgegen dem gewöhnlichen Verh. der J-Verbb. und der Wrkg. der Temperaturerhöhung, nach der Seite der Jodidbildung verschoben, wobei sich ein wohldefiniertes, von der Lichtintensität abhängiges Gleichgewicht einstellt. Diese umkehrbare photochemische Rk. ist äußerst einfacher

Natur und verläuft im Sinne der Gleichung: $\text{Fe}^{++} + \text{J}^{\cdot} \xrightleftharpoons[\text{Licht}]{\text{Dunkel}} \text{Fe}^{\cdot} + \text{J}$. (Ztschr.

f. anorg. u. allg. Ch. 122. 61—72. 1/6. [Jan.] Kyoto, Chem. Inst. d. Univ.) BISTER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Frank L. Hess, *Uranhaltige Asphaltitsedimente in Utah*. Das V. U-haltiger Asphaltite im südöstlichen Teil von Utah wird beschrieben und ihre geologische Entstehung erläutert. (Engin. Mining Journ. Press. 114. 272—76. 12/8. U. S. Geol. Survey.) ZAPPNER.

Raymond B. Ladoo, *Epsomit, sein Vorkommen, Gewinnung und Behandlung*. Epsomit oder Epsomsalz, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ist ein n. Bestandteil des Seewassers, von Salzseen und Salzquellen und wird daraus durch Abdampfen gewonnen. Es ist entstanden durch Einw. von H_2SO_4 auf Serpentin, Talk, Magnesit und andere Magnesiumgesteine. Bericht über die hauptsächlichlichen Fundorte wie Staßfurt, Epsom, Montmartre bei Paris und viele Orte Amerikas. Beschreibung der Gewinnung reinen Salzes, vor allem aus Kieserit. (Chem. Age 7. 203—4. 12/8. N. S. Bureau of Mines.) GRIMME.

C. A. H. von Wolzogen-Kühr, *Das Vorkommen von Sulfatreduktion in tieferen Erdlagen*. Durch bakteriologische Unters. von Bodenproben, gewonnen auf dem Quellgebiete der Amsterdamer Dünenwasserleitung gelegentlich der Erbohrung neuer Brunnen längs des Sprengkanals, wurde nachgewiesen, daß in Tiefen von ca. 10 bis 37 m Sulfatreduktion infolge der Tätigkeit von Mikroben, besonders *Microspira desulfuricans*, stattfindet, vielfach begleitet von grauer Farbe der Sandproben oder von blauer bis blauschwarzer Farbe der Lehmproben infolge B. von FeS. Ein Einfluß von Mn-Verbb. gemäß der Theorie von VAN DER SLEEN braucht hierbei nicht angenommen zu werden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 108—18. 20/6. [24/2.] Heemstede.) GROSZFELD.

W. Petrascheck, *Kohlengologie der österreichischen Teilstaaten. I. Die Kohle führenden Formationen*. (Vgl. Montan. Rundsch. 14. 279ff.; C. 1922. III. 818.) Vf. behandelt weiterhin die österreichischen Tertiärablagerungen, die in großer Zahl und Mannigfaltigkeit Kohlenlager von zum Teil großer Mächtigkeit und Ausdehnung aufweisen. Die ältesten tertiären Kohlenlager führen echte Steinkohlen; im übrigen enthalten sie alle Übergänge von der Steinkohle zur Braunkohle und zum gemeinen Lignit. Die Flora der jüngeren Tertiärzeit scheint im Vergleich zu jener der älteren nicht so sehr auf eine Abnahme der Temp. als auf eine Zunahme der Feuchtigkeit schließen zu lassen. Zum Schluß erwähnt Vf. kurz die diluvialen Torfkohlen. (Montan. Rundsch. 14. 339—44. 16/8. Leoben.) ROSENTHAL.

E. Jäncke, *Betrachtungen über die Entstehung der Kalilager*. Die Theorie der Entstehung der Kalilager. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 417—18. 4/8. Heidelberg.) JUNG.

J. J. Jahn, *Über die Erdölvorkommen in Karpatho-Rußland*. Zusammenstellung von Literaturangaben über die Erdölvv. von Luga am oberen Ungflusse und von Jasina an den Theißquellen. (Petroleum 18. 1029—35. 20/8.) ROSENTHAL.

Ewald Pyhälä, *Ein Beitrag zur Genesis des Erdöls. (Die stickstoffhaltigen Verbindungen der Erdöle im allgemeinen und die des Bakuer Rayons im besonderen.)* Alle technisch wichtigen Erdöle enthalten N, der darin in Form hydrierter Pyridin- und Chinolinabkömmlinge auftritt. Die rosa bis violette Färbung, die bei der Dest. der Erdöle in Laboratorien auftritt, ist eine durch Einw. der Erdölbasen auf Mineralsäuren, die bei der Dest. entstanden sind, hervorgerufene Farbrk. Das N-haltige Erdöl von Szurachany bei Baku enthält Verbb., die sowohl saure als auch basische Eigenschaften besitzen, also als Aminosäuren aufzufassen sind, deren Ggw. nur so zu verstehen ist, daß die Desamidierung des in den Erdöllagerstätten in Fäulnis übergegangenen organischen Materials durch Aufnahme in wandernde Erdöle infolge der stark aseptischen Wrkgg. des Erdöls aufhören mußte, und daß die Aminosäuren auf solche Weise durch geraume Zeiten bis auf die Ggw. in den Erdölen erhalten geblieben sind. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß diese Fettprodd. keine so überaus wichtige Rolle bei der Erdölb. gespielt haben, wie es die organischen Erdölbildungstheorien voraussetzen, sie sind vielmehr nur als akzessorische Bestandteile aufzufassen. (Petroleum 18. 1069—73. 1/9. Helsinki [Helsingfors.])

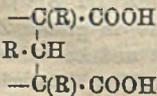
ROSENTHAL.

D. Organische Chemie.

A. H. W. Aten, *Elektrolytische Reduktion.* Technisch ist die elektrolytische Red. von geringerer Bedeutung, kann aber bisweilen im Laboratorium gute Dienste leisten, besonders wenn die Verunreinigung durch fremde Metallsalze (Zn) vermieden werden soll. Ausführlicher behandelt wird die Darst. von *Chromosalzen*, die leicht gelingt, und mit denen man z. B. *Acetylen* leicht zu *Äthylen* reduzieren kann; zur Red. von NaHSO_3 zu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ist so hohe Stromkonz. nötig, daß Red. mit Zn vorzuziehen ist; HNO_3 kann je nach Art der Kathode zu HNO_2 , NH_4OH oder NH_3 reduziert werden; die Red. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ über verschiedene Zwischenstufen zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ führt zu verschiedenen Nebenrk., wie näher ausgeführt wird; die Red. von *Ketonen* kann zu sekundären Alkoholen, Pinakonen und KW-stoffen führen; bei der Red. von $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ an Stelle der durch Zn kann man bei Ggw. von ZnCl_2 , die B. von $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ herbeiführen. (Chem. Weekblad 19. 349—52. 26/8. [1/7.] Amsterdam)

GROSZFELD.

Franz Feist, *Isomerieverhältnisse in der Glutaconsäurereihe.* In Fortsetzung seiner früheren Arbeiten (LIEBIGS Ann. 370. 41; C. 1910. I. 254) lehnt Vf. die Auffassung THORPES (vgl. BLAND u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 101. 1557. 1739; C. 1912. II. 1903. 1904) ab. Während THORPE den Isomerenpaaren alkylierter Glutaconsäuren verschiedene Konst. zuschreibt und besonders den stabileren „normalen“ Formen die ungewöhnliche Formel mit zwei freien Vallyalenzen (nebenstehend) zuteilt, ist Vf. nach wie vor der Überzeugung, daß bei den Glutaconsäuren genau wie bei Fumar- und Maleinsäure geometrische (cis-trans) Isomerie besteht, und daß die Unterschiede im Verh. gegenüber den in der Fumarsäurereihe bestehenden Verhältnissen graduelle, nicht prinzipielle sind. Während in der Fumar-(Malein-)säure und in der Muconsäure eine fortlaufende Reihe konjugierter Doppelbindungen besteht, ist diese in der Glutaconsäure durch ein eingeschobenes CH_2 gestört. Es ist anzunehmen, daß der in dem konjugierten System der ersteren Säuren schon vorhandene erhöhte Ausgleich der Partialvalenzen sich in den Glutaconsäuren soweit als möglich einstellen wird. Demnach wird sich im Glutaconsäuremolekül eine Rivalität der beiden COOH -Gruppen mit ihrer $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung in bezug auf den Affinitätsausgleich in der Dreikohlenstoffkette herausbilden, also gewissermaßen eine Anziehung jeder der COOH -Gruppen auf die Doppelbindung. Dadurch wird die Oscillation des



„mobilen“ H-Atoms, der Wechsel der Phasen $(OH)O=C-CH_2^{\alpha}-CH^{\beta}=CH^{\gamma}-C=O(OH)$ und $(OH)O=C-CH^{\alpha}=CH^{\beta}-CH_2^{\gamma}-C=O(OH)$ und die Gleichwertigkeit der α - mit der γ -Stellung erklärlich. Ebenso ist es verständlich, daß sich beim Durchlaufen der Phasen vorzugsweise oder ausschließlich die stabilere trans-Modifikation bilden wird, weshalb Glutaconsäure nur in einer Form existenzfähig sein wird. Bei den Homologen wird durch den Eintritt des Alkyls der Einfluß der $C=O$ -Doppelbindungen auf die Valenzverteilung beeinträchtigt, und zwar in dem Sinne, daß die dem eingetretenen Alkyl nächststehende $COOH$ -Gruppe bevorzugt wird. Je schwerer das Alkyl ist, um so größer ist diese Wrkg. Bei den alkylierten Glutaconsäuren zieht also das Alkyl gewissermaßen die Doppelbindung in seine Nähe und legt sie dort fest. Steht das Alkyl in β -Stellung, so kann es sich in dieser Beziehung nicht geltend machen, da beide Fälle identisch sind, wohl aber zeigt sich die Stabilisierung darin, daß die β -Alkylglutaconsäuren meist in zwei Formen (cis und trans) auftreten. α -(γ -)alkylierte Glutaconsäuren haben jedoch stets die Doppelbindung am alkylierten C-Atom, wie sich aus Oxydationsverss. und Nichtspaltbarkeit in optische Antipoden ergibt. In den Estern ist die orientierende Wrkg. der Alkylgruppe insoweit abgeschwächt, als diese sich (bei der Ozonidspaltung) als desmotrope Gemische erweisen. Diese Ansichten werden durch die nachstehend beschriebenen Unterss. bestätigt. In Übereinstimmung hiermit hat Vf. nachgewiesen, daß die β -Phenyl- α - (oder γ -) methylglutaconsäure nicht, wie THORPE behauptet, in 3, sondern nur in 2 Modifikationen existiert, der trans-Säure (F. 155°) u. einer nur wenig tiefer schm. cis-Säure (F. 151°), deren Ba-Salz in h. W. wl., in k. W. aber l. ist. Die Säuren vom F. 120 und 108° sind unreine Präparate der Säure vom F. 151°. (LIEBIGS Ann. 428. 25–40. 25/4. 1922. [9/7. 1921.] Kiel, Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Franz Feist, Über β -Phenyl- α -methylcarboxylglutaconsäureester und die Isomerie der Phenylglutaconsäuren. (Gemeinsam mit Paul Karl Breuer und Bernh. Lubricht.) Das aus Phenylpropionsäureester und Na-Malonester entstehende Na-Salz des Phenylcarboxylglutaconsäureesters wurde mit CH_3J in das Gemisch der isomeren Methylphenylcarboxylglutaconsäuretriäthylester, $C_{19}H_{21}O_6$, übergeführt. Trans Ester, monokline (JOHNSEN) Krystalle aus PAe. 33% des Gemisches. — Cis-Ester, fl. Kp₁₂ 210°, Kp₂₀ 218°, Kp₇₆₈ 355° (Estergemisch = Kp₁₂ 210°, Kp₂₀ 225°). Wie die Ozonspaltung zeigt, ist die CH_3 -Gruppe entgegen der Annahme von THORPE nicht an die doppelt gebundene CH-Gruppe, sondern in den Malonrest getreten. Die Ester sind also β -Phenyl- α -methyl- α -carboxylglutaconsäureester, $(ROOC)_2C(CH_3) \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot COOR$. Beide isomeren Ester geben nämlich beim Spalten der Ozonide nicht Benzoylmalonsäureester u. Brenztraubensäureester, sondern Benzoyl-isobornsteinsäureester (bezw. dessen Spaltprodd. Benzoesäure und Isobornsteinsäureester) u. Glyoxylsäureester (bezw. dessen Oxydationsprod. Oxalsäure). — Perozonid des trans- β -Phenyl- α -methyl- α -carboxylglutaconsäureesters, $C_{19}H_{21}O_{13}$, gelbliches Öl, unl. in k. W., rot l. in konz. H_2SO_4 , nach einigen Sekunden Aufschäumen und Verkohlung. — n. Ozonid des cis- β -Phenyl- α -methyl- α -carboxylglutaconsäureesters, $C_{19}H_{21}O_{13}$, weiße Krystalle, F. 144°. — Perozonid, Öl, goldgelb l. in konz. H_2SO_4 , nach einigen Sekunden Dunkelrotfärbung und Gasentw., aber keine Verkohlung. — β -Phenyl- α - (oder γ -)methylglutaconsäuren, durch Verseifung der Phenylmethylcarboxylglutaconsäureester. Trennung durch die Ba-Salze (vgl. vorst. Ref.). Trans-Säure. Ba Salz ll. in h. W., F. 155°. — Cis-Säure. Ba-Salz wl. in h. W., F. 151°. Die Trans-Säure wird durch Alkali sehr leicht in die Cis-Säure, diese durch konz. HCl in geringem Maße in die Trans-Säure umgelagert. — Hydroxyanhydrid, aus der Cis-Säure mit Acetylchlorid, Krystalle aus Lg., F. 93–94°, gibt beim Kochen mit W. ein Gemisch von Cis- und Trans-Säure, beim Neutralisieren mit Na_2CO_3 ,

bei Ggw. von Casein und Reinigen über das Ag-Salz eine Säure vom F. 137° neben einem neutralen *Kondensationsprod.* $C_{11}H_{14}O_2$ oder $C_{12}H_{16}O_2$ vom F. 148°. Die Ozonisierung der freien Säuren gab keine charakteristischen Prodd. Bei der Ozonisierung der Ester zeigte sich, daß sich Cis- und Trans-Ester gleich verhalten u. als Gemenge der desmotropen Formen $C_2H_5OOC \cdot C(CH_3) : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ und $C_2H_5OOC \cdot CH(CH_3) \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot COOC_2H_5$ zu betrachten sind, in denen die erstere Form überwiegt. Die Spaltung der Ozonide liefert Benzoylessigester, Brenztraubensäureester, Benzoylpropionsäureester und Glyoxylsäureester. — *Trans-β-Phenyl-γ-methylglutaconsäurediäthylester*, Fl., Kp.₁₄ 191—192°. Liefert das n. *Ozonid*, $C_{16}H_{20}O_7$, Krystalle aus Aceton. F. 142°, die wss. Lsg. reagiert kaum sauer, nicht sofort l. in Sodalsg., gelb l. in 10%ig. KOH, konz. H_2SO_4 färbt unter Aufzischen dunkel. — *Cis-Phenylmethylglutaconsäurediäthylester*, Kp.₁₆ 184—185°, Kp.₄₀ 214°, Kp.₅₃ 220°. (LIEBIGS Ann. 428. 40—59. 25/4. 1922. [9/7. 1921.] Kiel, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Franz Feist und Paul Karl Breuer, *Neue Beiträge zur Kenntnis der beiden β-Methylglutaconsäuren*. Die erneute Unters. der Konfiguration der beiden *β-Methylglutaconsäuren* hat diese strittige Frage noch nicht endgültig geklärt, doch deutet viel dahin, daß, wie es die Regel ist, die niedrig schm. *β-Methylglutaconsäure* (F. 115—116°) als Cis-Säure und somit die hochschm. (F. 149°) entweder als Trans-Säure (mit Doppelbindung) oder als „normale“ Säure im Sinne THORPES (vgl. vorvorst. Ref.) anzusehen ist. — *cis-(labiler)-β-Methylglutaconsäureester*, $C_{10}H_{16}O_4$, Kp._{0.51} 91,5°, Kp.₁₁ 124°, Kp.₂₀ 138°, Kp.₃₃ 148°. — *trans-(normaler)-β-Methylglutaconsäureester*, $C_{10}H_{16}O_4$, Kp.₇₀ 165°. — *Ozonid* des labilen cis-Esters, $C_{10}H_{16}O_7$, dickes Öl, swl. in W., gibt bei der Spaltung Acetessigester, Essigsäure und wenig Oxalsäure. Das *Ozonid* des isomeren Esters verhält sich ebenso. Bei der Einw. von Cl_2 auf den cis-Ester wurden folgende beiden Verb. erhalten: *Dichlor-β-methylglutaconsäureester* (muß wohl heißen: *Dichlor-β-methylglutarsäureester?* d. Ref.), $C_{10}H_{16}O_4Cl_2$, orangegelbes Öl, Kp.₁₃ 159—161°. — *Trichlor-β-methylglutaconsäureester* (*Trichlor-β-methylglutarsäureester?* d. Ref.), $C_{10}H_{16}O_4Cl_3$, Kp._{0.57} 116,5°, Kp._{7.70} 155,0°, Kp.₁₁ 169—171°. — *Dibrom-β-methylglutarsäurediäthylester*, $C_{10}H_{16}O_4Br_2$, aus reinem cis-Ester u. Br in Chlf. Kp._{0.11} 108°, Kp._{2.10} 133°, Kp.₁₃ 159—160°. Lieferte mit Na-Malonester nicht die erwarteten Umsetzungsprodd., sondern *Äthantetracarbonsäuretetraäthylester*, $(C_2H_5OOC)_2CH \cdot CH(COOC_2H_5)_2$ (Krystalle aus A., F. 76°), und wahrscheinlich *Oxalbuttersäureester*, $C_2H_5OOC \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$. (LIEBIGS Ann. 428. 59—68. 25/4. 1922. [9/7. 1921.] Kiel, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Franz Feist, *Über α,β-Dimethylglutaconsäure*. (Zum Teil gemeinsam mit Paul Karl Breuer.) *cis-α,β-Dimethylglutaconsäureester*, $C_{10}H_{18}O_4$ ($C_{11}H_{18}O_4?$ d. Ref.), aus Isodehydracetsäureester, Kp. 242—243°, Kp.₂₀ 139—140°, Kp.₁₀ 124—125°. Bei der Darst. desselben Esters aus Methylglutaconsäureester mit Na u. CH_3J entstand einmal überraschenderweise *cis-α,α,β-Trimethylglutaconsäureester*, $C_{12}H_{20}O_4$ ($C_{12}H_{20}O_4?$ d. Ref.), Kp.₁₃ 130—131°. — *trans-(normaler)-Dimethylglutaconsäureester*, aus der zugehörigen Säure vom F. 148° mit A. u. H_2SO_4 , Kp.₁₅ 129—130°, addiert Br schwer. — *Chininsalz der cis-Säure*, $C_7H_{10}O_4 \cdot 2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 6H_2O$, Nadelbüschel. — Die übrigen Alkaloidsalze der cis- und trans-Säure waren amorph erstarrende Öle. — *Ozonid* des cis-Esters, $C_{11}H_{18}O_8$, Öl, unl. in W. Gibt bei der Spaltung Acetessigester und Methyläthylketon, letzteres aus Methylacetessigester durch weitere Spaltung. Der cis-Ester ist also ein Gemisch der beiden desmotropen Formen (vgl. vorst. Ref.). — *Ozonid* des trans-Esters, $C_{11}H_{18}O_{10}$, dickes Öl, gibt bei der Spaltung fast nur Acetessigester. Der Unterschied zwischen beiden isomeren Estern ist mehr gradueller als prinzipieller Natur, und nichts läßt auf verschiedene Konst. im Sinne des Gegensatzes der „normalen“ zur Doppelbindungs-

formel schließen. Wenn von verschiedener Konst. gesprochen werden darf, ist dies nur in dem Sinne zulässig, daß die Doppelbindung zwischen α, β - und β, γ -Stellung wechselt. (LIEBIGS Ann. 428. 68—75. 25/4. 1922. [9/7. 1921.] Kiel, Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

E. Darmois, *Wirkung der Säuren auf das Ammoniummolybdomalat*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 294; C. 1922. I. 1331.) Von den NH_4 -Salzen der beiden vom Vf. dargestellten Molybdoäpfelsäuren ist das stark rechts drehende ($[\alpha]_{D_{20}} = +22^\circ$ ungefähr) Salz $2\text{MoO}_3, \text{C}_4\text{H}_8\text{H}_4(\text{NH}_4)_2$ sehr empfindlich gegen die Einw. der Basen, die es schließlich in ein Gemenge des neutralen Molybdats und Malats verwandeln. Es ist ebenso empfindlich gegen Säuren. Fügt man z. B. zu 1 g des Salzes (etwa $\frac{2}{1000}$ Mol.) $\frac{2}{1000}$ Mol. HCl und verd. zu 50 ccm, so nimmt die Drehung mit wachsendem x sehr rasch ab und strebt dem Grenzwert $-22'$ (bei 18°) zu. Dasselbe geschieht bei Anwendung von HNO_3 und H_2SO_4 . Verd. man nur zu 10 oder 5 ccm, so erfolgt die Abnahme von α rascher; bei jeder Konz. wird aber von den drei genannten Säuren ein Grenzwert des Drehungsvermögens erreicht, welcher sich mit der Konz. nur wenig ändert, und welcher der Entstehung einer Verb. entspricht, die von der Säure nicht verändert wird. Dies ist sehr wahrscheinlich die Säure $\text{MoO}_3, 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5$. Essigsäure wirkt ebenso wie die drei Mineralsäuren, jedoch weit schwächer, ihr Mono- und Dichlorsubstitutionsprod. sind weit wirksamer, am meisten das letztere. Bei der letzteren Säure ist von dem Säuregehalt Null an bis zum Gehalt $\frac{80}{1000}$ Mol. (in 50 ccm) die Abnahme des Drehungsvermögens der Gesamtmenge der vorhandenen H^+ -Ionen proportional, und zwar bewirkt im Durchschnitt $\frac{1}{1000}$ H^+ -Ion eine Verminderung von $[\alpha]$ um 62° . Die mit der Essig- und der Monochloressigsäure erhaltenen Zahlen sind weniger regelmäßig; innerhalb des Gebietes, in dem das OSTWALDSche Gesetz gültig ist und einigermaßen genaue Messungen sich ausführen lassen, ist die Abnahme pro $\frac{1}{1000}$ Mol. H^+ -Ion von derselben Größenordnung. Die Rk. gibt ein Mittel in die Hand zum *Nachweis geringer Mengen von Mineralsäuren in der Essigsäure*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1062—65. [10/4.*])

BÖTTGER.

H. v. Euler und Karl Myrbäck, *Verbindungen von Jod mit Bestandteilen der Stärke*. (LIEBIGS Ann. 428. 1—24. 25/4. 1922. [3/6. 1921.] Stockholm, Chem. Lab. d. Hohech. — C. 1922. III. 489.)

POSNER.

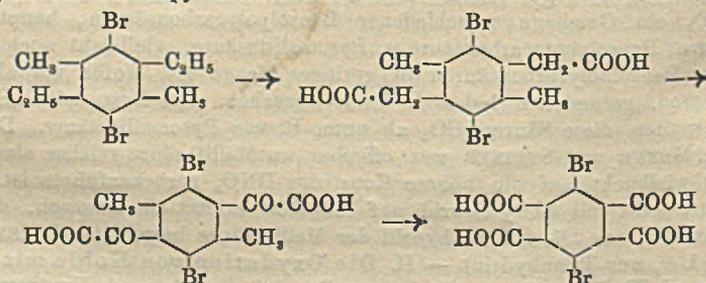
Jacob Meisenheimer, *Optisch-aktive Aminoxyde*. (III. Mitteilung.) (II. vgl. LIEBIGS Ann. 385. 117; C. 1912. I. 329). Die Darst. opt.-akt. Formen gelang auch bei rein aliphatischen Aminoxyden, so beim *Methyläthylallylaminoxyd*, und ferner beim *Methyläthylbenzylaminoxyd*, wobei ein ungemein geringes Drehungsvermögen beobachtet wurde, beim Methylpropylaminoxyd glückte sie nicht, vielleicht, weil hier die Unsymmetrie so minimal ist, daß keine Neigung zur B. enantiomorpher Krystallformen besteht. — I. Über das Methyläthylpropylaminoxyd (mit Hermann Bernhard). *Methyläthylamin*, Kp. $34-35^\circ$, aus Methyläthylanilin über das *Chlorhydrat des p-Nitrosomethyläthylanilins*, bei Darst. in möglichst konz. wss. Lsg. $80-90\%$ -Robprod., aus A. mit Ä., kanariengelbe Nadeln, F. 132° (Zers.), in Ä. spielend l., in W. u. Aceton schwerer. Umwandlung ins Amin beim Kochen mit NaOH, Einleiten der Dämpfe in HCl u. Zerlegen des Chlorhydrats mit konz KOH Ausbeute ca. 80% . *Pikrat* (mit A. Lohsner), $\text{C}_8\text{H}_8\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_6\text{O}_7$, aus A. hellgelbe w. l. Nadeln, F. 98° . — *Methyläthylpropylamin*, Kp. $91-92^\circ$ (vgl. v. GERICHTEN u. H. SCHRÖTTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 1458; EMMERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1510; C. 1909. I. 1927) aus $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH} \cdot \text{CH}_3$ und Propylbromid, nach erfolgter Rk. 1 Stde. erwärmt. Prod. in W. und wenig HCl gel., zum Sirup eingedampft. Zwecks Trennung von quartärem Salz mit verd. NaOH dest. und Dämpfe in HCl aufgefangen. Reinigung der Base durch Dest. Ausbeute $25-30\%$. — *Chlorhydrat*, filzige Nadeln, aus Aceton, etwas hygroskopisch, F. $177-179^\circ$. — *Pikrat*, gelbe

Blättchen, aus A., F. 94—95°. — *Platinchloriddoppelsalz*, $(C_6H_{15}N)_2H_2PtCl_6$, F. 176 bis 177° (vgl. v. GERICHTEN und SCHRÖTTER, l. c.). — *Oxyd*, beim Schütteln mit 10%ig. H_2O_2 bis zur Lsg. Fl. ausgeäthert, dann wss. Lsg. im Vakuum bei 30 bis 40° in Ggw. von Pt eingedampft. Sirup, *Pikrat*, $C_6H_{15}ON \cdot C_6H_5O_7N_3$, dunkelgelbe Körner, F. 106—107° aus viel W. oder wenig A. — *Chlorhydrat*, $C_6H_{15}ON, HCl$, aus Pikrat mit HCl und Nitrobenzol (vgl. MEISENHEIMER, LIEBIGS Ann. 385. 120; C. 1912. I. 329) nach Eindampfen der salzsauren Lsg. im Vakuum mit A. und Ä. fast weißes, an der Luft zerfließliches Krystallpulver, F. 53—56°. Daraus freies Oxyd mit $Ba(OH)_2$ in wenig W. als langsam erstarrender Sirup. Bräunt sich unter Annahme eines tranartigen Geruchs. Krystalle sehr hygroskopisch, nicht W.-frei erhalten. Reinigung durch Sublimation gelang nicht. (Vgl. MEISENHEIMER und BRATING, LIEBIGS Ann. 397. 287; C. 1913. I. 2100.) — *Platinchloriddoppelsalz*, $(C_6H_{15}ON)_2 \cdot H_2PtCl_6$, orangefarbene Spieße aus absol. A., F. 204—216°. In den Mutterlaugen rote Rhomboeder. — *Methyläthylpropylhydroxylammonium-d-bromcamphersulfonat*, $C_6H_{15}ON \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, aus Aminoxydchlorhydrat in W. mit d-bromcamphersulfosaurem Ag. Filtrierte Lsg. im Vakuum eingedampft. Krystallm. aus Essigester + Ä., Propylalkohol + Ä. oder Propionsäureäthylester. Harte, einheitliche Krystalle, sll. in W., CH_3OH , A. u. Essigester, F. 89—91°, $[M]_D = +273^\circ$. Die etwas höhere Drehung (+280°) bei den ersten Krystallisationen ist auf Beimengung von etwas bromcamphersulfosaurem Ammonium zurückzuführen. Auch Spaltungsverss. mit andern opt.-akt. Säuren waren negativ. Das d-camphersaure Salz krystallisierte nicht. — *Tartrat*, $C_6H_{15}ON \cdot C_4H_6O_6$, aus Aminoxyd mit d-Weinsäure in A. Aus Propylalkohol F. 99—100°, $[M]_D = +43^\circ$ (in verd. W.). — *Campher-nitronat*, $C_6H_{15}ON \cdot C_{10}H_{15}O_3N$, mit Nitrocampher (vgl. WERNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 865; C. 1912. II. 1895) in Propionsäureäthylester bei 60°. Krystalle, F. 82 bis 83° nach wiederholtem Umkrystallisieren, wl. in W. u. Ä., ll. in A., Bzl. u. Lg., noch leichter in Aceton und Chlf. Beim Aufbewahren Zers., $[M]_D = +425^\circ$ in Bzl.; +280° in A. Beim Zers. inaktive Aminoxydls. — II. Über das Methyläthylallylaminoxyd (mit ARTHUR LOHSNER). *Methyläthylallylamin*, $C_6H_{13}N$, beim Zutropfen von Allylbromid zu $CH_3NH \cdot C_2H_5$ in A., zum Schluß noch 1 Stde. gekocht. Ausbeute unbefriedigend infolge B. von quartärem Ammoniumsalz. Anarbeitung wie bei der Propylverb. Kp.₇₆₅ 88—89° nach Reinigung über das *Pikrat*, $C_6H_{13}N \cdot C_6H_5O_7N_3$, hellgelbe Nadeln, F. 90°, aus A., darin ll. Eine quantitative Best. der Anlagerung ergab Rk. von 97% sekundärem Amin mit Allylbromid, wobei 28, bezw. 33,5% in quartäres Salz verwandelt wurden. Mit 6%ig. H_2O_2 bei 1-tägigem Stehen Oxydation zum Aminoxyd, das nicht krystallisiert erhalten. — *Pikrat*, $C_6H_{13}ON \cdot C_6H_5O_7N_3$, aus der im Vakuum eingeengten Lsg. Gelbe Nadeln, F. 134—135° aus A., wl. in W. u. k. A., ll. in h. Umwandlung ins Chlorhydrat, wie beim Methyläthylpropylaminoxyd. Aus der wss. Lsg. mit d-bromcamphersulfosaurem Ag d-Bromcamphersulfonat, beim Eindampfen rasch erstarrender Sirup. Abtrennung von *d-bromcamphersulfosaurem l-Methyläthylallylaminoxyd*, $C_6H_{13}ON \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS \cdot H_2O$, mittels Essigester oder Äthylnitrat, dünne, seidenglanzende Nadeln, sll. in A., schwerer in W., F. 66—68°, $[M]_D = +270^\circ$ (in verd. wss. Lsg.). — *d-bromcamphersulfosaures d-Aminoxyd*, $C_6H_{13}ON \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS \cdot 2H_2O$, leichter l. Aus Äthylnitrat, dicke, flache Prismen, F. 57—58°, $[M]_D = +276^\circ$ (in verd. wss. Lg.), sll. in A., schwerer in W. Durch Abzug des Drehungsvermögens für das d-Bromcamphersulfosaureion in verd. wss. Lsg. bleibt für das Aminoxydion der Wert +, bezw. —3° übrig. Drehung des freien Aminoxyds noch schwächer, in verd. W. so gut wie Null; etwas stärker bei den akt. *Pikraten*, aus den Bromcamphersulfonaten mit pikrinsaurem Na. Aus A. breite, gelbe Blättchen, F. 133—134°, aus A., $[M]_D = +$, bezw. —10° in alkoh. Lsg. — III. Über das Methyläthylbenzylaminoxyd (mit ARTHUR LOHSNER). *Methyläthylbenzylamin*, $C_{16}H_{19}N$, beim Zutropfen von Benzylchlorid zu $CH_3NH \cdot C_2H_5$,

in A. u. 3 Stdn. Kochen. Aufarbeitung wie oben. Kp_{10} 85—87°. Mit A. mischbare Fl. von typischem Amingeruch, in W. wl. — *Pikrat*, $C_{10}H_{15}N \cdot C_6H_5O_7N_3$, hellgelbe Nadeln, F. 113° aus A. Nach Abdestillation der flüchtigen Amine mit verd. NaOH im Rückstand reichlich Methyläthylidibenzylammoniumchlorid. Mit konz. NaOH braunes, nicht krystallisierendes Öl. Daraus in W. *Methyläthylidibenzylammonium-pikrat*, $C_{17}H_{23}N \cdot C_6H_5O_7N_3$, orangegelbe Krystalle, F. 135—136° aus A. — *Methyläthylbenzylaminoxid*, beim Schütteln desamins mit 6%ig. H_2O_2 krystallisiert nicht, auch nicht das Chlorhydrat. — *Pikrat*, $C_{10}H_{15}ON \cdot C_6H_5O_7N_3$, aus A. gelbe Nadeln, F. 106—107°. In h. A. ll., in k. u. in W. wl. Spaltung des Aminoxids mit d-Bromcamphersulfosäure, damit gut krystallisiertes Prod., durch Umkrystallisieren aus Essigester oder Auslesen in die opt. akt. Komponenten trennbar. — *l-Methyläthylbenzylhydroxylammonium-d-bromcamphersulfonat*, $C_{10}H_{15}ON \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, dünne Nadeln, F. 149—151°, spielend l. in A., ll. in W., wl. in k. u. auch h. Essigester, ca. 1 g in 40 ccm. Leichter l. in Äthylnitrat, $[M]_D = +268^\circ$ (in W.). — *d-Methyläthylbenzylhydroxylammonium-d-bromcamphersulfonat*, $C_{10}H_{15}ON \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, dicke Prismen aus Essigester, in sd. ca. 1 g in 30 ccm l., sonst Löslichkeit ähnlich dem des l-Salzes, F. 141—143°, $[M]_D = +278^\circ$ (in W.). Für die Salze der Aminoxide mit inaktiven Säuren berechnet sich daraus für verd. ($1/30$ -n.) Lsgg., $[M]_D = +$, bezw. -5° . — *Aktive Pikrate*, F. 100—101°, vorher schwaches Sintern, drehen in A. fast gar nicht, die freien Oxyde in wss. Lsg. stärker, $[M]_D = +$, bezw. -12° . Bei Unters. der d-Bromcamphersulfonate nach Zusatz von NaOH annähernd derselbe Wert. (LIEBIGS Ann. 428. 252—85. 8/8. 1922. [12/12. 1921.] Berlin, Chem. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochschule. Greifswald, Univ.) BENARY.

Ernst Philippi, *Zur Kenntnis der Mellithsäure, Pyromellithsäure und ihre Entstehung bei der Oxydation der Kohle*. I. Die Oxydation von Kohle mit HNO_3 (mit Gertrud Rie). Bei dem Vers. zur Darst. von Mellithsäure nach READ HOLLIDAY und O. SILBERRAD (D. R. P. 214252; C. 1909. II. 1510) entstand diese nicht in nennenswerter Menge. Was die Unters. von HANS MEYER u. K. STEINER (Monatshefte f. Chemie 35. 163. 475; C. 1914. I. 1543. II. 623) anlangt, so wurde bei der Nachprüfung eine HNO_3 , D. 1,48—1,50 (statt 1,51), benutzt. Die Verss. zur Reinigung der erhaltenen Rohmellithsäuren ergaben jedoch auf keine Weise nennenswerte Mengen von reiner Mellithsäure, andererseits erwiesen sie sich aber bei der Verarbeitung auf Pyromellithsäure als vollwertig. Aus den Ergebnissen der Nachprüfung wird geschlossen, daß das direkt erhaltliche Rohprod. aus Kohle und HNO_3 ein Gemenge verschiedener Benzolpolycarbonsäuren, hauptsächlich Mellithsäure, Benzolpentacarbonsäure u. Pyromellithsäure, vielleicht auch anderer niedrigerer Benzolpolycarbonsäuren in geringer Menge ist, wofür vor allem die beim Rohprod. gefundenen hohen C-Werte sprechen. Bei Dest. mit H_2SO_4 und Disulfat spalten diese Säuren CO_2 ab unter B. von Pyromellithsäure. Das Rohprod. von MEYER und STEINER war offenbar an Mellithsäure reicher als das der Vff., was vielleicht auf die höhere Konz. der HNO_3 zurückzuführen ist. Reine Mellithsäure gibt mit Acetylchlorid auf 150—160° erhitzt ein Gemisch, das nach Unters. der Vff. aus Di- u. Trianhydrid der Mellithsäure besteht (nach MEYER und STEINER, l. c., nur Trianhydrid). — II. Die Oxydation von Kohle mit H_2SO_4 (mit Richard Thelen). Es wurde festgestellt, daß die Rk. nach VERNEUIL (C. r. d. l'Acad. des sciences 118. 195. 132. 1342. Bull. Soc. Chim. Paris 25. 684; C. 94. I. 467. 1901. II. 108) die besten Ausbeuten an *Pyromellithsäure* bei Verwendung von H_2SO_4 , D. 1,76—1,80 im Verhältnis von Kohle 1 : 12 in Ggw. eines Tropfens Hg liefert. Über den Einfluß der Temp. vgl. die Tabelle im Original. Das Verf. ist günstiger als das mit HNO_3 . Bei der Darst. wird fein gepulverte Holzkohle mit H_2SO_4 innerhalb 3 Stdn. allmählich bis ca. 250° erhitzt, darnach bis 315° so, daß in 1 Stde. 290—300° erreicht werden. Dabei ist Überschäumen durch Rege-

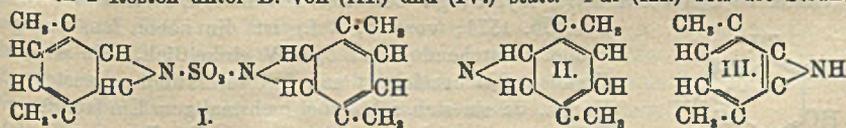
lung der Temp. zu verhindern. Bei 310–315° wird die Temp. bis zum Blasenwerfen und Aufblähen der M. gehalten, dann mit wenig W. und KHSO_4 dest. Ausbeute 6–7 g durchschnittlich aus 100 g Kohle. — Mit Heinrich Butterweck wurde ermittelt, daß auch natürliche Braun- u. Steinkohlen mit H_2SO_4 annähernd die gleichen Ausbeuten an Pyromellithsäure liefern. Graphit, Tierkohle, Kienruß erwiesen sich als widerstandsfähig. Über die B. von Benzolpentacarbonsäuren aus Cholesterin, Cholalsäure und Terpenen vgl. H. SCHRÖTTER, Monatshefte f. Chemie 29. 749; C. 1908. II. 1500. — III. Synthese der Pyromellithsäure aus technischem Xylol (mit Reinhard Seka und Norbert Froeschl). Das Verf. von FREUND und FLEISCHER (LIEBIGS Ann. 414. 5; C. 1917. II. 377) zur Darst. wurde auf das technische Xylol, hauptsächlich aus m-Xylol neben p-Verb. bestehend, übertragen. m-Xylol, sowie auch technisches ergaben als einziges Oxydationsprod. Pyromellithsäure. Die Acetylierung verläuft beim m-Xylol leichter wie beim p-Xylol, so daß eine Anreicherung des letzteren im technischen erzielbar ist. Ob die alleinige B. der Pyromellithsäure beim technischen Xylol gemäß den Formelnbildern (vgl. Original) verläuft, ist vor der Unters. des Acetylierungsverlaufs an reinem o-Xylol zweifelhaft. — 1,3-Dimethyl-4-acetylbenzol (vgl. V. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2566; C. 96. II. 1089) aus reinem m-Xylol mit CS_2 mit Acetylchlorid und AlCl_3 . Kp. 227–230°. Ausbeute 64% des angewandten Xylols. — 1,3-Dimethyl-4-äthylbenzol, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, Red. nach CLEMMENSEN, Kp. 184° (unkorr.). Ausbeute 88%. — 1,3-Dimethyl-4-äthyl-6-acetylbenzol, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$, Acetylierung wie bei m Xylol, Kp. 140–150°. Nadeln, F. 27°. — 1,3-Dimethyl-4,6-diäthylbenzol, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}$, Red. nach CLEMMENSEN, Kp. 105°. — 1,3-Dimethyl-4,6-benzoldicarbonsäure (?), $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$, aus 1,3-Dimethyl-4-äthyl-6-acetobenzol mit verd. HNO_3 8 Stdn. im Rohr bei 130°. Aus Eg., F. 266° (unkorr.). Oxydation des Ketons zu Pyromellithsäure erst bei Einw. von unverd. HNO_3 (1,32) bis zu 200°. Ausbeute 80%. — Beim techn. Xylol Acetylierung ohne CS_2 mit überschüssigem Xylol. Red. etc. wie beim m-Xylol. — IV. Synthese von substituierten Pyromellithsäuren (mit Reinhard Seka und Lilly Robinson) (vgl. NEF, LIEBIGS Ann. 237. 19). Beim Nitrieren von 1,4-Dimethyl-2-äthyl-5-acetylbenzol, bezw. 1,4-Dimethyl-2,5-diäthylbenzol (FREUND und FLEISCHER, LIEBIGS Ann. 414. 5; C. 1917. II. 377) ergaben sich Schwierigkeiten, indem gleichzeitig neben der Nitrierung teilweise Oxydation der Seitenketten erfolgt. Dagegen führt die Bromierung des KW-stoffes und Oxydation glatt zur Dibrompyromellithsäure über die faßbaren Zwischenstufen:



1,4-Dinitro-2,5-dimethyl-3,6-diäthylbenzol, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$, beim Zutropfen von KW-stoff zu HNO_3 (1,49) unter Kühlung, dann 3-std. Erhitzen im Wasserbade in sehr schlechter Ausbeute. Aus verd. A. F. 100° (unscharf unter Verfärbung, vorher Erweichen). — Nitrierung von 1,4-Dimethyl-2-äthyl-5-acetylbenzol ergab keine einheitlichen Prodd. Die kristallisierten Prodd. (FF. bis zu 159–162°) ergaben keine brauchbaren Analysenwerte. Bei unmittelbarer Oxydation des Rohprod. mit HNO_3 (1,52) unter Druck im Rohr bis 160–170° und Reinigung über das Ca-Salz B. von

Mononitropyromellithsäure, $C_{10}H_6O_{10}N$, Zers. bei 208° unter Verfärbung, nicht als Kriterium der Reinheit verwendbar (vgl. NEF, l. c.). — *Dinitropyromellithsäure*, $C_{10}H_4O_{12}N_2$, mit 10–12-facher Menge HNO_3 bis 190° . Schwach gelbes Krystallpulver, F. 190 – 200° (Zers.) (NEF 208– 225°). Auch ein Prod. von NEFs Zersetzungstemp. wurde erhalten, ergab aber keine brauchbaren Analyzenwerte. — *1,4-Dibrom-2,5-dimethyl-3,6-diäthylbenzol*, $C_{11}H_{16}Br_2$, beim Zutropfen von Schwefelbromür zu Dimethyldiäthylbenzol in HNO_3 u. Lg., erst in lauwarmem W., dann bei -15° in $2\frac{1}{2}$ Stdn. Überschüssiges Br mit Alkali entfernt. Gelbliche Lsg. verdunstet. Krystallm. aus Eg., dann Ä. Schwach riechende Nadeln, swl. in W., ll. in A., Ä., Lg. Aus Eg. F. 81 – 82° (unkorr.). Oxydation mit HNO_3 (1,35) durch Erhitzen im Rohr 2 Stdn. auf 140° , Öffnen und weiter Erhitzen nach Zugabe von HNO_3 (1,42) 2 Stdn. auf 170° . Prod. auf dem Wasserbade eingedampft. M. mit W. aufgeköcht. Dabei bleibt die *1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol-3,6-diessigsäure*, $C_{12}H_{12}O_4Br_2$, ungelöst. Aus Ä. Färbt sich von 180° an unter Zers. dunkel, kein scharfer F. — *1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol-3,6-diketocarbonsäure*, $C_{12}H_8O_6Br_2$, aus dem wss. Filtrat beim Abkühlen Öl, mit Ä. extrahiert. Daraus Nadeln, F. 232° (unkorr.). — *Dibrompyromellithsäure*, $C_{10}H_4O_8Br_2$, beim Eindampfen der wss. Lsg. nach dem Ausäthern, Lösen in wenig W. und Eindunsten des Filtrats im Vakuum. Stark hygroskopische, leicht zerfließliche, rosettenartige Krystalle, zur Reinigung in Ä. gel. und verdunstet. F.: bei 170° Veränderung unter Dunkelfärbung, fl. bei 215 – 220° unter Verkohlung, über 230° unter Gasentw. (LIEBIGS Ann. 428. 286 bis 313. 8/8. [24/1.] Wien, II. Chem. Lab. d. Univ.) BENARY.

Theodor Curtius und Friedrich Schmidt, *Die Einwirkung von Sulfurylazid, N_2SO_2 , auf p-Xylol*. Das äußerst explosive Sulfurylazid reagiert mit p-Xylol beim Erwärmen anders als die meisten Sulfonylazide, die bei Einw. auf aromatische KW-stoffe substituiert Sulfamide geben (vgl. CURTIUS und HAAS, Journ. f. prakt. Ch. 102. 86; C. 1921. III. 1077). Unter Entw. von N und erheblicher Mengen SO_2 wurden neben humusartigen Verb. die Sulfate von 3 Basen (A), (B), (C) und eine indifferente Verb. (D) erhalten, (A) von der Zus. $C_8H_{11}N$, *Pseudoxylylidin* bezeichnet, (B), (C), (D) von der Zus. C_8H_9N . p-Xylidin entstand bei der Rk. nicht. Die Rk. wird in Anlehnung an die B. der Norcaradiencarbonsäure aus Bzl. und Diazoessigester (BUCHNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 982; C. 1901. I. 1155) so erklärt, daß sich der Rest $>NSO_2N<$ zunächst an 2 KW-stoff-Moleküle unter B. von (I.) anlagert, dann Abspaltung von SO_2 erfolgt. Der dadurch entstehende Rest (II.) vereinigt sich nicht mit seinesgleichen, vielmehr findet Austausch von H zwischen 2 Resten unter B. von (III.) und (IV.) statt. Für (III.) soll die Struktur

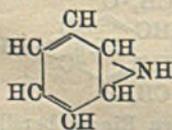


noch nicht bindend sein, da die Seitenkette bei der B. des neuen Ringes beteiligt sein könnte, was für das Pseudoxylylidin nicht in Betracht kommt, da mit Bzl. ein analoges Pseudoanilin entsteht (F. SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1581; nachst. Ref.). Auffallend ist die B. zweier verschiedener Pt-Salze aus dem Pseudoxylylidin, wahrscheinlich liegen cis-trans-Isomere vor. — *Sulfurylazid*, aus N_2Na und Sulfurylchlorid bei Zimmertemp. in 24 Stdn. bei Ggw. einer ganz geringen Menge W. Mit wenig Eis wird NaCl herausgel.; wasserhelles Öl. Beim Erhitzen sehr starke Detonation, manchmal spontan. Riecht erstickend, zeigt die physiologischen Eigenschaften von N_2H . Mit k. W. u. A. langsam Verseifung, rascher beim Erwärmen. Mit alkoh. $AgNO_3$ fast

sobald Nd. von N_2Ag . Beim Erwärmen mit p-Xylol bei 70° Gasentw. Temp. während einer Woche allmählich erhört (sonst leicht heftige Rk.) Feste dunkelbraune Prodd. abfiltriert, Xylol mit W. und Säure gewaschen, fraktioniert, dabei p-Xylylchlorid, entstanden durch Ggw. von etwas Sulfurylchlorid (vgl. THÖHL u. EBERHARD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2942; C. 94. I. 417) isoliert, daraus p-Xylylphthalimid, Nadeln, F. 120° (F. 117° nach LUSTIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2986; C. 96. I. 99). Festes mit Dampf behandelt, Alkali zugegeben und Basisches mit Dampf übergetrieben. Heftig pyridinartig riechendes Dest. mit HCl verdunstet. Rückstand hygroskopisches Chlorhydrat, radialstrahlige anisotrope Krystallm. Kolbenrückstand wenig N_2H und viel H_2SO_4 . Trennung der Basen durch Dest. bzw. über die Pikrate. — *Base A (Pseudoxylylidin)*, $C_8H_{11}N$, fl., leicht flüchtig, lebhafter Pyridingeruch. — *Chlorhydrat*, radialstrahlige Sternchen- und Federformen, nicht sehr stark doppelbrechend, sehr hygroskopisch. Bei mehrmaligem Eindampfen mit HCl zers. unter NH_4Cl -Abspaltung. — *Pt-Salz*, $(C_8H_{11}N)_2, H_2PtCl_6$, F. 148° , ll. in W., hellgelbe, anisotrope Plättchen. In der Mutterlauge ein zweites Pt-Salz in geringer Menge dunkelgelbe Krystalle, F. 181° unter Gasentw. und Schwarzfärbung. — *Pikrat*, $C_8H_{11}N, C_6H_5O_7N_3$, F. 152° , zll. in A. und W. Doppelbrechende Plättchen. — *Base B*, C_8H_9N , fl., Pyridingeruch, etwas geringer als bei A. — *Chlorhydrat*, C_8H_9N, HCl , lebhaft anisotrope Spieße und Plättchen, auch NH_4Cl -ähnlich, immer stark doppelbrechend, nicht hygroskopisch. F. $212-213^\circ$. Bei mehrmaligem Eindampfen mit HCl zers. unter B. von NH_4Cl . — *Pt-Salz*, $(C_8H_9N)_2PtCl_6$, rhombische Tafeln, F. 260° . — *Pikrat*, $C_8H_9N, C_6H_5O_7N_3$, glänzende Prismen, wl. in A. und W. F. 239° . — *Base C*, C_8H_9N , stark doppelbrechende rhombische Sternchen oder Plättchen, F. 112° , geruchlos, nicht flüchtig, wl. in k., leichter in h. W., swl. in Ä. Stark alkalisch gegen feuchtes Lackmus. — *Chlorhydrat*, C_8H_9N, HCl , glänzende prismatische Blättchen, F. 218° , stark anisotrop, nicht hygroskopisch. — *Pikrat*, $C_8H_9N, C_6H_5O_7N_3$, F. 218° , ll. in A. und W. Glänzende gelbe, anisotrope Nadelchen. — *Pt-Salz*, hellgelbe stark doppelbrechende Plättchen, F. 242° , vorher Entfärbung. In der Mutterlauge *Pt-Salz*, dunkelgelbe Krystalle, F. 181° unter starker Gasentw. — *Verb. D*, C_8H_9N , anisotrope Nadelchen und Tafeln, F. 85° , unl. in HCl, spielend l. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1571—85. 17/6. [28/3.] Heidelberg, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

Friedrich Schmidt, *Die Einwirkung von Sulfurylazid auf Benzol*. Die Zers. von Sulfurylazid in sd. Bzl. geht außerordentlich langsam vor sich und wurde daher in einem besonderen App. unter konstantem Druck von 4 Atm. ausgeführt. Im Gegensatz zu den Verss. mit p-Xylol (vgl. CURTIUS u. SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1571; vorsteh. Ref.) ist die neben humusartigen Prodd. entstehende *Base* C_6H_7N einheitlich. Sie wird als *Pseudoanilin* bezeichnet und hat vermutlich nebenstehende Konst., da sie sich schon bei mehrmaligem Eindampfen mit HCl unter Salmiakabscheidung zers. Die Base wurde nicht rein dargestellt. — *Pikrat*, $C_6H_7N, C_6H_5O_7N_3$. Krystalle aus A., F. 163° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1581—83. 17/6. [28/3.] Heidelberg, Chem. Inst. d. Univ.)



POSNER.

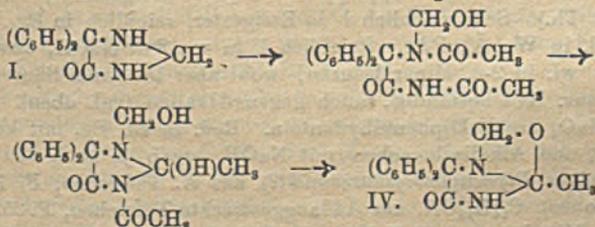
Friedrich Schmidt, *Über Hexamethylenimin und sein Verhalten bei der Oxydation*. Zum Vergleich mit dem Pseudoanilin (SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1581; vorst. Ref.) versuchte Vf. das damit isomere Hexamethylenimin durch Oxydation von *Hexamethylenimin* darzustellen. Letzteres läßt sich bequemer als bisher durch Erhitzen von Hexamethylenaminchlorhydrat gewinnen. Seine Identität mit dem nach v. BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3091. 43. 2853; C. 1905. II. 1216. 1910. II. 1807) dargestellten wurde erwiesen. Die Oxydation gelang nur mit

Silberacetat, führte aber nicht zu dem gewünschten Hexamethininin, sondern lieferte unter Ringverengerung α -Picolin.

Versuche. *Hexamethylendiamin*, aus Korksäureester über das Hydrazid, Azid und Hexamethylendiäthylurethan oder -diisocyanat. — *Hexamethylendiisocyanat*, $C_6H_{12}O_2N_2 = OCN \cdot [CH_2]_6 \cdot NCO$. Aus Korksäureazid beim Kochen mit Ä. erstickend riechendes Öl, Kp. 255°, gibt beim Kochen mit starker HCl *Hexamethylendiamin*. — *Hexamethylenimin*, heftig piperidinähnlich riechende Fl., raucht an der Luft, Kp. 126–127°, D.¹⁵ 0,829. — *Pikrat*, $C_{11}H_{16}O_7N_4$, hellgelbe, derbe Krystalle, F. 85°, sll. in A. — *Chlorhydrat*, sehr hygroskopisch. — *Chloroplatinat*, $C_{11}H_{16}N_4PtCl_6$. Krystalle aus A. oder W., F. 191° (Aufschäumen, vorher Sintern und Schwarzfärbung). Das von V. BRAUN angegebene wasserhaltige Salz vom F. 148° konnte nicht erhalten werden. — *Acetylhexamethylenimin*, Fl., Kp. 239–241°, ll. in W., zwl. in KOH. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1584–91. 17/6. [28/3.] Heidelberg, Chem. Inst. d. Univ.)

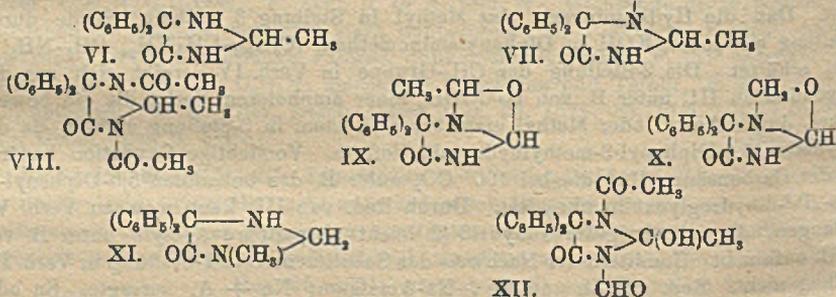
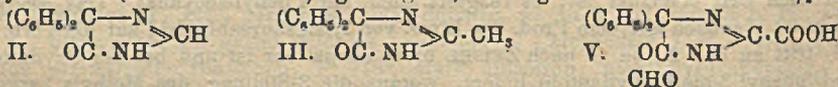
POSNER.

Heinrich Biltz, Karl Seydel, Edith Hamburger-Glaser, *Umsetzungen, die beim Acylieren von 5,5-Diphenyl-4-oxotetrahydroglyoxalin auftreten*. (Vgl. H. BILTZ und K. SEIDEL, LIEBIGS Ann. 391. 215; C. 1912. I. 1465.) Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf die Verb. I. werden zwar 2 Acetylcylen aufgenommen, jedoch nicht unter Ersatz der beiden an N gebundenen H-Atome, da nur das eine durch Verseifung entfernbare ist. Die Konst. dieses Prod. hat sich gemäß IV. ergeben. Es läßt sich zu 5,5-Diphenylhydantoin oxydieren, milde Oxydation ergibt Verb. III. IV. enthält ein reaktionsfähiges H-Atom, das durch Acetyl, Benzoyl oder auch CH_3 ersetzbar ist, es reagiert auch mit Phenylisocyanat. Das Acetyl-deriv. ist identisch mit dem Prod. der Einw. von Essigsäureanhydrid auf die Verb. I. CH_3 tritt an den N, da es nach ZEISEL nicht abspaltbar ist und bei der Oxydation 5,5-Diphenyl-3-methylhydantoin liefert, woraus die 3-Stellung des Methyls hervorgeht. Daß die Hydantoinverb. das Methyl in Stellung 3 enthält, wurde durch Spaltung mit schw. KOH in Diphenylaminomethan, $(C_6H_5)_2CH \cdot NH_2$, $CH_3 \cdot NH_2$ u. CO_2 erhärtet. Die 2-Stellung der CH_2 -Gruppe in Verb. IV. ergibt sich aus der Oxydation zu III. unter B. von $H \cdot COOH$, einer amphoterem Verb., die ein bewegliches, durch Acetyl oder Methyl ersetzbares H-Atom in 3-Stellung enthält, da die Oxydation 5,5-Diphenyl-3-methylhydantoin lieferte. Vorsichtige Oxydation bewirkt B. der Carbonsäure (V.), die bei 100° CO_2 unter B. des bekannten 5,5-Diphenyl-4-oxo- $\Delta^{1,2}$ -dihydroglyoxalin abspaltet. Durch Red. von III. kann man zu Verb. VI. gelangen, die mit Essigsäureanhydrid [2 leicht abspaltbare Acetylcylen unter B. von VIII. aufnimmt. Unmittelbarer Nachweis des Substituenten in 1-Stellung in Verb. IV. gelang nicht. Red. mit Zn und Eg, Na-Amalgam, Na + A. versagte. Sn oder Zn + HCl ergeben amorphe Prodd. HJ in Eg. lieferte 2 Verbb. der Zus. $C_{14}H_{18}ON$, die eine vermutlich Diphenyllessigsäureamid, die andere vermutlich ein cyclisches Dimere. Die B. von IV. wird nach dem Schema angenommen:



Das Verh. stimmt mit dieser Formel überein. IV. ist gegen h. Laugen, selbst schw. KOH sehr beständig, was eine in Betracht gezogene Formel VII. ausschließt. — Das verschiedene Verh. des Tetrahydroglyoxalins (I.) u. seines 2-Methylderiv. (VI.)

veranlaßte zur Einw. von Ameisensäure auf die beiden Verbb. Dabei wurde aus VI. eine als IX. aufgefaßte, durch Umlagerung entstandene Verb. erhalten, da weder mit Laugen, noch mit schw. KOH Formyl abgespalten wird, dagegen mit sd. HBr 2 C-Atome austreten unter B. von I. Entsprechend liefert Einw. von HCOOH auf I. das niedere Homologe X., dessen Zugehörigkeit zu den Oxidstoffen daraus geschlossen wird, daß alkal. Verseifungsmittel kein Formyl abspalten, dagegen konz. sd. HBr unter Rückbildung von I. X. ist in 3-Stellung durch Acetyl, Benzoyl u. CH₃ substituierbar. Das Methylderiv. gab bei der Oxydation Diphenyl-3-methylhydantoin und beim Erhitzen mit HBr 5,5-Diphenyl-3-methyl-4-oxotetrahydroglyoxalin (XI.), auch aus dem entsprechenden bekannten $\Delta^{1,2}$ -Dihydroglyoxalin mit Zn u. HCl erhältlich. — Alle hierhergehörige Glyoxalinderivv. mit besonders reaktionsfähigem H tragen dies in 3-Stellung und eine etwaige Doppelbindung in $\Delta^{1,2}$. — 5,5-Diphenyl-2-thiohydantoin, F. 235° (k. Th.*), mit HNO₃, wie bei den Thioharnsäuren (vgl. H. BILTZ u. K. STRUFE, LIEBIGS ANN. 423. 200; C. 1921. III. 1020; BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 120437; C. 1901. I. 1219) zu entschwefeln, gelingt nicht, wohl aber in wss. NaOH mit J unter Eiskühlung und Rühren in 2–3 Stdn. zu Diphenylhydantoin, F. 286° (k. Th.), aus A. — 5,5-Diphenyl-4-oxotetrahydroglyoxalin (I.) (vgl. BILTZ und SEYDEL, l. c.), die Menge Amylalkohol läßt sich bei der Darst. vermindern. — 5,5-Diphenyl-1,2-dimethyl-3-acetyl-4-oxo-1',2-oxidotetrahydroglyoxalin, C₁₉H₁₅O₃N₂ (Acetat von IV.), bei 3–4-std. Kochen mit Essigsäureanhydrid, Einengen, Absaugen der Krystalle, Waschen mit Essigester. Daraus F. 203–204° (k. Th.). Reichlich l. in A., Chlf., etwas weniger in Bzl., Essigester, kaum l. in PAe. Krystallform (nach A. JOHNSON, vgl. Original). Sd. Eg. verändert nicht bei 1 1/2-stdg.



Kochen. — 5,5-Diphenyl-1,2-dimethyl-4-oxo-1',2-oxidotetrahydroglyoxalin, C₁₇H₁₃O₃N₂ (IV.), bei 1/4-std. Kochen in A. mit wss. NaOH. A. verdampft, Lsg. mit CO₂ neutralisiert. Aus A. sechsseitige Doppelpyramiden, aus Essigester + PAe. Täfelchen, F. 204–205° (k. Th.). Sehr reichlich l. in Essigester, reichlich in Eg., A., Chlf., wl. in Bzl., kaum l. in W., Ä., PAe. Reichlich l. in w., 2-n. NaOH, unvollkommen in 2-n. NH₃-Lsg., wl. in 2-n. Mineralsäuren, wohl aber in konz. Säuren. Beim Abrauchen mit konz. HCl beständig, auch gegen Alkalien (vgl. oben). Oxydation in NaOH mit KMnO₄ ergab Diphenylhydantoin. Red. in sd. Eg. mit konz. HJ, Entfärben mit SO₂ und Alkalischemachen mit NaOH ergab je nach den Bedingungen mehr oder weniger Diphenyllessigsäureamid (?), aus A. Täfelchen, F. 170°, oder ein Isomeres (vgl. oben), C₁₄H₁₁ON, aus A. langgestreckte Täfelchen, F. 252° (k. Th.), wl. in organischen Mitteln, am reichlichsten in Eg., Essigester, A., unl. in Säuren und Laugen. Beständig bei 1/2-std. Kochen mit alkoh. NaOH, auch gegen schw. KOH.

*) Abkürzung nach Original.

Bei unzulänglicher Einw. von HJ oder bei Einw. von HBr faserige, asbestartige, nicht einheitliche Präparate, F. 220—240°. — *5,5-Diphenyl-1,2-dimethyl-3-benzyloxy-4-oxo-1',2-oxidotetrahydroglyoxalin*, $C_{24}H_{20}O_3N_2$, aus IV. mit Benzoylchlorid u. NaOH. Spießige Nadeln, F. 172° (k. Th.), aus A. Reichlich l. in Eg., Essigester, A., weniger in Chlf., Aceton, Bzl., kaum l. in k. W., Ä., PAe. Beim Verseifen Rückbildung von IV. — *Phenylisocyanatderiv.*, $C_{24}H_{21}O_3N_2$, beim Stehen in Chlf. Prismen, F. 210° (k. Th.), aus A. — *5,5-Diphenyl-1,2,3-trimethyl-4-oxo-1',2-oxidotetrahydroglyoxalin*, $C_{18}H_{19}O_3N_2$, aus IV. mit $(CH_3)_2SO_4$ und NaOH. Derbe Kryställchen aus Essigester, F. 177° (k. Th.), reichlich l. in A., Eg., Essigester, Aceton, Chlf., Bzl., wl. in W., Ä., PAe. Bei $1\frac{1}{2}$ -std. Kochen mit CrO_3 in Eg. B. von *5,5-Diphenyl-3-methylhydantoin*, F. 216—217° (k. Th.). Darst. eines Prod. durch weniger weitgehende Oxydation ($KMnO_4$ in Aceton oder Bzl.) gelang nicht. — *5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxo- $\Delta^{1,2}$ -dihydroglyoxalin*, $C_{16}H_{14}ON_2$ (III.), aus IV. in NaOH mit $KMnO_4$ bei 70—80° in wenigen Minuten, Filtrat mit CO_2 übersättigt; Prod. zur Entfernung von etwas Diphenylhydantoin in sd. n. HCl gel. u. mit NH_3 gefällt. Aus A. Prismen, F. 228 bis 229° (k. Th.). Reichlich l. in A., Eg., Essigester, Aceton, wl. in Ä., Chlf., Bzl., kaum l. in W. und PAe., mit starken Säuren und Basen B. von Salzen. Carbonat nicht W.-beständig. — *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{14}ON_2 \cdot HCl$, aus w. HCl glänzende, rhombische oder sechseckige Täfelchen, F. ca. 280° (k. Th.) unter Zers. und Bräunung; in W. wl. Aus A. sechseckige gestreckte Tafeln. — Aus III. in Eg. beim Kochen mit CrO_3 2—3 Stdn. B. von *5,5-Diphenylhydantoin*. — *5,5-Diphenyl-2-methyl-3-acetyl-4-oxodihydroglyoxalin*, $C_{18}H_{16}O_4N_2$, beim Kochen von III. mit Essigsäureanhydrid $\frac{3}{4}$ Stdn. Säulen (Messung von A. JOHNSON, vgl. Original), F. 149—150° (k. Th.). Mit alkoh. KOH Rückbildung von III. — *5,5-Diphenyl-2,3-dimethyl-4-oxodihydroglyoxalin*, $C_{17}H_{16}ON_2$, aus III. in alkal. Lsg. mit $(CH_3)_2SO_4$. Aus verd. A. sechseckige Säulen, F. 171—172°, bei 169° beginnendes Sintern. Reichlich l. in Eg., Essigester, Bzl., Chlf., etwas weniger in A. u. Aceton, wl. in Ä., swl. in PAe., fast unl. in W. 2—3-stdg. Kochen in Eg. mit CrO_3 ergab *5,5-Diphenyl-3-methylhydantoin*. — *5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxotetrahydroglyoxalin*, $C_{16}H_{16}ON_2$ (VI.), aus III. in sd. 2%ig. NaOH mit Na-Amalgam beim Schütteln oder mit Na in alkoh. Lsg. Prismatische Tafeln aus A., F. 180—181° (k. Th.). Reichlich l. in Eg., Chlf., weniger in A., Essigester, Aceton, Bzl., kaum l. in W., noch weniger in PAe. Nicht sauer, dagegen schwach basisch, etwas schwächer als bei den Dihydroglyoxalinen. — *Perchlorat*, $C_{16}H_{16}ON_2 \cdot HClO_4$, glänzende, rhombische oder sechseckige Blättchen, F. 235° (k. Th.) unter Zers.; reichlich l. in A., Aceton, mäßig in Essigester, Chlf., Bzl., kaum l. in W. u. Ä. $KMnO_4$ oxydiert in NaOH bei 70—80° zu *5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxodihydroglyoxalin*. — *5,5-Diphenyl-1,3-diacetyl-2-methyl-4-oxotetrahydroglyoxalin*, $C_{20}H_{20}O_5N_2$ (VIII.), aus VI. bei 1-std. Kochen mit Essigsäureanhydrid. Aus Essigester oder A. gestreckte Prismen, F. 195° (k. Th.). Mit sd. NaOH Verseifung zu III. — *5,5-Diphenyl-4-oxo- $\Delta^{1,2}$ -dihydroglyoxalin-2-carbonsäure*, $C_{16}H_{12}O_5N_2$, H_2O (V.), aus III. in verd. NaOH mit $KMnO_4$ bei Zimmertemp. Mit HCl glänzende Nadelchen, durch Umfällen gereinigt. F. ca. 65—66°. Gibt beim Erwärmen *5,5-Diphenyl-4-oxo- $\Delta^{1,2}$ -dihydroglyoxalin* (H. BILTZ und SEYDEL, l. c.). — *5,5-Diphenyl-1-acetyl-2-oxo-2-methyl-3-formyltetrahydroglyoxalin* (?), $C_{19}H_{18}O_4N_2$, entsteht aus letzterer Verb. beim Acetylieren neben der 3-Monoacetylverb. (H. BILTZ u. SEIDEL, l. c.) aus Essigsäureanhydrid, Prismen, F. 224—225° (Zers.), wl. oder unl. in den üblichen Mitteln, verhältnismäßig ll. in Eg. oder Essigsäureanhydrid. Verseifung mit sd., alkoh. KOH lieferte *5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxo- $\Delta^{1,2}$ -dihydroglyoxalin*. Daraus folgt, daß bei der B. des Nebenprod. Aufspaltung des Ringes und B. eines neuen unter Mitwirkung des einen Acetyls stattgefunden haben muß. Bei der Rk. wird primäre Anlagerung von Eg. an die Doppelbindung angenommen, wofür die B. von *5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxodihydroglyoxalin* beim Kochen von *5,5-Diphenyl-4-oxo-*

dihydroglyoxalin mit Eg. spricht. — *5,5-Diphenyl-1-methyl-4-oxo-1,2-oxidotetrahydroglyoxalin*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$ (X.), aus I. bei 3—4-stdg. Kochen mit konz. Ameisensäure. Aus A. glänzende, sechsseitige Blättchen, F. 260° (k. Th.). Sehr reichlich l. in Eg., Chlf., reichlich in Essigester, weniger in A. und Aceton, wl. in Bzl., swl. in W., kaum l. in Ä. und PAe. In w. NaOH reichlich l., nicht ganz so leicht wie IV., durch CO_2 fällbar. In Mineralsäuren etwas leichter l. wie IV., beständig gegen konz. HNO_3 . Ein zweites Formyl war nicht einföhrbar. Bei $\frac{1}{2}$ -std. Kochen mit HJ (1,7) oder konz. HBr Verseifung zu I. Oxydation in NaOH mit $KMnO_4$ bei 70 bis 80° ergab 5,5-Diphenylhydantoin. — *5,5-Diphenyl-1-methyl-3-acetyl-4-oxo-1,2-oxidotetrahydroglyoxalin*, $C_{18}H_{16}O_2N_2$, aus Diphenyl-1-methyl-4-oxo-1,2-oxidotetrahydroglyoxalin (X.) bei 3-std. Kochen mit Essigsäureanhydrid. Aus A. gestreckte, prismatische Tafeln, F. 127° (k. Th.). Beim Kochen mit alkoh. NaOH Wiederabspaltung des Acetyls. — *5,5-Diphenyl-1-methyl-3-benzoyl-4-oxo-1,2-oxidotetrahydroglyoxalin*, $C_{22}H_{18}O_2N_2$, aus X. mit Benzoylchlorid u. NaOH, aus Essigester Primen, F. 176° (k. Th.). Reichlich l. in Chlf., Essigester, Bzl., weniger in A., kaum in W., Ä., PAe. Mit alkoh. KOH bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen Verseifung. — Mit Phenylisocyanat keine Rk. der Methylverb. — *5,5-Diphenyl-1,3-dimethyl-4-oxo-1,2-oxidotetrahydroglyoxalin*, $C_{17}H_{16}O_2N_2$, aus X. mit $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH. Aus verd. A. prismatische, rechteckige Tafelchen, F. 146° (k. Th.). Reichlich l. in A., Eg., Aceton, Essigester, Chlf., Bzl., wl. in PAe., kaum l. in Ä. und W. Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. beim Erwärmen oder mit CrO_3 in Eg. ergab 5,5-Diphenyl-3-methylhydantoin, 1-std. Kochen mit rauchender HBr *5,5-Diphenyl-3-methyltetrahydroglyoxalin*, $C_{16}H_{16}ON_2$ (XI.), Lsg. mit NaOH bis zur alkal. Rk. versetzt. Aus verd. A. sechsseitige, prismatische Tafeln, F. 90° (k. Th.). Sehr reichlich l. in Eg., Chlf., Aceton, reichlich in A., Essigester, Bzl., kaum in W., Ä., PAe., unl. in Laugen. Zeigt basische Natur. — *5,5-Diphenyl-1-äthyl-4-oxo-1,2-oxidotetrahydroglyoxalin*, $C_{17}H_{16}O_2N_2$ (IX.), bei $1\frac{1}{2}$ —2-std. Kochen von 5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxotetrahydroglyoxalin (VI.) mit konz. Ameisensäure. Aus A. feine Nadelchen, F. 256° (k. Th.). Reichlich l. in A., Essigester, weniger in Aceton, Chlf., kaum in W., Ä. und Bzl., l. in w. NaOH. Mit Alkalien $HCOOH$ nicht abspaltbar. Weitere Formylierung gelang nicht. 2-std. Kochen mit CrO_3 in Eg. ergab 5,5-Diphenylhydantoin, 1-std. mit konz. HBr 5,5-Diphenyl-4-oxotetrahydroglyoxalin (I.). — Da sämtliche hier beschriebene Verb. das NH in 3-Stellung u. die Doppelbindung in 1,2-Stellung enthalten, ist dies auch für das 5,5-Diphenyl-4-oxodihydroxyglyoxalin (BILZ u. SEYDEL, l. c.), sowie sein Methylderiv. anzunehmen, für die früher Doppelbindung in 2,3-Stellung angenommen wurde, weil die Hydrolyse eine als Diphenylmethylaminoessigsäure angesprochene Verb. gab. Die Konst. in ersterem Sinne wurde noch durch Methylieren von Diphenyl-4-oxodihydroglyoxalin erhärtet, wobei das oben beschriebene 5,5-Diphenyl-3-methyl-4-oxotetrahydroglyoxalin (XI.) entstand. Red. mit Zn und HCl bei ca. $1\frac{1}{2}$ -std. Kochen. Oxydation in sd. Eg. mit CrO_3 ergab 5,5-Diphenyl-3-methylhydantoin, ebenso die der 3-Methylhydroverb. Danach bleibt die Frage der früheren Best. der Konst. noch offen. Möglicherweise hat die als Diphenylmethylaminoessigsäure angesprochene Verb. eine andere Zus. Verss. zur Synthese aus Diphenylchloressigsäure (BIETRZYCKI und HERBST, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 145; C. 1903. I. 465) oder Diphenylbromessigsäure scheiterten. Letztere gab bei Einw. von NH_3 oder $(NH_4)_2CO_3$ nur Benzilsäure. Diphenylessigsäure nach TSCHITSCHIBABIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 442; C. 1911. I. 883) nicht frei von Benzilsäure, rein erst bei 1-std. Erhitzen mit HJ-Eg., Aufhellen mit etwas PH_4J u. $\frac{1}{2}$ Stde. kochen, dann Eingießen in $NaHSO_4$ -haltiges W. — Diphenylbromessigsäure (vgl. SYMONS und ZINCKE, LIEBIGS Ann. 171. 131), beim Zutropfen von Br zu Diphenylessigsäure bei 150°. Gibt mit Harnstoff bei 150—170° Diphenylhydantoin.

Verss. zur Darst. der beschriebenen Oxidstoffe auf anderem Wege (mit Walther Schmidt) durch Einw. von CH_2O auf 5,5-Diphenyl-2-oxy-4-oxotetrahydroglyoxalin (BILTZ und SEYDEL, l. c.) führten nicht zum Ziel. Bei Einw. von Formol auf dem Wasserbade amorphe M., F. ca. 100° unter Aufschäumen, wahrscheinlicher ist B. von Oxymethylenverb. Mit W. auf dem Wasserbade Rückbildung der Ausgangsverb. Mit sd. Essigsäureanhydrid amorphes Prod. — Mit Formalin im Rohr über 170° Zers. Auch Verss. mit $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ u. Formaldehydgas waren ergebnislos. (LIEBIGS Ann. 428. 198—243. 8/8. 1922. [10/10. 1921.] Kiel u. Breslau, Chem. Instet d. Univv.) BENARY.

Paul Jacobson, *Zusammenfassung der Erfahrungen über die Umlagerung von Hydrazoverbindungen, nebst Betrachtungen über Möglichkeiten ihrer Deutung.* (Vgl. LIEBIGS Ann. 427. 142; C. 1922. III. 875.) Nach einem geschichtlichen Rückblick gibt Vf. eine ausführliche Zusammenfassung u. tabellarische Übersicht der einzelnen Versuchsergebnisse. An der Hand des bisherigen Materials ergaben sich folgende Regeln: p,p-Diphenyloide (Benzidin-)Umlagerung bildet, wenn beide p-Stellen des Hydrazokörpers frei sind, stets die Hauptrk.; sie tritt zuweilen ein, wenn eine p-Stelle durch einen abstoßbaren Substituenten besetzt ist, als Hauptrk. bei CO_2H und SO_3H , als Nebenrk. bei Halogen, OR und $\text{OCO}\cdot\text{CH}_3$, bei OR aber keineswegs immer. o,o-Diphenyloide Umlagerung ist in der Benzolreihe nie, in der Naphthalinreihe zuweilen sowohl bei freien als auch bei besetzten p-Stellen beobachtet worden. o,p-Diphenyloide (Diphenylin-) Umlagerung in der Benzolreihe als Hauptrk. bei einfacher p-Substitution durch Halogen, $\text{OCO}\cdot\text{CH}_3$, oder $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, ferner, wenn in einem Kern p- CH_3 , im anderen o- OC_2H_5 steht, als Nebenrk. zuweilen, wenn beide p-Stellen frei sind. Orthosemidin-Umlagerung tritt als wesentliche Rk. in der Benzolreihe bei einfacher p-Substitution durch CH_3 oder OR ein. Sie kann aber beeinträchtigt oder ganz zurückgedrängt werden, wenn auch o-Stellen zur Hydrazogruppe besetzt sind. Sie ist in Bzl.- und α -Bzl.-Naphthalinreihe die einzige Umlagerungsform, die bei zweifacher p-Substitution beobachtet ist, sofern nicht Substituentenabstoßung erfolgt. Als Nebenrk. tritt sie in der Benzolreihe bei einfacher p-Substitution durch Halogen oder $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ein. Unter Abstoßung eines Substituenten ist sie in der β -Bzl.-Naphthalinreihe wesentliche Rk. Stets gibt ein Kern mit besetzter p-Stelle den Platz zum Eintritt der Arylaminogruppe her. Parasemidinumlagerung tritt als wesentliche Rk. bei einfacher p-Substitution durch NH_2 oder $\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ ein. Sie begleitet die Orthosemidinumlagerung fast stets bei einfacher p-Substitution durch OR, namentlich wenn auch noch Substituenten in o-Stellen zugegen sind. Sie begleitet die Diphenylinumlagerung bei einfacher p-Substitution durch Cl oder Br und wenn der eine Kern p- CH_3 und der andere o-OR enthält. Unter Abstoßung von $\text{OCO}\cdot\text{CH}_3$ tritt sie ein, wenn in einem Kern p- $\text{OCO}\cdot\text{CH}_3$, im anderen p- CH_3 oder p-Br steht.

Den wesentlichsten Einfluß üben die p-Substituenten aus. Fehlen sie, so ist Benzidinumlagerung stets Hauptrk. Bei einseitiger p-Substitution wirken, soweit nicht Abstoßung des p-Substituenten erfolgt, $\text{OCO}\cdot\text{CH}_3$ und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ in Richtung der Diphenylinumlagerung, OR, NH_2 u. NHCOCH_3 in Richtung der Semidinumlagerung, und zwar OR vorzugsweise in Richtung der o-, NH_2 und $\text{NHCO}\cdot\text{CH}_3$ vorzugsweise in Richtung der p-Semidinumlagerung; CH_3 und die Halogene wirken in beiden Richtungen. Bei beiderseitiger p-Substitution tritt in der Benzolreihe, sofern nicht Abstoßung eines p-Substituenten erfolgt, ausschließlich o-Semidinumlagerung ein; hierbei wirkt OR in erster Linie, CH_3 in zweiter Linie dirigierend. Abstoßbare p-Substituenten sind CO_2H , SO_3H , Halogen, $\text{OCO}\cdot\text{CH}_3$ und OR. Vollständige Abstoßung wird bei CO_2H und SO_3H , partielle bei $\text{OCO}\cdot\text{CH}_3$ regelmäßig, bei Halogen nicht immer, bei OR nur selten beobachtet. S. Substituentenverteilung

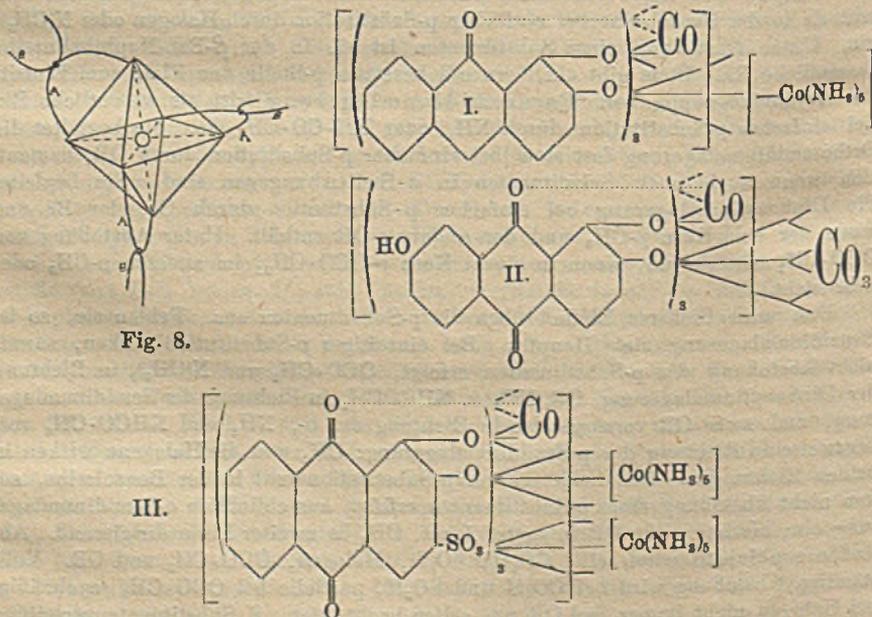
bei beiderseitiger p-Substitution bewirkt in der Benzolreihe starke Spaltungsneigung, solche besteht auch bei einseitiger p-Substitution durch OH und NH₂, sowie bei o-Substitution durch OH und NH₂.

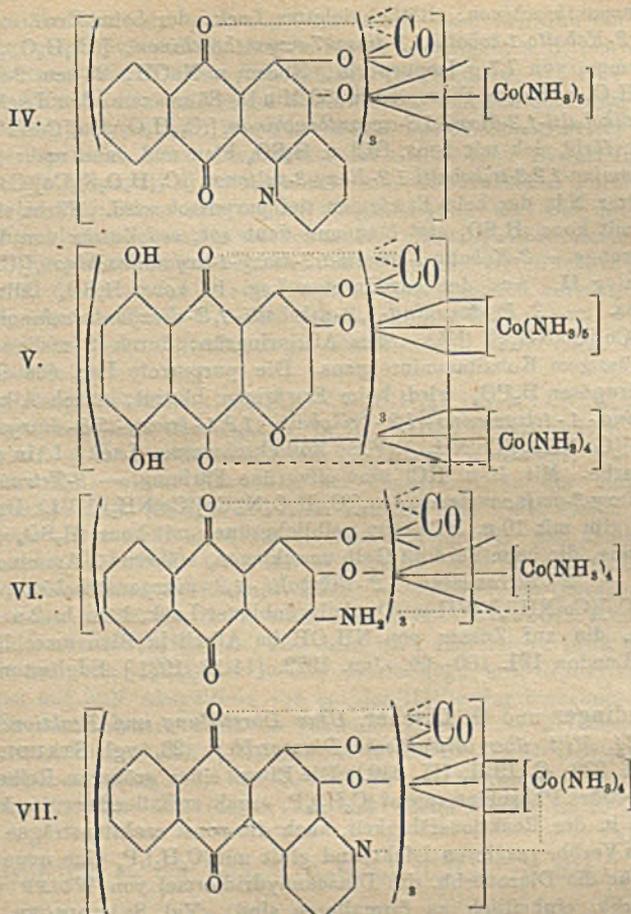
Bei a. Hydrazokörpern ist nie ein Umlagerungsprod. beobachtet worden, das eine andere Arylvereinigung aufweist als das Ausgangsprod. Alle Verss., die Hydrazoumlagerung mit Hilfe von Zwischenprodd. in Teilrkk. zu zergliedern, sind mißlungen. Man ist daher nicht berechtigt, in dieser Umlagerung etwas anderes als eine Austauschrk. zu erblicken. (LIEBIGS Ann. 428. 76—121. 25/4. 1922. [20/3. 1921.] Berlin, Lab. des Hofmannhauses.) POSNER.

Gilbert T. Morgan und J. D. Main Smith, *Untersuchungen über Restaffinität und Koordination*. Teil VII. *Kobaltlacke der Alizarinreihe*. (VI. vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 1066; C. 1921. III. 1115.) *Alizarin* gibt mit Kobaltamminreagens (s. u.) einen *komplexen Kobaltlack*, der 2 Kobaltatome u. 5 NH₃-Gruppen enthält (I.). In der gleichen Weise reagieren *3-Nitroalizarin* u. *6-Oxyalizarin*, unter bestimmten Bedingungen auch *7-Oxyalizarin*. Aus dem Lack der letzteren Verb. ließ sich ein *Kobaltkobaltlack* der Formel II. darstellen. Die vorstehend beschriebenen Verbb. stimmen darin überein, daß sie „Krebscherenstruktur“ (chelate structure; vgl. Abb.) besitzen, und zwar enthalten sie nur eine koordinierte „chelate“ Gruppe. Dahin gehören auch die Lacke aus *5,8-Dioxyalizarin*, *Alizarin-3-sulfonsäure* u. *Alizarin-grün* (IV.). — Aus *Alizarincyanin* erhält man einen Kobaltamminlack mit 2 „chelate“ Gruppen, von denen eine 5, die andere 4 Moleküle NH₃ gebunden hat. In diese Reihe gehören auch die Lacke aus *3-Aminoalizarin* (VI.) und *Alizarinblau* (VII.) — Diese „dichelate“ Alizarinlacke entsprechen der allgemeinen Gleichung:

$$m = 5 \left[n - \frac{(c + 4)}{5} \right],$$

worin m die Zahl der NH₃-Moleküle, n die der Kobaltatome und c die Anzahl der „chelate“ Gruppen bedeutet. Für die „monochelate“ Farbstoffe ($c = 1$) gilt daher $m = 5(n - 1)$.



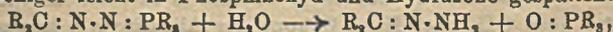


Experimentelles. *Kobaltaminreagens*. A) Man mischt 2-n. CoCl_2 , 5-n. NH_4OH und 5-n. H_2O_2 in solchem Verhältnis, daß 6 Moleküle NH_3 und $\frac{1}{3}$ Molekül H_2O_2 auf jedes Co-Atom kommen, z. B. 20 ccm 2-n. CoCl_2 , 20 ccm 5-n. NH_4OH und 10 ccm 20 Vol.-%ig. H_2O_2 . — B) Der Alizarinfarbstoff wird in so viel 5-n. NH_4OH gel. oder suspendiert, daß für jede OH- oder HO_2S -Gruppe ein Molekül NH_4OH vorhanden ist. — Man mischt die Legg. A und B in solchem Verhältnis, daß $\frac{1}{2}$ Atom Co auf jede OH- oder HO_2S Gruppe der Alizarinverb. kommt. Nachdem man 30 Min. geschüttelt hat, erwärmt man $\frac{1}{2}$ Stde. auf 60° unter Zufügen von wenig ccm starker wss. NH_3 u. kühlt dann in Eis ab. Der Nd. wird mit NH_4OH und mit W. gewaschen und dann im Vakuum über Natronkalk getrocknet. — *2-Pentammino-1,2-dikobalti-1,2-dioxyanthrachinon*, $[(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)_2\text{Co}][\text{Co}(\text{NH}_3)_5]$ (I). Violetter Nd., unl. in W., swl. in verd. Säuren und Alkalien, leichter l. in 5-n. NaOH zu einer tiefvioletten Leg., die NH_3 entwickelt. Gibt mit 10-n. HCl eine grüne Färbung, die beim Verd. in Rosa umschlägt. — *2-Pentammino-1,2-dikobalti-1,2-dioxy-3-nitroanthrachinon*, $[(\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_4\text{N})_2\text{Co}][\text{Co}(\text{NH}_3)_5]$. Färbt sich mit konz. HCl und H_2SO_4 olivgrün, bezw. vorübergehend blau. — *2-Pentammino-1,2-dikobalti-1,2-dioxy-6-oxyanthrachinon*, $[(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_5)_2\text{Co}][\text{Co}(\text{NH}_3)_5]$. Wl. in 5-n., unl. in 18-n. NH_4OH . Färbt sich mit HCl und H_2SO_4 grün, bezw. violett. — *2-Pentammino-1,2-dikobalti-*

1,2-dioxy-7-oxyanthrachinon. Rötlichvioletter Lack, der beim Erwärmen purpurrot wurde. — *2-Kobalto-1-kobalti-1,2-dioxy-7-oxyanthrachinon*, $[(C_{14}H_9O_8)_2Co]_2Co_2$ (II.). Beim Erwärmen von 7,7 g Isopurpurin, 50 ccm n.-NaOH, 25 ccm 2-n. $CoCl_2$ und 8 ccm 5-n. H_2O_2 auf dem Wasserbade (50 Min). Säure zers. den Lack. — *2-Pentammino-1,2-dikobalti-1,2-dioxy-5,8-oxyanthrachinon*, $[(C_{14}H_9O_8)_2Co][Co(NH_2)_5]$. Dunkelblauer Lack, färbt sich mit konz. HCl u. H_2SO_4 blau und dann mehr purpurrot. — *2,3-Dipentammino-1,2,3-trikobalti-1,2-dioxy-3-sulfonat*, $[(C_{14}H_9O_7S)_2Co][Co(NH_2)_5]_2$ (III.). Rötlichvioletter Nd., der beim Erwärmen tief purpurrot wird. Färbt sich mit 10-n. HCl grün, mit konz. H_2SO_4 erst blau und dann rot, auf Zusatz von W. grün und schließlich orange. — *2-Kobalto-1-kobalti-1,2-dioxy-4-oxyanthrachinon*, $[(C_{14}H_9O_8)_2Co]_2Co_2$. B. analog II. Aus der carminroten Lsg. in konz. H_2SO_4 fällt beim Verd. Purpurin aus. — *2-Pentammino-1,2-dikobalti-1,2-dioxyanthrachinon-4-chinolin*, $[(C_{17}H_7O_4N)_2Co][Co(NH_2)_5]$ (IV.). Aus Aliziarin grün, durch 3-malige Behandlung mit überschüssigem Kobaltamminreagens. Die purpurrote Lsg. des olivschwarzen Lacks in sirupöser H_3PO_4 wird beim Erwärmen blutrot, durch Alkali grün. — *2-Pentammino-4-tetrammino-1,2-trikobalti-1,2,4-trioxy-5,8-dioxyanthrachinon*, $[C_{14}H_9O_7)_2Co][Co(NH_2)_5][Co(NH_2)_4]$ (V.). Rötlichschwarzer Lack, l. in sd. 2-n. HCl mit roter Farbe. Mit 10-n. HCl eine olivgrüne Färbung. — *2-Tetrammino-1,2-dikobalti-1,2-dioxy-3-aminoanthrachinon*, $[(C_{14}H_7O_4N)_2Co][Co(NH_2)_4]$ (VI.). Dunkelpurpurroter Lack; gibt mit 10-n. HCl eine gelblichgrüne, mit konz. H_2SO_4 eine intensiv braune Färbung, die beim Verd. in Gelb umschlagen, während 3-Aminoalizarin sich abscheidet. — *2-Tetrammino-1,2-dikobalti-1,2-dioxyanthrachinon-3-chinolin*, $[(C_{17}H_7O_4N)_2Co][Co(NH_2)_4]$ (VII.). Dunkelgrünblauer Lack, l. in h. 2-n. HCl mit rötlicher Farbe, die auf Zusatz von NH_4OH im Alkali in Blau umschlägt. (Journ. Chem. Soc. London 121. 160–69. Jan. 1922. [14/12. 1921.] Edgbaston, Univ. Birmingham.)

SONN.

H. Staudinger und G. Lüscher, *Über Darstellung und Reaktionen von Phosphazinen*. (24. Mitt. über aliphatische Diazoverbb.) (23. vgl. STAUDINGER, Helv. chim. Acta 4. 239; C. 1921. III. 640.) Die Einw. einer größeren Reihe von Diazoverbb. auf tertiäre Phosphine, meist $(C_6H_5)_3P$, ergab auffallenderweise keine großen Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit, auch die sonst reaktionsträgen dicarbonylsubstituierten Verb. reagieren leicht und glatt mit $(C_6H_5)_3P$, eine neue Bestätigung dafür, daß für die Diazoverbb. die Diazoanhydridformel von WOLFF unrichtig ist und alle Verb. einheitlich zu formulieren sind. (Vgl. STAUDINGER, Helv. chim. Acta 4. 897; C. 1922. I. 1372.) Die Verss. entscheiden ferner zugunsten der ANGEL-THIELEschen Formulierung der aliphatischen Diazoverbb. (vgl. folgendes Ref.). Auch die Chinoxazine haben eine analoge Bindung (vgl. STAUDINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1895; C. 1916. II. 877). Dinitrochinonazid gibt wie die übrigen Diazoverbb. ein Phosphazin. Bei der Hydrolyse werden die Phosphazine mehr oder weniger leicht in Phosphinoxyd und Hydrazone gespalten:



in manchen Fällen schon durch Luftfeuchtigkeit. Ob hier ein Zusammenhang zwischen Farbe und Reaktionsfähigkeit der ungesättigten Gruppe wie bei anderen Verb. besteht, ist noch unbestimmt. Die erhaltenen Hydrazone sind mit den Prodd. aus Carbonylderiv. und Hydrazin identisch, ein neuer Beweis dafür, daß Hydrazideriv. nicht existieren. Bei der Hydrolyse des Triphenylphosphinglyoxyesterhydrazins wurde nur anti-Glyoxyesterhydrazon erhalten, danach liegt das Phosphazin in der Antiform vor. Ähnlich dem Triphenylphosphinbenzophenonazin (vgl. STAUDINGER u. MEYER, Helv. chim. Acta 2. 635; C. 1920. I. 653) zers. sich das Diphenylenderiv. beim Erhitzen, nur entsteht hier wenig Methylverb. und ist von dem Ketazin schwer trennbar. Beim Erhitzen anderer Phosphazine wurde zwar stets Zers. unter N-Entw., aber nicht die B. neuer Phosphinmethylene be-

obachtet. Die Annahme der primären Dissoziation beim Erhitzen der Phosphazine in die Komponenten ließ sich in einigen Fällen bestätigen, z. B. ließ sich bei vorsichtigem Erhitzen von Triphenylphosphinglyoxalesterazin, $(C_6H_5)_3P : N : N : CH \cdot COOC_2H_5$, im Vakuum Diazoessigester abdestillieren und von dem schwer flüchtigen $(C_6H_5)_3P$ trennen, ebenso war das Phosphazin aus Diazomalonester und Acetyldiazoessigester spaltbar. Diese Dissoziation ist ein weiterer Beweis für die Konst. der aliphatischen Diazoverbb. zu ungunsten der CURTIUSSchen Formulierung, da nach dieser bei der Phosphazinbildung Ringsprengung und bei der Dissoziation ein neuer Ringschluß angenommen werden müßte. Carbonylsubstituierte Phosphazine scheinen sich, hauptsächlich beim Erhitzen unter Atmosphärendruck, in komplizierter Weise zu zers., da unter den Prodd. Triphenylphosphinoxyd auftritt, eventuell erfolgt Vereinigung von P mit O durch intermolekulare Umlagerung, wie solche bei den Phosphiniminderivv. auftreten (vgl. STAUDINGER, Helv. chim. Acta 4. 861; C. 1921. I. 1368).

Triphenylphosphinbenzilazin, $C_{20}H_{15}ON_2P, (C_6H_5)_3P : N : N : C(C_6H_5)COOC_2H_5$, aus Benzoylphenyldiazomethan und $(C_6H_5)_3P$ in Ä. Gelbes Krystallpulver, F. 115—117° (Zers.), aus Chlf. + Ä. Beim Stehen mit 90%ig. A. Hydrolyse, Nd. von Benzilhydrazon. Mit HgO wieder Oxydation zur Diazoverb. In der Mutterlauge bei Ggw. von genügend A. $(C_6H_5)_3PO$. Beim Erhitzen des Phosphazins über den F. Abspaltung von etwas mehr als der berechneten Menge N. Aus der Schmelze mit Ä. Phosphinoxyd, bei Dest. im Vakuum $(C_6H_5)_3P$ und etwas nach Benzonitril riechende Fl. Rückstand tiefbraunes Harz. — *Triphenylphosphinglyoxylesterazin* (vgl. STAUDINGER u. MEYER, Helv. chim. Acta 2. 634; C. 1920. I. 653), das Nebenprod. bei der Darst. ist $(C_6H_5)_3PO$. Das Azin wird sehr leicht, beim Stehen in A., hydrolysiert. Nd. von $(C_6H_5)_3PO$; in der Mutterlauge anti-Glyoxylesterhydrazon. Beim Erhitzen auf 200° Abspaltung von ca. der Hälfte der berechneten Menge N: nur $(C_6H_5)_3PO$ nachweisbar. Dest. im Vakuum vgl. oben. — *Triphenylphosphin + Benzoyldiazoessigsäuremethylester*, $(C_6H_5)_3P : N : N : C(CO \cdot C_6H_5)COOCH_3, C_{28}H_{21}O_4N_2P$, aus den Komponenten in Bzl. bei 50—60° in ca. 5 Minuten. Schwach gelbes Krystallpulver, F. 132,5—133° (Zers.), aus Bzl. Beim Stehen in 90%ig. A. wahr-

scheinlich Hydrolyse zu der Verb. $C_{28}H_{21}O_4N_2P, (C_6H_5)_3P : N : NH \cdot \begin{array}{c} CO \cdot C_6H_5 \\ | \\ C \cdot COOH \\ | \\ OH \end{array}$, aus

Ä., F. 95,5—96,5°. Bei der Zers. Abspaltung beider N-Atome; isolierbar: $(C_6H_5)_3PO$ u. $(C_6H_5)_3P$. — *Triphenylphosphin + Cinnamoyldiazoessigsäuremethylester*, $C_{30}H_{21}O_3N_2P, (C_6H_5)_3P : N : N : C(COOCH_3)CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, schwach gelbe Verb., aus Bzl. und absol. Ä., F. 174°. — *Triphenylphosphinacetyl-glyoxylesterazin*, $C_{34}H_{23}O_3N_2P, (C_6H_5)_3P : N : N : C(CO \cdot CH_3)COOC_2H_5$, aus Acetyldiazoessigester und $(C_6H_5)_3P$ auf dem Wasserbade. Gelbe Krystalle, aus Chlf. mit absol. Ä., F. 90°. Wird leicht, schon an der Luft hydrolysiert, auch beim Kochen mit verd. A. Beim Erhitzen unter Atmosphärendruck völlige Zers., bei Dest. im absol. Vakuum Phosphin und Diazoverb. isolierbar. — *Triphenylphosphinoxomalonsäure-äthylesterazin*, $(C_6H_5)_3P : N : N : C(COOC_2H_5)_2$, aus $(C_6H_5)_3P$ und Diazomalonester in Ä. bei Feuchtigkeitsausschluß neben braunen Schmierern. Fast farblose Krystalle, F. 128° unter N-Entw. Leicht Hydrolyse zu Mesoxalesterhydrazon und Phosphinoxyd. Beim Erhitzen unter Atmosphärendruck Zers. in absol. Vakuum Spaltung in Diazomalonester und $(C_6H_5)_3P$. — *Triphenylphosphinoxomalonsäuremethylesterazin*, $C_{32}H_{21}O_4N_2P$, aus Chlf. mit absol. Ä. schwach gelbe Krystallm., F. ca. 92°. Bei ca. 110° im absol. Vakuum Dissoziation. — *Triphenylphosphin + Benzoylacetyl-diazomethan* (mit Nussberger), $(C_6H_5)_3P : N : N : C(CO \cdot CH_2)CO \cdot C_6H_5, C_{28}H_{21}O_3N_2P$, tiefgelbe Krystalle aus Chlf. mit absol. Ä., F. 128°, verpufft bei höherem Erhitzen.

Beim Erhitzen bei gewöhnlichem Druck Entw. von nicht ganz 2 Atomen N, im abso. Vakuum $(C_6H_5)_3P$ isolierbar. Hydrolyse erst mit sd. verd. A. unter B. von *Benzylacetylketonhydrazon*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$, Schüppchen, F. 111–112°; beim Erhitzen Zers. in N_2 u. Benzoylacetone. — *Triphenylphosphindinitrochinonazin*, $C_{24}H_{17}O_6N_4P$, aus Dinitrodiazochinon und $(C_6H_5)_3P$ in Chlf. Rote Krystalle, aus Chlf. + Ä., F. ca. 194°. Beständig; Hydrolyse erst bei 24-stdg. Kochen mit verd. A., dabei nur Phosphinoxyd nachweisbar. — *Triphenylphosphin + Diazofluoren* (vgl. STAUDINGER u. MEYER, l. c.). Die genauere Unters. der Zers. des Prod. ergab beim Erhitzen im Vakuum auf 210–230° einen tiefroten Rückstand, daraus mit Bzl. *Ketazin*, F. 264° und *Triphenylphosphindiphenylenmethylen*, tiefgelbe Kryställchen, F. 274°. (Helv. chim. Acta 5. 75. 1/2. 1922. [23/12. 1921.] Zürich, Techn. Hochschule.)

BENARY.

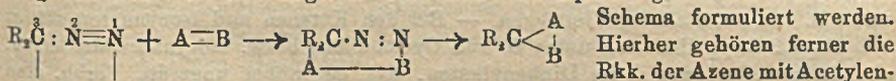
H. Standinger, *Über aliphatische Diazoverbindungen und Ketene*. (25. Mitt. über aliphatische Diazoverbindungen.) (24. vgl. STAUDINGER und LÜSCHER, Helv. chim. Acta 5. 75; vorst. Ref.) 38. Mitt. über Ketene. (37. Mitt. Helv. chim. Acta 4. 887; C. 1921. III. 1374.) Während Vf. früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1884; C. 1916. II. 877) zu dem Schluß gelangte, daß die aliphatischen Verbb. nicht nach der Formel von ANGELI und THIELE, sondern von CURTIUS konstituiert seien, kommt er jetzt auf Grund einer größeren Reihe von Beobachtungen zu dem umgekehrten Resultat. Zwischen Diazoverbb. und Aziden haben sich dabei mannigfache Beziehungen ergeben und auch eine Reihe neuer Vergleiche u. Folgerungen für die Rkk. der Ketene und Isocyanate. Alle Verbb. sind analog gebaut (vgl. die Tabelle). Die Verbb., die sich von ungesättigten N-Molekül ableiten, werden zusammenfassend *Azenderivv.* benannt, wobei die übliche Bezeichnung Diazoverbb., Azide, Stickoxydul in der Regel beibehalten wird, ebenso die Formel von THIELE und ANGELI mit 3- und 5-wertigem N. Für die Verbb., die sich von der CO-Gruppe ableiten, wird der Name *Carbonylene* vorgeschlagen unter Beibehaltung der Namen Ketene, Isocyanate.

Azenderivv.	Carbonylenderivv.
$H_2C : N \equiv N$ gelb	$H_2C : C : O$ farblos
$(CH_3)_2C : N \equiv N$ rot	$(CH_3)_2C : C : O$ gelb
$(C_2H_5)_2C : N \equiv N$ blaurot	$(C_2H_5)_2C : C : O$ orange
$C_6H_5OOC \cdot CH : N \equiv N$ gelb	$C_6H_5OOC \cdot C(CH_3) : C : O$ farblos
$(C_6H_5OOC)_2C : N \equiv N$ hellgelb	$(C_6H_5OOC)_2C : C : O$ farblos
$HN : N \equiv N$ farblos	$HN : C : O$ farblos
$CH_3N : N \equiv N$ farblos	$CH_3N : C : O$ farblos
$C_6H_5N : N \equiv N$ gelbgrün	$C_6H_5N : C : O$ farblos
$C_6H_5CO \cdot N : N \equiv N$ farblos	$C_6H_5CO \cdot N : C : O$ farblos
$O : N \equiv N$ farblos	$O : C : O$ farblos

Einige farblose Ketenderivv., die tieffarbig sein sollten, werden noch spektroskopisch untersucht. — Bei den Rkk. der Azene fällt auf, daß einige bei allen Verbb. auftreten, andere auf ganz bestimmte Verbb. beschränkt sind. Ein großer Teil der Rkk. läßt sich so erklären, daß die Rkk. am endständigen N-Atom eintreten (Schema I), sie finden bei allen Azenderivv. ungefähr gleich leicht statt, da Art und Substitution des ersten Atoms relativ wenig auf das dritte einwirkt. Andere Rkk. finden derart statt, daß sich nicht nur das erste, sondern auch das dritte Atom beständig (Schema II); hier bestehen große Unterschiede im Verh. der einzelnen

Verbb.: Schema I. $\overset{3}{A} : \overset{2}{N} \equiv \overset{1}{N} <$; Schema II. $\overset{3}{A} : \overset{2}{N} \equiv \overset{1}{N}$. Zu den Rkk. nach Schema I. gehört vor allem die Rk. der Azenderivv. mit Phosphinen. Aus Diazoverbb. entstehen Phosphazine (vgl. vorst. Ref.). Analog reagieren Azide und Stickstoff-

wasserstoffsäuren primär unter B. von Phosphaziden, die in der Regel sich in Phosphiniminderiv. zers. (STAUDINGER und HAUSER, *Helv. chim. Acta* 4. 861; C. 1922. I. 1368). N_2O setzt sich, wenn auch träger, mit $(C_2H_5)_3P$ ebenso um. Die Additionsrkk. an das ungesättigte P-Atom sind beweisend für die ANGELI-THIELESCHE Formel. Hierher gehören ferner die Red. der aliphatischen Diazoverbb. und Azide, sowie die Einw. von GRIGNARDS Reagens, das aliphatische Diazoverbb. in substituierte Hydrazone (vgl. ZERNER, *Monatshefte f. Chemie* 36. 1624; C. 1914. I. 522) und Stickstoffwasserstoffsäuren in substituierte Diazoaminoverbb. verwandelt (DIMBOTH, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 39. 3905; C. 1907. I. 89). Unter Schema II. fällt 1. die Anlagerung der Diazoverbb. an ungesättigte Verbb., wobei große Unterschiede je nach Art der Substitution an der Äthylenbindung einerseits, der Diazoverb. andererseits auftreten. Carbonylderiv., Thiocarbonylderiv., Nitrosoderiv. u. Azoverbb. reagieren am leichtesten mit Diphenyldiazomethan, schwerer mit monocarbonylsubstituierten, die dicarbonylsubstituierten sind am reaktionsträgsten. Azide reagieren nicht oder sehr langsam. Alle Rkk. können primär gemäß nebenstehendem



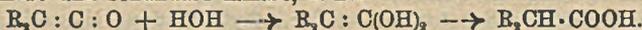
deriv. Acetylen reagiert mit Diazomethan leichter als mit Phenylazid (DIMBOTH u. FESTER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 43. 2219; C. 1910. II. 657). Ferner reagieren Nitrile und HCN mit Azenen, wo auch starke Unterschiede im Verh. auftreten. Bei der Einw. von N_2H auf Knallsäure und Methylcarbylamin (OLIVERI-MANDALÀ, *Atti R. Accad. dei Lincei, Roma* 19. I. 228; C. 1910. I. 1794) ist primär eine Anlagerung an den Methylen-C wahrscheinlich und sekundär Ringschluß. Die Unters. des Verh. von Cyanameisensäureester gegen Diazoverbb. steht noch aus, mit N_2H reagiert er leicht (OLIVERI-MANDALÀ, *Gazz. chim. ital.* 41. I. 59; C. 1911. I. 1297). — 2. Die Einw. von Verbb. der Zus. HR, wie Säuren, W., Alkohole, Amine erfolgt wahrscheinlich auch durch Anlagerung in 1,3-Stellung und 3. auch die Anlagerung von Halogen, Säurechloriden u. NO_2 . Die Red. der Azene kann je nach Reaktionsfähigkeit des dritten Atoms nach Schema I. oder II. verlaufen. Die Art des Reaktionsverlaufs ist weiter von dem Verf. der Red. abhängig. Die Zers. der Azene unter N-Entw. wird von der Art des dritten Atoms, sowie auch von den Substituenten stark beeinflußt. Der primär entstehende 2-wertige Rest ist stets unbeständig. Bei der Zers. aliphatischer Diazoverbb. kann durch Polymerisation B. von Äthylenderiv. oder von Ketzinen durch Anlagerung an unveränderte Diazoverbb. erfolgen. Der B. von Isocyanaten aus Säureaziden entspricht nach SCHRÖTER (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 42. 2345; C. 1909. II. 352) die Umlagerung carbonylsubstituierter Diazoverbb. zu Ketenen. Bei der Zers. von Phenylaziden in der Wärme entsteht nicht Azobenzol, sondern dunkle, vielleicht mit Anilinschwarz verwandte Prodd. Verschiedene Rkk. passen in keins der 2 Schemata; ihnen ist gemeinsam, daß dabei Salze mit den Azenen in Rk. treten ($NaHSO_4$, Na-Acetessigester etc.). Daß speziell monocarbonylsubstituierte Diazoverbb. besondere Rkk. zeigen können, ergibt sich aus dem Verh. des Diazoessigesters, der ein beständiges Hg-Salz liefert (BUCHNER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 28. 215; C. 95. I. 632), hierher gehört auch die Polymerisation des Diazoessigesters durch Alkali (CURTIUS, DARAPSKY u. MÜLLEB, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 41. 3140; C. 1908. II. 1578). — Bei den Rkk. der Carbonylene beobachtet man, wie bei den Azenen, daß die einen bei allen Verbb. auftreten, andere nur bei wenigen Vertretern. Auch hier wird angenommen, daß die Rkk. einmal am CO erfolgen (Schema I.), wobei die Art des dritten Atoms sowie der Substituenten von relativ geringem Einfluß ist, oder nach Schema II. am zweiten oder dritten Atom, wo die Rkk. mit der Art des dritten stark variieren. Hier bestehen große Unterschiede zwischen Isocyanaten und

Ketenen, bei letzteren sind die Substituenten am C-Atom (R_2) von großem Einfluß.

Schema I: $R_2\overset{\cdot}{C}:\overset{\cdot}{C}:\overset{\cdot}{O}$, bezw. $R\cdot\overset{\cdot}{N}:\overset{\cdot}{C}:\overset{\cdot}{O}$ oder $R_2\overset{\cdot}{C}:\overset{\cdot}{C}:\overset{\cdot}{O}<$, bezw. $R\cdot\overset{\cdot}{N}:\overset{\cdot}{C}:\overset{\cdot}{O}<$

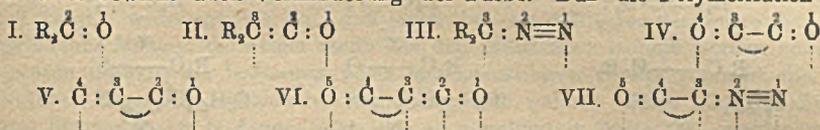
Schema II: $R_2\overset{\cdot}{C}:\overset{\cdot}{C}:\overset{\cdot}{O}<$, bezw. $R\cdot\overset{\cdot}{N}:\overset{\cdot}{C}:\overset{\cdot}{O}$.

Unter Schema I. fällt 1. die Einw. von Phosphiniminen auf Carbonylene (STAUDINGER und MEYER, *Helv. chim. Acta* 2. 635; C. 1920. I. 653); 2. die Anlagerung an tertiäre Phosphine; 3. die Einw. von Verb. der Zus. HR, wie W., Alkohole, Säuren, primäre und sekundäre Amine, z. B.:



Darnach sind die Ketene nicht Anhydride von Säuren, sondern von Enolen. Analog ist die Einw. von GRIGNARDS Reagens auf Carbonylene. Unter Schema II. fallen die Autoxydation der Ketene, die Rkk. mit ungesättigten Verb., wie Äthylenderiv., SCHIFFSchen Basen, Carbonylverb., Thioketonen, Nitrosoverb., meist unter B. von zersetzlichen Vierringen. — Bei den Ketenen und Isocyanaten sättigt sich die 2,3-Doppelbindung unter B. von Cyclobutan-, bezw. Isocyanursäurederiv. ab, daher sollte man beim Diphenylketen, das gegenüber ungesätt. Verb. eine reaktionsfähige Doppelbindung besitzt, besonders leichte Polymerisation annehmen, beim einfachen Keten, den Ketencarbonsäureestern u. den Isocyanaten mit reaktionsträger Doppelbindung dagegen langsamere. Das Verb. der Ketene ist aber gerade umgekehrt. Ein Vers. zur Erklärung wird unten gegeben. Vielfach erfolgt neben der B. von Cyclobutanderiv. noch die anderer Polymerisationsprodd. Die festere Bindung der CO-Gruppe in den Carbonylenen im Vergleich zu den Azenen zeigt sich beim Erhitzen. Die Abspaltung der CO-Gruppe erfolgt erst bei hoher Temp. unter tiefgreifender Zers. Der zweiwertige Rest $R_2C<$ ist in keinem Falle beständig. — Ein Vergleich von Azen- und Carbonylenderiv. ergibt, daß beide Gruppen durch Substituenten, sowohl hinsichtlich Farbe, wie Reaktionsfähigkeit in gleicher Weise beeinflußt werden. Alkyl- und Arylgruppen bewirken bei beiden besondere Reaktionsfähigkeit des dritten C-Atoms parallel mit starker Vertiefung der Farbe. Nach STARK wäre die starke Lockerung des Valenzelektrons am Methylenkohlenstoff die Ursache. Auch hinsichtlich der Lichtabsorption besteht vielfache Übereinstimmung. Eine Reihe ungesätt. Verb., hauptsächlich die Carbonylenderiv., werden von den Substituenten ganz anders als die Azene und Carbonylene beeinflußt; hier erhöht Carbonylsubstitution die Reaktionsfähigkeit u. vertieft die Farbe (vgl. die Tabelle im Original) im Gegensatz zu den Ketenen und Diazoverbb. Es liegen also 2 Klassen von ungesätt. Gruppen vor, die von Substituenten in verschiedener, oft gerade umgekehrter Richtung beeinflußt werden: 1. die Ket- und Diazogruppe, und 2. das Carbonyl und seine N-haltigen Deriv., Hydrazone, SCHIFFSche Basen, Ketazine und Phosphazine. Man kann annehmen, daß bei den Rkk. der Carbonylverb. die ungesätt. Natur des O entscheidend ist; am reaktionsfähigsten ist der O in den ungesätt. Ketonen u. Chinonen, dann folgen Aldehyde und gesätt. Ketone, bei den Säurederiv. ist er am reaktionsträgst. Substituenten an der Carbonylgruppe (I.) (nach THIELE) beeinflussen wesentlich die Reaktionsfähigkeit des ersten Atoms, dagegen ändern Ket- u. Diazogruppe (II. und III.) die des ersten, vor allem aber des dritten Atoms. Der Unterschied zwischen den reaktionsfähigen o-Diketonen und ungesätt. Ketonen einerseits und den reaktionsträgen carbonylsubstituierten Ketenen, carbonylsubstituierten und ungesätt. Diazoverbb. andererseits, wird dann so erklärt, daß im ersten Falle am Ende des konjugierten Systems verstärkte Partialvalenzen (IV. u. V.) sich befinden, womit Vertiefung der Farbe und Vergrößerung der Reaktionsfähigkeit zusammenhängt. Im anderen Falle beeinflußt die konjugierte Gruppe gerade das zweite

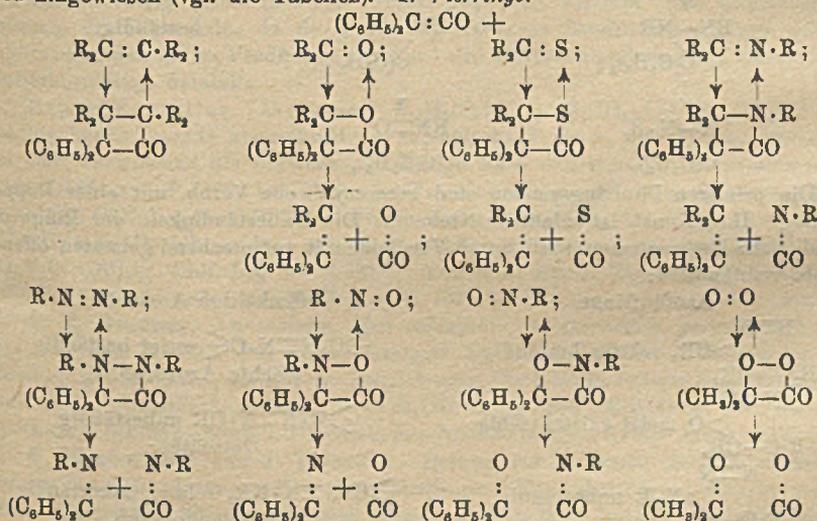
Atom, das für die Reaktionsfähigkeit von geringem Einfluß ist; die des dritten wird dadurch geschwächt (VI. u. VII.), so daß gerade an der Stelle, wo bei den Ketenen und Diazoverbb. Einw. nach Schema II. stattfindet, die ungesätt. Natur verloren geht. Dies bewirkt auch Verminderung der Farbe. Daß die Polymerisation der



Carbonylene anders beeinflußt wird wie die sonstigen Rkk., wird durch die Annahme erklärt, daß für die Polymerisation gerade die Reaktionsfähigkeit am zweiten Atom von ausschlaggebendem Einfluß ist; dann wird die Carbonylsubstitution die Tendenz zur Polymerisation infolge Ggw. einer vergrößerten Partialvalenz begünstigen. Nach den neueren Anschauungen über Atombau müssen die Moleküle an den durch Partialvalenzstriche bezeichneten Atomen besonders bewegliche Elektronen besitzen. (Helv. chim. Acta 5. 87—103. 1/2. 1922. [22/12. 1921.] Zürich, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

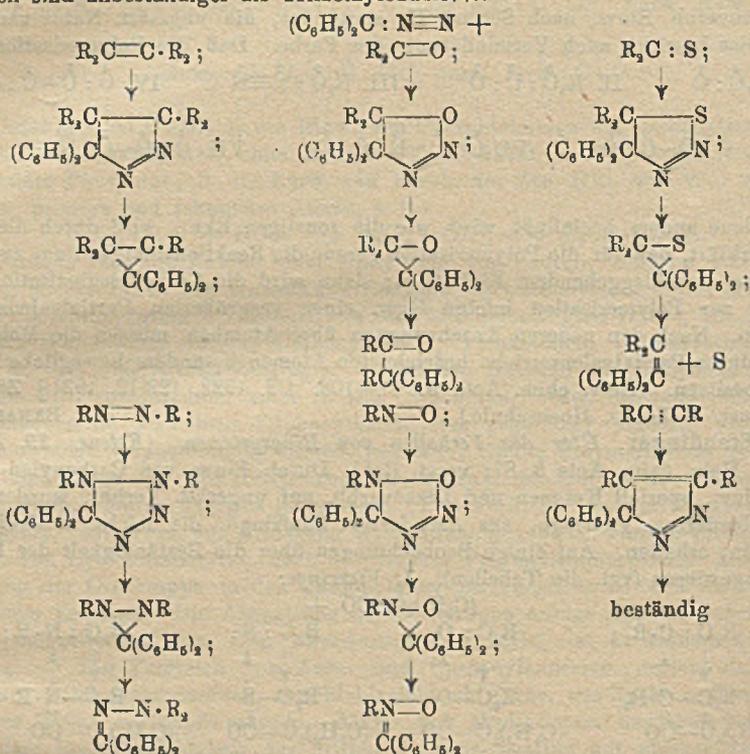
BENARY.

H. Staudinger, *Über das Verhalten von Ringsystemen. (Ketene. 39. Mitt.)* (38. vgl. Helv. chim. Acta 5. 87; vorst. Ref.) Durch Einw. von Carbonylen- und Azenderivv., speziell Ketenen und Diazoverbb. auf ungesätt. Verb., werden aus Carbonylenderivv. Vierringe, aus Azenderivv. Fünfringe, die leicht in Dreiringe übergehen, erhalten. Auf einige Beobachtungen über die Beständigkeit der Ringe wird hingewiesen (vgl. die Tabellen). 1. Vierringe:

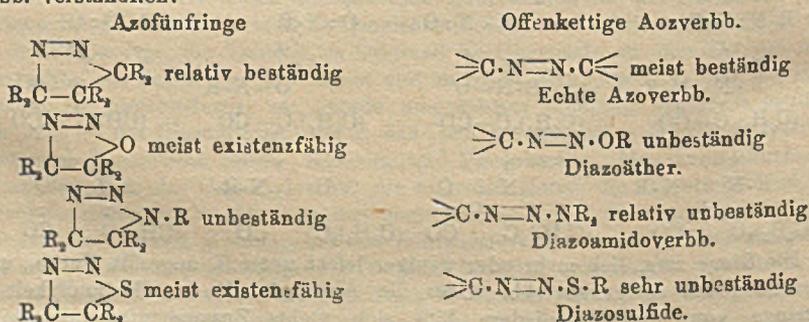


Die Ringe zers. sich mehr oder weniger leicht unter B. ungesätt. Verb., unter Umständen der Ausgangsverb. Über die Abhängigkeit der Beständigkeit der Vierringe von den Ringgliedern läßt sich nichts Zusammenfassendes sagen. β -Lactone und β -Thiolactone sind im Vergleich zu den β -Lactamen sehr unbeständig. Die Stabilität hängt stark von den Substituenten ab. Phenylsubstitution macht die Ringe oft wenig stabil. Die Prodd. aus Diphenylketen zersetzen sich leichter als die aus Dimethylketen. 2. Fünfringe entstehen aus Diazoverbb. und ungesätt. Verb. Die primären Prodd. sind hier großenteils nicht existenzfähig u. gehen sofort unter N-Entw. in Dreiringe über (vgl. folgende Tabelle). Letztere

zers. sich infolge der Spannung in mannigfaltiger Weise. Dreiringe mit Heteroatomen sind unbeständiger als Trimethylderivv.:



Die primären Fünfringsysteme sind heterocyclische Verbh. mit einer Doppelbindung. Ihre Konst. ist nicht feststehend. Die Unbeständigkeit der Ringe mit 3 und mehr Heteroatomen wird durch Vergleich mit entsprechend gebauten offenen Verbh. verständlich:



Beim Vergleich dieser Ringsysteme mit den entsprechenden mit 2 Doppelbindungen fällt auf, daß letztere beständiger sind und weniger leicht N abspalten als erstere. Dies scheint allgemein der Fall zu sein. Die zweifach ungesättigten Verbh. sind den aromatischen, die einfach ungesättigten den hydroaromatischen an die Seite zu stellen. (Helv. chim. Acta 5. 103-8. 1/2. 1922. [22/12. 1921.] Zürich, Chem. Inst. d. techn. Hochschule.)

BENARY.

A. Stoll, *Über Mutterkorn*. Die aus verschiedenen Gründen der raschen Abnahme der Wrkg. der Droge beim Aufbewahren, der anhaltenden pharmakologischen Wrkg. der Droge usw., unwahrscheinliche Annahme, daß einfache Amine vom Typus des Tyramins den Hauptträger der Mutterkornwrkg. darstellen, kann praktisch durch die Tatsache widerlegt werden, daß auch bei sorgfältigsten Methoden nur verschwindende Mengen derartiger Stoffe aus dem Mutterkorn isoliert werden konnten. Es wurde deshalb die Isolierung eines hochmolekularen Stoffes versucht, die dem Vf. durch besondere schonendste Arbeitsmethode gelang. Nach mäßigem Zusatz saurer Reagentien, z. B. Aluminiumsulfat, zu gepulvertem Mutterkorn werden durch erschöpfende Vorextraktion mit Ä. u. Bzl. aus 1 kg Droge ca. 350–400 g vollkommen alkaloidfreies Mutterkornöl mit l. sauren und neutralen Begleitstoffen, Pflanzensäuren, Phytosterin, Farbstoffen usw. herausgelöst. Durch das angesäuerte Zellmaterial wird dabei ein bisher unbekanntes, schön krystallisiertes Alkaloid, das *Ergotamin*, festgehalten, das durch Zugabe alkal. Mittel in Freiheit gesetzt und durch Extraktion mit den genannten Lösungsm. hochprozentig in einer Ausbeute von 0,1 bis 2,0 g aus 1 kg abgeschieden werden kann.¹⁾ Das Ergotamin geht beim Stehenlassen der alkoh. Lsg., rascher beim Kochen der Lsg. in CH₃OH in einen isomeren wl. Stoff von schwächeren basischen Eigenschaften, das *Ergotaminin*, über, das aber wieder rückwärts in Ergotamin verwandelt werden kann. Beide Stoffe, wie sämtliche Alkaloide des Mutterkorns ergeben in Eg.-Lsg. nach Zusatz von Essigester mit konz. H₂SO₄ eine blaue Färbung. Von wesentlicher praktischer Bedeutung, insbesondere hinsichtlich der Beimengung von Mutterkorn zu Brotmehl, ist die geringe Beständigkeit des Ergotamins, das sich bald an der Luft unter Gelb- und Braunfärbung, selbst in 1%ig. weinsaurer Lsg., zersetzt. Die physiologische Prüfung des Ergotamins in der Form des *Gynergen Sandoz* hat ergeben, daß das Ergotamin einen bis zu Verdünnungen von 1:10 Millionen aktiven Stoff mit typischer Mutterkornwrkg. darstellt.

Experimentelles: *Ergotamin*, C₂₈H₃₅O₅N₅ + 2(CH₃)₂CO + 2H₂O, stark lichtbrechende, gerade abgeschnittene, rhombische Prismen aus Aceton, welche an der Luft verwittern; die schwache einsäurige Base und ihre Verb. zersetzen sich beim Erhitzen auf 140°, bei 180° schmilzt eine braune M. unter Gasentw.; [α]_D²⁰ in 0,6%ig. Chlf.-Lsg. = –155°. – *Ergotaminin*, C₂₈H₃₅O₅N₅, dreieckige Blättchen aus CH₃OH, l. in Pyridin u. Eg., wl. in fast allen anderen organischen Lösungsm.; [α]_D²⁰ in 0,6%ig. Chlf.-Lsg. = +381°. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 60. 341–46. 29/6. 358–64. 6/7. 374–83. 13/7. 1922. [19/10. 1921.]) MANZ.

G. E. Brunner, *Paniculatin, das Alkaloid von Aconitum paniculatum Lam.* Das aus den Knollen des rispenförmigen Eisenhuts isolierte Alkaloid ist nicht identisch mit Aconitin; der mit der Bezeichnung *Paniculatin* belegte Stoff, C₂₉H₃₅O₇N, stellt kleine rhombische Prismen aus CH₃OH dar, F. 263°, Mol. Gew. 509. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 60. 357–58. 6/7. Diessenhofen, Zürich, Eidgen. Techn. Hochschule.) MA.

E. Winterstein und J. Teleczky, *Beitrag zur Kenntnis der Bestandteile des Safrans*. 1. Abhandlung. *Über das Pikrocrocine*. Der Inhalt deckt sich im wesentlichen mit der gleichlautenden etwas kürzer gefaßten Mitt. der Vff. (Helv. chim. Acta 5. 376; C. 1922. III. 381.) (Ztschr. f. physiol. Ch. 120. 141. 1/6. [25/3.] Zürich, Techn. Hochschule.) BENARY.

K. Alb. Vesterberg, *Beiträge zur Chemie der Terpene, Phytosterine und Harze*. I. *Über das Vorkommen von Amyrin*. Es wird eine Zusammenstellung darüber gegeben. Aus dieser geht hervor, daß Amyrin ein gewöhnlicher Bestandteil vieler

¹⁾ In einem früheren Referat (vgl. SPIRO u. STOLL, Verhandl. d. Schweiz. Naturforsch. Ges., Neuenburg. 1920; C. 1921. III. 889) ist Isolierung dieses Alkaloids wesentlichlich SPIRO zugeschrieben. Die Redaktion.

Michsäfte ist, auch da, wo der Hauptbestandteil Kautschuk, Guttapercha oder kautschuk- und guttaperchaähnliche Stoffe sind. Amyrin produzierende Pflanzen werden vor allem in folgenden Pflanzenfamilien zu finden sein: Burseraceae: in den Gattungen Canarium, Protium, Balcamodendron, Dacryodes. Rutaceae: in Amyris. Moraceae: in Castilloa, Ficus, Antiaris. Apocynaceae: in Alstonia, Tabernaemontana. Asclepiadaceae: in Asclepias. Scapotaceae: in Mimosa, Acharis, Paysonia. Euphorbiaceae: in Euphorbia. Erythroxylaceae: in Erythrocyllan. Aquifoliaceae: in Ilex. Die Amyrine sind als Triterpenalkohole anzusehen, zu dieser gehören wahrscheinlich auch viele andere phytosterinartige Verbb. im Pflanzenreich. Brein, Stigmasterin und Urson, wahrscheinlich auch Lupeol enthalten C_{30} , vielleicht auch andere Phytosterine, deren Zus. noch nicht genügend ermittelt ist. Einige Verbb., deren Unters. wünschenswert wäre, werden aufgeführt. Betulin hat keine der bisher vorgeschlagenen Formeln, sondern die Zus. $C_{30}H_{48}(OH)_2$. Ein neu entdecktes subfossiles Harz aus Borneo, wahrscheinlich aus einer Dipterocarpacee stammend, scheint wesentlich aus Triterpenderivv. zu bestehen, da es bei der Dest. reichlich ein Gemisch von Sesquiterpenen liefert. — II. *Trennung von α - und β -Amyrin. Darstellung von α -Amyrilen* (mit S. Westerlind). Trennungsverf. ähnlich dem von ZINKE, FRIEDRICH und ROLLET (Monatshefte f. Chemie 41. 253; C. 1921. I. 911.) Darst. von Rohamyrin aus Elemiharz mit A. von 85 Vol.-% Benzoylierung mit Benzoylchlorid in Ggw. von Pyridin auf dem Wasserbade in $\frac{1}{2}$ —1 Stdn. Trennung der Benzoate mit k. Ä. Ungel. β -Benzoat, aus Lg. F. 230° (ZINKE, FRIEDRICH, ROLLET, 229°). — α -Benzoat, aus Lg. F. 192° (ZINKE, FRIEDRICH, ROLLET 191°). — α -Amyrin, daraus mittels alkoh. Kali, aus A. F. 176° (ZINKE, FRIEDRICH, ROLLET 183—184°). — *Dextro- α -Amyrilen*, $C_{30}H_{48}$, aus α -Amyrin mit PCl_5 in PAe. Lsg. mit lauwarmem W. geschüttelt, dann verdunstet. Aus Ä.-A. F. 134°; Kp.₁₆ 285° (unkorr.). Bei gewöhnlichem Druck scheint Dest. der Triterpene nicht ohne Zers. möglich. (LIEBIGS Ann. 428. 243—51. 8/8. 1922. [25/10. 1921.] Stockholm, Analyt. Lab. d. Univ.)

BENARY.

E. Biochemie.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Dario Maestrini, *Experimentelle Untersuchungen über die Reaktionsgeschwindigkeit von pflanzlichen Enzymen. I. Der Einfluß der Fermentkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Enzyme der keimenden Gerste.* Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Fermentkonz. läßt sich für keines der 3 Enzyme der keimenden Gerste, *Amylase*, *Protease* und *Lipase*, durch die Regel von SCHÜTZ und BORISSOW ausdrücken. — Zu Beginn der Rk. läßt sich eine gewisse Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Fermentkonz. erkennen, die sich aber in den späteren Perioden mehr und mehr verwischt. Auch werden in den Ansätzen mit hoher Enzymkonz. in den späteren Reaktionsabschnitten weniger Spaltungsprodd. erzeugt als in den Ansätzen mit niedriger Fermentkonz. — Die Spaltungsprodd. üben eine hemmende Wirkg. aus. Zur völligen Aufhebung der Wirksamkeit genügten für die Amylase 0,1 g Glucose auf 1 ccm des Gerstenmehlextraktes und für die Protease 1,5 g Pepton auf 5 ccm der Gerstenmehlaususpension. — Die Bremsung der Reaktionsgeschwindigkeit in den späteren Reaktionsabschnitten ist daher auf die Spaltungsprodd. zurückzuführen. Diese Anschauung findet eine weitere Stütze darin, daß bei der Amylase in den Ansätzen, in denen die Hydrolyse zum Stillstand gekommen ist, die Rk. durch Entfernung der Spaltungsprodd. mittels Dialyse wieder in Gang gebracht werden kann. (Arch. Pharmacologia sperim. 32. 40—48. 1/8. 49—59. 15/8. 1921. Rom, Univ.)

OHLE.

Dario Maestrini, *Experimentelle Untersuchungen über die Reaktionsgeschwin-*

digkeit pflanzlicher Enzyme. II. Die Wirkung der H-Ionen und Salze auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Enzyme der keimenden Gerste. (I. Vgl. Arch. Farmacologia sperim. 32. 40; vorst. Ref.) Die gewünschte $[H^+]$ wurde durch Ansäuern der Gerstenmehlextrakte, bezw. -Suspensionen mit CH_3COOH hergestellt. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der $[H^+]$ läßt sich durch keine einfache Funktion ausdrücken. Sie weist für alle 3 Fermente ein Maximum auf. Dieses liegt für die Amylase bei einem Gehalt von 0,3%, Essigsäure, wobei die Leitfähigkeit der Fl. $14 \cdot 10^{-4}$ reziproke Ohm beträgt. Bei einem Gehalt von 0,9% Essigsäure (Leitfähigkeit = $45,19^{-4}$ reziproke Ohm) ist die Wirksamkeit des Fermentes völlig erloschen. — Für die Protease und Lipase liegt das Maximum bei 0,4% Essigsäure und $28 \cdot 10^{-4}$, bezw. $26 \cdot 20^{-4}$ rezipr. Ohm. Bei einem Gehalt von 0,9% Essigsäure und einer Leitfähigkeit von $35 \cdot 10^{-4}$ rezipr. Ohm sind beide Fermente noch nicht völlig unwirksam gemacht, jedoch stark geschwächt. — $NaCl$ und $CaCl_2$ aktivieren die Amylase bei einem Gehalt von 0,1% Essigsäure deutlich, während sich bei einem Essigsäuregehalt von 0,3% kein Einfluß dieser Salze geltend macht. — KCl , NaJ und KJ waren in beiden Fällen indifferent. — $CdCl_2$ bewirkte eine starke Verzögerung des Stärkeabbaus. (Arch. Farmacologia sperim. 32. 99—112. 1/10. 1921. Rom, Univ.) OHLE.

Dario Maestrini, Experimentelle Untersuchungen über die Reaktionsgeschwindigkeit pflanzlicher Enzyme. III. Über den Einfluß der Substratmenge und Substratkonzentration auf die Wirksamkeit der Amylase der keimenden Gerste. (II. Vgl. Arch. Farmacologia sperim. 32. 99; vorst. Ref.) Die Menge der in 6 Stdn. produzierten reduzierenden Zucker ist der Substratkonz. direkt proportional. — Die Vermehrung der Substratmenge ohne Erhöhung seiner Konz. hat keinen merklichen Einfluß auf die Menge der Hydrolysenprodd. — Vergrößert man bei gleichbleibender absol. Menge des Substrates und Ferments das Vol. der Fl. so nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend ab. (Arch. Farmacologia sperim. 32. 126—28. 15/10. 129—33. 1/11. 1921. Rom, Univ.) OHLE.

Th. H. Henkel, Die Pflanzennährstoffe. Abhandlung über die Beziehungen der einzelnen Pflanzennährstoffe und der natürlichen und künstlichen Düngemittel zum Pflanzenwachstum. (Ernährung d. Pflanze 18. 97—100. 1/7. 105—8. 15/7. München.) BERJU.

C. Petrescu, Beitrag zum biologischen Studium der Flora der Moldau. Parasitenpilze der Cruciferen. Beobachtungen über die Infektion von *Capsella bursa pastoris* mit *Cystopus candidus* KTZE. und *Peronospora parasitica* TUL., die in Symbiose leben, aber dabei nicht zur vollen Eatw. gelangen. (C. r. soc. de biologie 87. 748 bis 749. 22/7. 1922. [12/12. 1921.*] Jassy, Lab. f. Botanik d. mediz. Fakultät.) SP.

C. Petrescu, Beitrag zum biologischen Studium der Flora der Moldau. Biologische Vereinigungen mit einfachem oder komplexem Parasitismus. (Vgl. vorst. Ref.) Einfacher Parasitismus wurde festgestellt bei *Euphorbia gerardina* mit *Uromyces laevis* KORNIKE einerseits, *Uromyces tinctoriicola* P. MG. andererseits, bei *Panicum crus-galli* mit *Tohyposporium bullatum* SCHROTTER und mit *Cintractia crus-galli* TRACY und EARLE, mehrfacher bei derselben Pflanze mit beiden eben genannten Parasiten und bei *Anemone nemorosa* mit *Puccinia fusca* WINT. und *Urocystis anemones* SCHROTER, die beide auch als Einzelparasiten vorkommen. (C. r. soc. de biologie 87. 750—51. 22/7. 1922. [12/12.* 1921.] Jassy, Lab. f. Botanik d. mediz. Fakultät.) SPIEGEL.

Th. Bokorny, Synthesen in der Hefezelle und in anderen Pflanzen. Nachahmung der Pflanzensynthese. Es wird in Form eines Sammelreferates berichtet über: Synthese des Glykogens, vorläufige Verss. über Aufzucht von Topfpflanzen unter Begießen mit verd. Harnstoff (Menschenharn), organische Pflanzenernährung

im allgemeinen und über Nachahmung der Pflanzensynthese. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 1922. 833—37. 5/8.)
RAMMSTEDT.

E. Savini und M. Garofano, *Versuche von Mikrobenkulturen auf Organnährböden*. Die Brauchbarkeit der verwendeten Organe nimmt in folgender Reihe ab: Milz, Nebenniere, Ovarium, Hoden, Speicheldrüse, Pankreas, Lunge, Muskeln, Schilddrüse, Leber, Blutgerinnsel. Von den untersuchten Bakterien gedeiht am schlechtesten der Diphtheriebacillus, schwer und spät auch die Typhus-Coligruppe, Dysenteriebacillus und Staphylococcus. Die Bacillen und der Choleravibrio zeigen auf den Organnährböden großen Polymorphismus, Staphylococcus kaum. Die Lebensdauer der Kulturen ist beträchtlich. (C. r. soc. de biologie 87. 746—48. 22/7. 1922. [12/12.* 1921.] Jassy, Lab. f. Pathol. u. allg. Therapie der mediz. Fakultät.)
SPIEGEL.

J. W. Janzen und L. K. Wolff, *Studien über den Bakteriophagen von d'Herelle*. II. *Der Bakteriophag gegenüber Flagellaten*. (I. vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 56; C. 1922. I. 1202.) Eine Suspension toter Typhusbacillen wurde zu je einem Drittel mit 2 ccm Kanalwasser bezw. Bakteriophag + 2 ccm Kanalwasser bezw. Bakteriophag versetzt; nach 9 Tagen enthielten die erste und zweite Portion Flagellaten und hatten sich bedeutend aufgehellt, die letzte nicht. Alle drei Proben enthielten gleichwertige Mengen des Bakteriophagen, der also von Flagellaten nicht angegriffen wird. — III. *Beständigkeit von Eigenschaften des Bakteriophagen*. Der Vergleich eines Bakteriophagenstammes in der 6. und 10. Generation gegenüber 4 verschiedenen Typhusstämmen ergab eine völlige Übereinstimmung. Wurde ein Bakteriophag auf verschiedenen Bakterienstämmen gezüchtet, so änderten sich seine Eigenschaften, zwar nicht insofern, daß er Bacillen, die er früher angriff, unbeeinflusst ließ, sondern durch Vermehrung der Stämme, wogegen er wirkt, was mehr für ein Lebewesen als für ein Ferment spricht. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 78—80. 20/6. [25/3.*] Amsterdam, Hygien. Lab. d. Univ.)
GROSZFIELD.

Fritz Lieben, *Über Zerstörung von Milchsäure durch Hefezellen*. Der Inhalt der Arbeit deckt sich mit einer früheren Veröffentlichung (vgl. FÜRTH u. LIEBEN, Biochem. Ztschr. 128. 144; C. 1922. III. 172) des Vfs. (Österr. Chem.-Ztg. 25. 87. 1/7. 21/3.)
OHLE.

Em. Reviel, *Über die Milzbrandbakterienkultur auf Arsenmedien*. Am geeignetsten für die Anpassung an As-Nährböden (DANYSZ) scheinen Kulturen im Alter von 16 Stdn. Sehr junge Formen scheinen durch das Gift vernichtet zu werden, Sporen keimen zwar in starken Konz. nicht, werden aber nur vernichtet, wenn sie zugleich mit den vegetativen Formen hineingelangen. Nach ständiger Überimpfung in Nährboden mit $\frac{1}{10000}$ As₂O₃ konnte der Mikrobe auch an Konz. 1:700 gewöhnt werden, nach Züchtung in 1:3500 nur an 1:1000. Das Wachstum des angepaßten Mikroben scheint die Giftigkeit des Nährbodens zu verringern. (C. r. soc. de biologie 87. 734—36. 22/7. [14. u. 29/6.*] Bukarest, Lab. f. exp. Med.)
SPIEGEL.

Em. Reviel, *Über die morphologischen Veränderungen der auf Arsenmedien gezüchteten Milzbrandbakterien*. (Vgl. vorst. Ref.) Ein an As-Medium angepaßter Mikrobe gibt in Nährboden mit geringerer As-Konz. n. Kulturen, in solchen von höherer Kulturen ähnlich denen des n. Mikroben bei Einimpfung in Nährboden von sehr geringer As-Konz.; das letzte ist auch der Fall bei Überimpfung des angepaßten Mikroben in gewöhnliche Nährbrühe, während auf gewöhnlichem Agar feuchtere Kolonien als n., fast ohne Sporen und mit größeren, leicht gekrümmten, an den Enden runden Formen entstehen. Wurde der Mikrobe auf As-Konz. bis zur Grenze seiner Anpassungsfähigkeit gezüchtet, so gibt er auf As-Agar 2 Arten

von Kolonien mit Einzelformen, die sich merklich von n. Formen unterscheiden, kleine, nur durch größere Feuchtigkeit ausgezeichnete, mit Formen, die den normalen noch nahe stehen, aber viel weniger sporenhaltig und in der Länge variabler sind und Tendenz zur Entfärbung durch A. + Aceton zeigen, und größere, sehr feuchte, sporenfreie, deren Formen meist Kokken gleichen, mehr und mehr die Affinität für Gentionaviolett verlieren und sich meist nach GRAM nicht mehr färben. (C. r. soc. de biologie 87. 736—37. 22/7. [14 u. 29/1.*] Bukarest, Lab. f. exp. Med.) SPIEGEL.

C. Kling, H. Davide und F. Liljenquist, *Mikrobicide Kraft des Serums von Encephalitisrekonvaleszenten*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 79; C. 1922. III. 525.) Das Serum bewirkte im Gegensatz zu dem von n. Menschen Abschwächung von Encephalitisvirus cerebralen, intestinalen und nasopharyngealen Ursprungs. (C. r. soc. de biologie 87. 771—74. 22/7. [13/7.*] Stockholm, Bakteriolog. Staatslab.) SPIEGEL.

Karl Pesch und O. Zschocke, *Versuche über Verdrängung von Diphtheriebakterien durch Colibakterien in der Nase von Keimträgern*. Es gelang nicht, die Nase von Diphtheriekeimträgern durch Colibakterien des eigenen Darms zu entkeimen, da diese sich in der Nase nicht ansiedeln. Die VAN DER REISSCHE Beobachtung, daß Colibakterien die Diphtheriebakterien in Bouillonkultur verdrängen (Münch. med. Wchschr. 68. 325), wurde bestätigt. (Münch. med. Wchschr. 69. 1276—77. 1/9. Köln, Univ., Hygien. Inst.) FRANK.

3. Tierchemie.

Jacques Millot, *Beitrag zur Physiologie des Purinpigments bei den niederen Wirbeltieren*. Bei niederen Wirbeltieren, z. B. Fröschen, findet sich in bestimmten Zellen, den Iridocyten, ein Purinpigment in Form von Guaninkristallen. Die Art der Ernährung, ob purinreich oder purinarm, hat auf die Ausbildung dieses Purinpigments und seine Menge keinen Einfluß. Das Guanin der Iridocyten stammt daher nicht aus der Nahrung. Diuretica, wie Theobromin, wirken ebenfalls auf die Guaninmenge in den Iridocyten nicht ein. (C. r. soc. de biologie 87. 63—65. 10/6.* Paris, Histol. Lab. d. Mediz. Fak.) ARON.

B. Romeis, *Versuche zur Isolierung des Schilddrüsenhormones*. I. Teil. Es wird ein Verf. zur Gewinnung einer eiweißfreien Extraktfraktion aus frischer Schilddrüse angegeben, die im Kaulquappenvers. die charakteristische Schilddrüsenwrkg. (vgl. Klin. Wchschr. 1. 1262; C. 1922. III. 571) hat. Die Extraktion der mit Quarzsand verriebenen Drüsen erfolgt mit 50—60%ig. A., Enteiweißung mit 5%ig. Essigsäure, dann durch Eintropfen des im Vakuum bei 35° zum Sirup eingeeengten Filtrats in 96%ig. A. Weitere Reinigung erfolgt durch Ausschütteln mit PAc. und nach völliger Beseitigung des A. mit absol. Ä. Aus dem verbliebenen Extrakt kann man u. a. die wirksame Substanz durch Schütteln mit Al-Silicat abtrennen und dann mit NaOH oder besser NH₃ wieder in Lsg. bringen, dann durch schwaches Ansäuern, bezw. Verjagen des NH₃ wieder fällen. (Arch. f. Entwicklungsgemech. d. Organismen 50. 410—67. München, Histol.-embryol. Inst.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 14. 175. Ref. ROMEIS.) SPIEGEL.

R. Kraus, *Biologische Studien über Gifte der Kopfdrüsen ungiftiger Schlangen*. Die nicht giftigen Schlangen besitzen wie die giftigen Kopfdrüsen, die akut tödliche Sekrete produzieren, welche von den Giften der Giftschlangen biologisch verschieden sind. Demnach ist die Einteilung der Schlangen in giftige und ungiftige keine wissenschaftlich berechnete. Beschreibung einer Reihe physiologischer Vers. mit Giften und Giftdrüsen ungiftiger Schlangen. (Münch. med. Wchschr. 69. 1277. 1/9. Sao Paulo, Serotherapeut. Inst. Butantan.) FRANK.

E. Fauré-Fremiet und H. Garrault, *Über die Zusammensetzung des Eies im Ovarium von Cyprinus carpio*. Das Ei enthält zwei Arten von Vitellinsubstanz, 69*

eine aus hyalinen Kügelchen, die andere aus Krystalloiden bestehend. Die Kügelchen verhalten sich wie Albuminoide, die Krystalloide färben sich mit Sudanrot und Naphtholblau wie Lipide. Die Osmiumschwärzung tritt aber nicht ein. Die Analyse der Eier ergab: W. 66,3, Proteinsubstanzen 25,7, Fettsubstanzen 6,2, Cholesterin 0,45, Asche 2,0%. Kohlenhydrate fehlten. Die hyalinen Kügelchen bestehen aus Phosphoproteinen. Das Krystalloid, welches Vf. auch als *Ichthidin* bezeichnen, wird bei Behandlung mit A. zunächst viscos und fällt dann als weißer Nd. aus, aus dem man ein Vitellin u. ein Lecithin gewinnt. Im Ä.-Extrakt findet man Phosphatide 12,33, Glyceride 6,08, Cholesterin 1,34, nicht verseifbaren Rückstand 0,8%. Kohlenhydrate waren nicht vorhanden. Die Asche enthält Ca in verhältnismäßig hoher Menge, Gesamt-P 1,2%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1495—98. 6/6.*)

LEWIN.

4. Tierphysiologie.

Silvia Mortara, *Über Biophotogenese*. In dem Leuchtorgan des Tiefseecephalopoden *Heterotheutis dispar* konnten trotz sorgfältigster Unterss. keine Leuchtbakterien aufgefunden werden. Dagegen entwickeln sich nach dem Tode der Tiere sehr schnell auf der Haut große Schwärme von lumineszierenden Mikroorganismen. Ob das Leuchtvermögen der Leuchtorgane von *Heterotheutis* durch symbiotisch in ihnen lebende Leuchtbakterien zustande kommt, ist daher sehr zweifelhaft. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 187—90. 5/3.)

OHLE.

Camillo Artom, *Über das Verhalten der getrockneten Enzyme in der Wärme*. I. *Die Enzyme des Darmsaftes*. Der Darmsaft stammte von einem Hunde und wurde aus einer Darmschleife nach THIRY-VELLA durch Ausspülung mit einer stark hypertonischen Salzlsg. gewonnen. — Die *Invertase* dieses Saftes wurde durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf 60°, die *Ereptase* durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf 80° zerstört. Auch der vorher eingetrocknete und über CaCl₂ im Vakuumexsiccator völlig entwässerte Saft büßte in wss. Lsg. erwärmt bei den gleichen Temp. seine fermentative Wirksamkeit ein bis auf Spuren, deren quantitative Best. mit großer Unsicherheit behaftet ist. Diese Überreste scheinen durch eine Schutzwrkg. von nicht auszuschließenden Verunreinigungen (geringe Blutmengen und Gewebstrümmer) der zerstörenden Wrkg. der Wärme entgangen zu sein. — Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den von anderen Forschern an anderen Fermenten gemachten Beobachtungen. Möglicherweise ist dieser Unterschied dadurch zu erklären, daß jene mit Organextrakten, also „endocellulären Enzymen“ gearbeitet haben. (Arch. Farmacologia sperim. 33. 1—6. 1/1. 17—30. 15/1. 33—37. 1/2. Messina, Univ.)

OHLE.

R. W. Scott, *Die Bedeutung der undissociierten Kohlensäure für die Atmung*. Vergleicht man die Wrkg. steigender CO₂ Spannungen auf Atemmechanismus, den totalen CO₂-Gehalt des arteriellen Blutes und [H⁺] an n. Katzen mit der am durch intravenöse Zufuhr von 0,35 g Na₂CO₃ pro kg alkalisierten, decerebrierten Tier, so zeigt sich Zunahme von p_H bis 7,4—7,8 und der CO₂ um 100% ohne parallel gehende Änderung des Atemzentrums auf den CO₂-Reiz. Die Reizbarkeit ist kaum verändert. CO₂ wirkt weiter als spezifisches Hormon der Atmung. Geringe Verschiebung der [H⁺] nach der alkal. Seite hin ändert die Atmung nur soweit, als die CO₂-Spannung im Blut n. erhalten werden muß. Es gibt 2 Typen von „Alkalosis“: 1. mit n. CO₂ Spannung ohne Änderung der Atmung, 2. mit herabgesetzter CO₂-Spannung, wie bei Überventilation oder schneller Alkaliinjektion. Nur der zweite Typus erzeugt Apnoe. — Es besteht nicht für alle Fälle der Parallelismus zwischen Atmung und Höhe der [H⁺]. (Amer. Journ. Physiol. 47. 43—59. 1/9. [22.6.] 1918. Cleveland, Western Reserve Med. School.)

MÜLLER.

E. J. Lund, *Quantitative Untersuchungen über intracelluläre Atmung*. I. *Beziehung zwischen Sauerstoffkonzentration und Grad der intracellulären Oxydation bei*

Paramaecium caudatum. Der Grad der intracellulären Verbrennungsprozesse bei *Paramaecium* hängt nicht von der O_2 -Konz. ab, allerdings tötet zu hohe Konz. die Tiere und hebt so die Oxydationsvorgänge auf. Sonst kann die O_2 -Konz. aber das 55-fache der minimalen Menge erreichen, ohne daß der Stoffwechsel zwischen $13,5-25^\circ$ beeinflußt wird. — In der gleichen Kultur finden sich Exemplare mit verschiedener Widerstandskraft gegen minimale O_2 -Konz. (Amer. Journ. Physiol. 45. 351—64. 1/3. [2/1.] 1918. Univ. of Minnesota.) MÜLLER.

E. J. Lund, *Quantitative Untersuchungen über intracelluläre Atmung*. II. *Der Grad der Oxydation bei Paramaecium caudatum und seine Unabhängigkeit von der Giftwirkung von Cyankalium*. (I. vgl. Amer. Journ. Physiol. 45. 351; vorst. Ref.) Erst wenn Cytolyse eintritt, hören die Verbrennungsprozesse bei *Paramaecium* nach KCN-Vergiftung auf. Doch ist der Grad der Oxydationen durchaus unabhängig von der Giftwrkg. Man muß daher bei jeder Zellart gesondert prüfen, ob Parallelität zwischen Störung der Reizbarkeit und der Stoffwechselvorgänge nach KCN besteht oder nicht, und ob Cytolyse eingetreten ist oder nicht. (Amer. Journ. Physiol. 45. 365—73. 1/3. [9/1.] 1918 Univ. of Minnesota.) MÜLLER.

A. J. Finks, D. Breese Jones und Carl O. Johns, *Die Rolle des Cystins bei den Ernährungseigenschaften der Eiweißstoffe der Kuherbse, Vigna sinensis, und der Felderbse, Pisum sativum*. Wie bei den verschiedenen Bohnenarten (vgl. FINKS und JOHNS, Amer. Journ. Physiol. 57. 61; C. 1922. III. 563), ist auch bei *Vigna sinensis* der Nährwert der Eiweißstoffe durch einen Mangel an Cystin und durch einen Mangel an Verdaulichkeit, der durch Kochen beseitigt werden kann, beschränkt. Das Mehl von *Pisum sativum* ermöglichte dagegen, als einziger Eiweißstoff in entsprechendem Verhältnis in die Nahrung gebracht, ohne weiteres annähernd n. Wachstum junger Ratten. (Journ. Biol. Chem. 52. 403—10. Juni. [23/3.] Washington, U. S. Dep. of Agric.) SPIEGEL.

Eric Pritchard, *Die Veränderung der Kuhmilch für die Säuglingsernährung*. Außer auf den Calorienwert und den Gehalt an Eiweiß, Fetten und Kohlehydraten muß auch auf einen genügenden Gehalt an Salzen, Lecithin, Cholesterin, Extraktivstoffen, Vitaminen usw. Wert gelegt werden. Deshalb wird empfohlen, zur Verdünnung der Milch eine Brühe zu verwenden, die aus Knochen, Gemüse verschiedener Art und jodhaltigen tierischen Moosen gekocht wird. (Lancet 202. 838—40.) ARON.**

Russell H. Chittenden und Frank P. Underhill, *Die Erzeugung eines pathologischen Symptomenkomplexes bei Hunden, der der menschlichen Pellagra sehr ähnlich sieht*. Rein vegetabilisch ernährte Hunde bleiben im Wachstum zurück, auch wenn die N-Einnahme ausreicht. Fleischzugabe beseitigt alle Störungen. Nach einseitiger Ernährung mit gekochten Erbsen, Hundekuchen und Baumwollsamöl oder Talg in calorisch ausreichender oder reichlicher Menge treten nach anfänglichem N-Gleichgewicht und guter Ausnutzung Blutungen an der Schleimhaut des Mundes u. bestimmter Darmabschnitte, sowie zentral-nervöse Störungen auf ähnlich der Pellagra des Menschen. Gibt man sehr kleine Mengen Fleisch dazu, so entstehen die Störungen viel langsamer und seltener. Größere Fleischmengen wirken heilend oder vorbeugend. Nach monatelangem Vers. findet man bei der Sektion Duodenalgeschwüre als einzige pathologische Veränderung, seltener auch hier skorbutähnliche Symptome. — Die Krankheitserscheinungen sind die Folge des Fehlens eines lebenswichtigen Nahrungsbestandteils. (Amer. Journ. Physiol. 44. 13—66. 1/8. [14/5.] 1917. Yale Univ., SHEFFIELD Lab.) MÜLLER.

Franz Müller, *Die Bewertung von Eiweißpräparaten*. Bei der Beurteilung von Nährpräparaten ist zu unterscheiden zwischen reinen Eiweißpräparaten, albumosehaltigen Eiweißpräparaten und Nährpräparaten anderer Art. Da jede dieser Gruppen ihre besondere Verwendungsart hat, sind sie nicht ohne weiteres miteinander ver-

gleichbar. Purinfreie, wie Perleweiß, sind in besonderen Fällen nicht als „Nährmittel“, sondern als „Heilmittel“ zu bewerten. Die Ausnutzung reiner Eiweißpräparate ist für ihre Bewertung nicht allein entscheidend. Einen Anhaltspunkt für den Nutzwert erhält man am einfachsten, wenn man den Preis des in Pepsin-HCl verdaulichen Na berechnet und mit dem Marktwert von Fleisch und Milch vergleicht. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1133—34. 25/8. Berlin.) FRANK.

Alfons Mahnert, *Über den Einfluß der Röntgenbestrahlung auf das Kohlen säurebindungsvermögen des Blutes. Ein Beitrag zur Frage der Ursache des Röntgenkaters.* Vor und nach intensiver Röntgenbestrahlung ergab sich in allen Fällen eine deutliche Abnahme des CO₂-Bindungsvermögens des Blutes, womit Auftreten einer Acidose erwiesen war. (Klin. Wchschr. I. 1840. 9/9. Graz, Univ., Frauenklinik.) FRANK.

W. J. Crozier, *Über sensorische Aktivierung durch Alkalien.* Am hinteren Ende des Regenwurms wurde die Erregbarkeit gegen chemische Reize nach Einw. von NaOH oder NH₄OH proportional ihrer Konz. verändert gefunden. Die Reizung besteht in einer chemischen Rk. mit Elementen der Körperoberfläche. Änderungen der Zellpermeabilität sind eine Folge, nicht Ursache der Aktivierung und nicht wesentlich für Zustandekommen des Reizes. (Amer. Journ. Physiol. 45. 315—22. 1/3. 1918. [14/12. 1917.] Bermuda Biol. Station.) MÜLLER.

W. J. Crozier, *Sensorische Aktivierung durch Säuren.* I. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 45. 315; vorst. Ref.). Säuren reizen durch einfache chemische Rk. mit einem oder mehreren Bestandteilen der Körperoberfläche des Regenwurms. Zwar bestehen zahlreiche Parallelismen zwischen Stärke der Wrkg. und Diffusibilität der Säuren, doch ist die Diffusion allein nicht das reizende Moment. Ebenso wenig können Änderungen der Polarisation der Zelloberfläche und Steigerung der Zellpermeabilität die Ursache sein, wenn auch die letztgenannte oft zugleich zunimmt. (Amer. Journ. Physiol. 45. 323—41. 1/3. 1918. [14/12. 1917.] Bermuda Biol. Station.) MÜLLER.

Paul Engelen, *Blutdruckmessungen nach Biergenuß.* Unters. der Frage, ob Biergenuß unter den Entstehungsbedingungen der Arteriosklerose eine Rolle spielt. Durch Aufnahme von 1—2 Flaschen Bier wurden bei 10 gesunden, vorwiegend jungen Leuten weder der systolische noch der diastolische Blutdruck mit gesetzmäßiger Regelmäßigkeit beeinflusst. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1130—31. 25/8. Düsseldorf, Marienhospital.) FRANK.

G. Pisu, *Physico-chemische Eigenschaften der zu Injektionszwecken dienenden Eisenpräparate.* Die Unterss. des Vfs. bestätigen, daß diejenigen Fe-Präparate, die das Metall in ionisierbarer Bindung enthalten, bei der Berührung mit dem Gewebe sofort zers. werden, wobei das Fe vom Gewebe gebunden wird unter Hinterlassung eines rötlichen Fleckes, der nur sehr langsam verschwindet. — Die sehr beständigen Komplexsalze des Fe passieren den Körper, ohne daß das Fe assimiliert wird. — Den therapeutischen Bedürfnissen entspricht am besten eine Salzkombination, die das Fe in genügend fester Bindung enthält, um praktisch ohne Zers. in die Körperfl. überzugehen, andererseits aber nicht zu fest hält, damit es insbesondere in den hämopoietischen Organen gespeichert werden kann. Diesen Anforderungen genügt am besten das *Na-Ferrocitrat* und *Na-Ferricitrat*, die zweckmäßig vor der Injektion durch Mischung der Fe Salzlsgg. mit einem Überschuß von Trinatriumcitrat bereitet werden. Je größer dieser Überschuß, desto weiter wird die Fe-Ionenkonz. zurückgedrängt und um so wirksamer ist das Präparat. — Die Kombinationen der Fe-Salze mit *Na-Pyrophosphat*, *-Tartrat*, *-Arseniat*, *-Salicylat*, *-Hypophosphit*, *-Hyposulfit* erwiesen sich als weniger oder gar nicht zweckentsprechend. (Arch. Farmacologia sperim. 32. 134—41. 1/11. 145—53. 15/11. 1921. Padua, Univ.) OHLE.

Ruth Tannielliff, *Die Wirkung des Neoarsphenamins und Neosalvarsans auf die Phagocytentätigkeit der Leukocyten.* Lsgg. von Neosalvarsan (auch dem in Amerika hergestellten und als Neoarsphenamin bezeichneten) hemmen die Phagocytose in Konz. 1:1000, steigern sie bei 1:10000 bis 1:100000 und sind bei noch größerer Verdünnung wirkungslos. Auch bei Kranken, die 0,6 g Neosalvarsan erhalten hatten, war der phagocytische Index gesteigert. (Journ. of infect. dis. 30. 545—49. Chicago, JOHN MC CORMICK Inst. f. infect. dis.; Ber. ges. Physiol. 14. 191—92. Ref. JOACHIMOGLU.) SPIEGEL.

Frank A. Hartman und Leslie G. Kilborn, *Gefäßerweiternde Mechanismen des Adrenalins bei verschiedenen alten Katzen.* (Vgl. HARTMAN u. FRASER, Amer. Journ. Physiol. 44. 353; C. 1922. III. 446.) Bei jungen Katzen unter 11 Wochen bewirkt Adrenalin in minimal wirksamer Dose Blutdrucksteigerung, bei älteren Blutdrucksenkung. Man braucht, je jünger das Tier, um so mehr Adrenalin, um eine Wrkg. zu erzielen. Mit zunehmendem Alter entwickeln sich mehr und mehr die die Gefäße erweiternden Elemente im quergestreiften Muskel gleichzeitig mit Auftreten der Adrenalin-Blutdrucksenkung, während die Gefäßerweiterung im Darm oft erst später hinzukommt. (Amer. Journ. Physiol. 45. 111—19. 1/1. 1918. [13/11. 1917.] Univ. of Toronto, Dep. of Physiol.) MÜLLER.

Charles M. Gruber, VI. *Weitere Untersuchungen über die Wirkung von Adrenalin auf den Blutstrom im Muskel.* (V. vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 16. 405; C. 1921. I. 463.) Am enthäuteten isolierten Bein oder nach Unterbindung der Hautgefäße beobachtet man eine Erweiterung der Beingefäße der Katze nach Adrenalin in Mengen von 0,5—2 cem in Verdünnung 1:100000. Nach kurz zuvor erfolgter Nervendurchschneidung fehlt die Gefäßerweiterung, sie ist aber nach 2—10 Tagen wieder vorhanden, sobald die Nerven degeneriert sind. Der Tonus der Muskelgefäße hat dann wieder zugenommen. — Wenn das Bein in der Zirkulation und mit dem Zentralnervensystem in Verbindung geblieben war, konnte die Erweiterung der Beingefäße nicht beobachtet werden, obwohl Blutdrucksenkung anzeigte, daß Adrenalin irgendwelche Gefäße erweitert hat. — Künstlich durchströmte Beingefäße zeigen auf 0,5 cem Adrenalin 1:10000 Erweiterung der Strombahn mit Zunahme der Stromgeschwindigkeit. (Amer. Journ. Physiol. 45. 302—13. 1/2. 1918. [20/12. 1917.] Univ. of Colorado.) MÜLLER.

C. M. Gruber und A. P. Fellows, VII. *Die Wirkung von Adrenalin auf die Reizbarkeit und Kontraktibilität von Säugetier-Nervemuskelpräparaten nach dem Tode.* (VI. vgl. GRUBER, Amer. Journ. Physiol. 45. 302; vorst. Ref.) Suprarenin vermindert die Reizschwelle und erhöht die Kontraktibilität des quergestreiften Muskels (Tibialis anticus) bei künstlicher Durchströmung mit Luft-gesätt. Ringerlsg. genau so wie beim ermüdeten Muskel. Drei Erklärungen sind möglich: 1. Beschleunigung der Glykogenumwandlung in Zucker. — 2. Beschleunigung der Rückverwandlung von Milchsäure in Zucker. — 3. Zerstörung von Ermüdungsstoffen. (Amer. Journ. Physiol. 46. 472—77. 1/7. [10/5.] 1918. Univ. of Colorado.) MÜLLER.

J. Aner und S. J. Meltzer, *Die Blutdruckkurve nach intraspinaler Injektion von Adrenalin.* Bei Affen folgt auf intraspinale Injektion von 1—1,5 cem der 1/1000ig. Lsg. von Suprarenin in den Lendentheil des Rückenmarkkanals langsamer Anstieg des Blutdrucks. Er hält sich viel länger auf mittlerer Höhe als nach intravenöser Injektion und sinkt schließlich nicht unter den n. Stand herab. — Vff. empfehlen diese Art der Anwendung für die menschliche Therapie bei epidemischer Poliomyelitis, da Schädigungen kaum zu erwarten sind. (Vgl. spätere Mitteilung, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 17. 177; C. 1921. III. 367.) (Amer. Journ. Physiol. 47. 286—92. 1 Tafel. 1/12. [30/9.] 1918. ROCKEFELLER Inst. f. med. Res.) MÜLLER.

C. A. Mills, *Wirkungen der Außentemperatur, von Morphin, Chinin und Strychnin auf die Schilddrüsentätigkeit.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 50. 174;

C. 1921. I. 263.) Bei jungen Ratten zeigt Änderung im Gehalt und in der Art des Kolloids eine Änderung in der Funktion der Schilddrüse an. Danach morphologisch beurteilt, erzeugen hohe Außentemp. Abnahme, niedrige Zunahme der Aktivität der Schilddrüse zugleich mit Verlangsamung, bezw. Beschleunigung des Wachstums. Morpholin und Chinin scheinen die Schilddrüsentätigkeit herabzusetzen, Strychnin vermehrt sie und beschleunigt den Stoffwechsel. (Amer. Journ. Physiol. 46. 329—39. 1/7. [23/4.] 1918. Univ. of South Dakota. Univ. of Kansas.) MÜLLER.

S. S. Maxwell, *Chemische Reizung der Hirnrinde*. Bei Kaninchen bewirkt lokale Reizung der Großhirnwindungen durch einen kleinen Krystall von $(C_2H_5)_4NCl$ stärkere isolierte motorische Erregung als Kreatin und schwächere als $1\frac{1}{2}\%$ ig. Lsg. von Strychnin. Weder Natriumcitrat noch Natriumoxalat reizen die motorische Region. (Amer. Journ. Physiol. 47. 283—85. 1/12. [19/9.] 1918. Univ. of California.) MÜLLER.

Emil Bürgi, *Über die therapeutische Bedeutung des Chlorophylls*. In Ergänzung früherer Arbeiten (vgl. Schweiz. Korr. Bl. 1916. 15, Therap. Monatsh. 32. 1; C. 1918. II. 643) kommt Vf. auf Grund der Unterss. seiner Mitarbeiter Hofstetter, Godiseho und Kitahara (vgl. Auszüge der Dissertationen der mediz. Fakultät Bern 1920—22) zu dem Schluß, daß eine Chlorophylltherapie mit grünen Gemüsen überhaupt nicht durchgeführt werden kann. Er nimmt an, daß das in den grünen Gemüsen zum größten Teil von Cellulosewänden eingeschlossene Chlorophyll bei der Verdauung nicht frei und daher vom Organismus nicht oder kaum verwendet werden kann. Die qualitative Best. des Blattgrüngehaltes verschiedener Gemüse gibt nicht den geringsten Aufschluß über ihren Wert als Chlorophyllspender. Extrahiertes Chlorophyll leistet 10—80 mal mehr als Gemüsechlorophyll. Die für eine Therapie mit Chlorophyll erforderlichen Mengen sind sehr gering. Die allgemein bestehenden Eigenschaften haben sich am Menschen und am Tier mit Sicherheit bestätigen lassen durch die den Grundumsatz und N-Stoffwechsel vermehrende Wrkg., sowie durch den erregenden Einfluß auf Herz und Darm. Vf. glaubt berechtigt zu sein, die belebende Wrkg. des Blattgrüns als den eigentlichen oder doch wesentlichen Grund für seine blutbildende, hämoglobinaufbauende Kraft zu betrachten. Ein therapeutisch verwendbares Chlorophyllpräparat muß wirklich aufgeschlossenes Blattgrün enthalten. Außer von Chlorosan kann Vf. das von keinem Mittel behaupten. Er empfiehlt zur therapeutischen Verwendung extrahiertes, aber nicht chemisch reines Chlorophyll, also eine Substanz, die aus den Cellulosewänden gel., aber in ihren natürlichen, stofflichen Beziehungen gelassen wurde. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1159—61. 1/9. Bern, Pharmakol. Inst.) FRANK.

A. Lüttichan, *Untersuchungen über die Wirkung der heterogenen Eiweißkörper im Organismus. Heterogene Eiweißkörper und Glykose im Blut*. Intravenöse Injektion von Eiereiweiß (50 ccm + 50 ccm physiologische NaCl-Lsg.), inaktiviertem menschlichem Speichel (100 ccm), 3—5 g Casein beim Hund bewirkt Steigen des Blutzuckers ohne Glykosurie; Ascitesflüssigkeit, Gelatine, WITTE-Pepton, Pferdeserum war ohne deutliche Wrkg. auf den Blutzucker. Das Wirksame bei der Injektion des Eiereiweißes sind die Ovoglobuline. (Arch. internat. de physiol. 19. 1—16. Bologna, Lab. f. Physiol.) LESSER.**

R. Wasicky, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Capsella Bursa pastoris Moench*. (Vgl. Apoth.-Ztg. 35. 277; C. 1920. III. 497.) Vf. hat Capsellapflanzen in allen Entwicklungsstadien, in pilzfreiem und in infiziertem Zustand gesammelt und das Material im ganzen oder nach Organen getrennt, frisch oder nach rascher Trocknung an der Luft, unter besonderen Vorsichtsmaßregeln mit W. u. A. verschiedener Konz. verarbeitet. Die pilzfreie Droge erwies sich insoweit wirksam auf den Uterus, als K-Verbb. vorhanden waren. Nur die Früchte enthalten außerdem in geringem

Maßstabe cholinartig wirkende Verbb. Die infizierte Droge ist stärker wirksam, aber weit geringer als Secaleextrakte. Der nach dem Verf. von BORUTTAU und CAPPENBERG vorgenommene Vers. zur Darst. von Acetylcholin aus großen Mengen Fluidextrakt führte zu völlig negativem Ergebnis. Die von den genannten Autoren auf die Fällung mit H_2PtCl_6 begründete Wertbest. der Capsellaextrakte ist unbrauchbar, da die erhaltenen Fällungen im wesentlichen aus K-Verbb. bestehen. Klinische Unterss. ergaben die Unbrauchbarkeit von Capsellapräparaten zur Stillung von Gebärmutterblutungen. Wenn auch K-Ionen auf den isolierten Uterus eine stark erregende Wrkg. äußern können, so kommt doch Capsella wegen der Aufnahme- und Ausscheidungsverhältnisse und der sonstigen Wrkg. der K-Ionen im Organismus als Secaleersatz nicht in Frage. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 32. 142—53. Mai. Wien, Pharmakol. Inst. d. Univ.)

MANZ.

L. Karczag, *Beiträge zur Allergiefrage. Allergie und Prognose im Tierversuch.* Unterss. über die künstliche Beeinflussung der Allergie an weißen und pigmentierten Meerschweinen. Es wurde nicht nur die Beobachtung von RÖMER, daß die Albinos auf die intracutane Einverleibung von Tuberkulin stärkere Rkk. aufweisen, als die braunen oder schwarzen Tiere, bestätigt, sondern es konnte festgestellt werden, daß die weißen Versuchstiere eine größere Mortalität aufwiesen als die anderen. Wie beim Menschen bedeutet große Allergie keineswegs immer gute Prognose. — Über die Parallelität zwischen intracutanen Tuberkulin- und Kochsalzrkk. und ihre Beziehungen zur Allergie. Die intracutane Empfindlichkeit auf Tuberkulin und NaCl stehen miteinander in nahen Beziehungen. Beschreibung der Wrkgg. von intracutanen NaCl-Injektionen (0,1 cm physiologischer NaCl-Lsg.) auf die verschiedenen Allergietypen. (Wien. klin. Wchschr. 35. 724—26. 31/8. Budapest, Univ., III. mediz. Klinik.)

FRANK.

W. Storm van Leenwen und H. Varekamp, *Über die Tuberkulinbehandlung des Asthma bronchiale.* Vff. konnten in vielen Fällen Zusammenhang zwischen Tuberkulinüberempfindlichkeit und Asthma feststellen, welches häufig durch Tuberkulin günstig beeinflußt werden kann. Ist die Ursache des Asthmas auf Einw. eines von außen kommenden spezifisch schädlichen Agens zurückzuführen, sollte spezifische Behandlung versucht werden. Wo dies nicht möglich ist und eine äußerliche Ursache nicht auffindbar, ist eine vorsichtige Tuberkulintherapie zu versuchen, die zudem die Behandlung mit spezifischem Protein unterstützen kann. (Klin. Wchschr. 1. 1834—35. 9/9. Leiden, Univ., Pharmako-therapeut. Inst.)

FRANK.

R. K. S. Lim, B. B. Sarkar und Jane P. H. Grabam Brown, *Die Wirkung von Schilddrüsenverfütterung auf das Knochenmark von Kaninchen.* Das Knochenmark junger Tiere unterscheidet sich von dem älterer durch den geringeren Gehalt an Zellen und das Überwiegen der polymorphkernigen über die mononucleären. Schilddrüsenverfütterung (0,25—0,5 g pro kg Körpergewicht) läßt bei jüngeren Tieren das Verhältnis noch größer werden, führt aber bei älteren Tieren oder bei länger dauernder Verfütterung zu einer allgemeinen Abnahme des prozentualen Gehalts der polynucleären Zellen, nicht aber der absol. Zahlen, die sich nur für die kleinen mononucleären Zellen erhöhen. Vermehrung der Blutkörperchen (geringe bei den roten, stärkere bei den weißen) tritt nur bei jüngeren Tieren ein, während ältere erst nach langdauernden Fütterungsverss. mit einem leichten Abfall reagierten. Aus diesen Verhältnissen wird geschlossen, daß die einkernigen Zellen des Marks nicht als solche ins Blut gelangen, sondern in Erythrocyten oder Erythroblasten umgewandelt werden. (Journ. of pathol. and bacteriol. 25. 228—46. Edinburgh, Univ.; Ber. ges. Physiol. 14. 176. Ref. WEIL.)

SPIEGEL.

Herbert Kahn und Paul Potthoff, *Über die Wirkung von Organen mit innerer Sekretion auf Kaulquappen.* Zugleich ein Versuch der biologischen Auswertung von Fabrikpräparaten. Verfütterungen von getrockneten Inkretdrüsen oder fabrikmäßig

hergestellten Tabletten übten wesentlich deutlicheren Einfluß aus als Zugabe fl. Extrakte, analog der klinischen Beobachtung beim Menschen. Von Thyreoidea-präparaten zeigten *Thyreoidin* MERCK und *Thyreoidea-Opton* MERCK volle Thyreoideawrkg. (Zurückbleiben im Wachstum und Beschleunigung der Metamorphose). *Thyreoglandol* GRENZACH versagte hierin völlig. Thymusextrakt von FREUND und REDLICH zeigte deutliche Thymuswrkg. (stärkeres Längenwachstum und verlangsamte Metamorphose). Gesamthyphophyse, getrocknet und pulverisiert, bewirkte verlangsamtes Wachstum, ebenso *Hypophysin* SCHERING, in geringem Grade auch *Pituglandol* GRENZACH; *Coluitrin* FREUND u. REDLICH zeigte gleichfalls verlangsamenden Einfluß auf das Wachstum. Hypophysenvorderlappenextrakt ließ weder in den Präparaten von FREUND und REDLICH, noch in denen von GRENZACH deutlichen Einfluß erkennen. Kuhovarien, sowie *Ovarien-Opton* MERCK hatten keine deutliche Wrkg. auf Wachstum und Entw., *Oophorin* FREUND und REDLICH ergab beschleunigtes Längenwachstum, *Novarial* MERCK leichte thyreoideaähnliche Wrkg. — *Suprarenin* Höchst und *Renoform* FREUND u. REDLICH verlangsamten etwas Wachstum und Entw., die Verfütterung der gesamten, getrockneten Nebenniere ließ keine deutliche Einw. auf die Kaulquappen erkennen. Reine chemische Substanzen, wie KCl, CaCl₂, NaCl, Cholesterin, ferner Präparate der Inkretdrüsen, wie Liq. ferr. albuminat., Gehirn, Herz, Leber, Milz, Pankreas, Hoden und Tumoren zeigten weder auf Wachstum, noch auf Entw. deutlichen Einfluß. Wenn auch die Wrkg. von Inkretstoffen auf Froschlarven nicht ohne weiteres mit der auf den menschlichen Organismus verglichen werden kann, ergibt diese Prüfung doch einen Beitrag zur Bewertung von Fabrikpräparaten. (Klin. Wehschr. 1 1840—41. 9,9. Altona/Elbe, Städt. Krankenh.) FRANK.

F. P. Knowlton und A. C. Silverman, *Die Wirkung von Pituitariaextract auf die Niere*. Stellt man sich auf den Standpunkt, daß Zunahme im O₂-Verbrauch gesteigerte Zelltätigkeit anzeigt, so kann man auf diese Weise feststellen, ob ein diuretisch wirkender Stoff renalzellulär oder extrarenal angreift. So vermehren Na₂SO₄, Harnstoff, Kaffein den O₂-Verbrauch. Hypophysenextrakt bewirkt dagegen Diuresis ohne diese Steigerung. Vermehrung der Durchblutung u. als Folge davon Zunahme der Glomerulusfiltration genügen zur Erklärung der diuretischen Wrkg. von *Pituitrin*. (Amer. Journ. Physiol. 47. 1—12. 1/9. [11/6.] 1918. Syracuse Univ., Physiol. Lab.) MÜLLER.

Max Samuel, *Über Gefahren bei der Anwendung der Hypophysenpräparate*. Warnung vor unbeschränkter Anwendung von Hypophysenpräparaten in der Geburtshilfe wegen gewisser Gefahren für die Frucht. (Klin. Wehschr. 1. 1839. 9/9. Köln.) FRANK.

E. Starckenstein, *Die Wirkung der Phenylchinolincarbonensäure (Atophan) auf die Leukocyten*. Kritische Bemerkungen zur Mitteilung MENDELS (Dtsch. med. Wehschr. 48. 829; C. 1922. III. 553). Die Atophanwrkg. kann nicht durch Leukocytenauflösung erklärt werden, denn einer Harnsäurevermehrung beim Menschen müßte in diesem Falle beim Säugetier eine Allantoinvermehrung entsprechen. Tatsächlich erfolgt aber nach Atophaninjektion eine Allantoinverminderung bei Hund und Kaninchen. Durch die leukocytäre Atophanwrkg. kann also die Steigerung der Harnsäureausscheidung nicht erklärt werden. Die Wrkgg. des Atophans auf die Entzündung einerseits u. auf den Purinhaushalt andererseits sind voneinander vollkommen unabhängig. (Dtsch. med. Wehschr. 48. 1161—63. 1/9. Prag, Dtsch. Univ., Pharmakol. Inst.) FRANK.

W. Scholtz und Richter, *Die Behandlung der akuten Gonorrhöe mit intravenösen Traubenzuckerinjektionen*. Intravenöse Traubenzuckerinjektionen führen vorübergehend zu verstärkter Wucherung der Gonokokken und machen diese empfindlicher gegen nachfolgende Lokalbehandlung. Hierdurch konnte die Be-

handlungszeit einer unkomplizierten Gonorrhöe auf 10—14 Tage herabgesetzt werden. Ähnlich scheinen auch andere intravenös injizierte Medikamente, besonders Arthigon bei täglicher Anwendung, zu wirken. (Klin. Wchschr. 1. 1791—92. 2/9. Königsberg, Univ., Hautklinik.)

FRANK.

W. Menk, *Weitere Erfahrungen über die Beeinflussung infektiöser Darmkrankheiten durch „Yatren“, mit besonderer Berücksichtigung der chronischen Amöbenruhr.* Die Yatrenbehandlung hat sich in chronischen Fällen von Amöbencolitis, auch hartnäckigster Art, bestens bewährt. Nachhaltige Erfolge sind nur von anorganischer, sorgfältiger, systematisch fortgesetzter 5—6-wöchentlicher Kur zu erwarten. Das Mittel bietet keine Intoxikationsgefahr und ist, geeignet verpackt und aufbewahrt, unbegrenzt haltbar. (Münch. med. Wchschr. 69. 1280—82. 1/9. Hamburg, Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankheiten.)

FRANK.

A. Eckert, *Erfolgreiche Behandlung der menschlichen Aktinomykose mit Yatren.* Durch allmählich steigende intravenöse Yatreninjektionen konnte ein umfangreiches Aktinomycom des Kehlkopfes und Halses, bei dem J und Röntgentherapie versagt hatten, ohne störende Nebenerscheinungen zum Verschwinden gebracht werden. Bis zu 150 ccm einer 5%,ig. Yatrenlg. konnten ohne Schaden bei Beobachtung von Vorsichtsmaßregeln gegeben werden. Die Annahme einer direkten Giftwrkg. des Yatrens (vgl. ZIELER u. BIRNBAUM, Münch. med. Wchschr. 69. 664; C. 1922. III. 291) konnte nicht bestätigt werden. (Klin. Wchschr. 1. 1788—90. Jena, Univ., Hals- u. Nasen- u. Ohrenklinik.)

FRANK.

Kurt F. Friedlaender, *Die Behandlung des Fluors mit Thyoparametron.* Mit Thyoparametron, einem Präparat in Tablettenform, welches in der Hauptsache Thigenol und Jothion enthält (Herst. Fabrik „Fitafa“, Erlangen) stellte Vf. zahlreiche Verss. an. Es bewährte sich gut bei der Behandlung von Fluor albus, akuten Kolpituden und cervikalem Fluor. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1139—40. 25/8. Berlin, Privatklinik f. Frauenleiden Dr. GUSTAV BAMBERG.)

FRANK.

M. Jarecki, *Purpura nach Neosalvarsaninjektion (zugleich ein Beitrag zur Ätiologie der Encephalitis haemorrhagica).* Klinische Beschreibung eines Falles von Auftreten von Purpura nach Neosalvarsan u. Sublamin. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1174—75. 1/9. Stettin.)

FRANK.

Reid Hunt, *Gefäßerweiternde Reaktionen. I. Acetylcholin* wirkt noch in Verdünnungen von 1 : 100 Milliarden, gleich 0,0000000024 mg pro kg intravenös blutdrucksenkend bei Hund und Katze. Intratracheal oder von der Oberfläche von Lunge, Niere, Leber, Nebenniere oder Muskulatur aus erzeugt es auch Blutdrucksenkung, nicht dagegen von der Milz und den Schleimbäuten des Mundes und Dünndarms aus. — Die Gefäße von Haut, Ohr, vom Penis, Milz, Submaxillardrüse erweitern sich, wenig die Venen der quergestreiften Muskulatur. Besonders wenig erweitern sich die Venen der Nasenschleimhaut. Die Gefäßerweiterung wird aufgehoben oder vermindert durch Atropin. (Amer. Journ. Physiol. 45. 197—230. 1/2. 1918. [7/12. 1917.] Boston, HARVARD Med. School.)

MÜLLER.

Reid Hunt, *Gefäßerweiternde Reaktionen. II.* (I. vgl. Amer. Journ. Physiol. 45. 197; vorst. Ref.) Es gibt einen im Organismus bestimmter Tiere weit verbreiteten Gefäßmechanismus, der sich durch die leichte Rk. auf *Acetylcholin* und ähnliche Cholinesterivv., auf *Pilocarpin* und *Colchicin* auszeichnet. Die Rk. wird durch Atropin beseitigt. Sie hat weder mit parasymphathischen, noch sympathischen Vasodilatoren, noch sonstigen Bahnen in den hinteren Wurzeln zu tun, wie Nervenreizungen u. Nervendurchtrennungen in den verschiedensten Bezirken zeigten. Die blutdrucksenkende Wrkg. von Suprarenin greift auch an einem anderen Punkte an. *Physostigmin* sensibilisiert für diese spezifische Cholingefäßwrkg. Ein anatomisches Substrat, auf das die Wrkg. bezogen werden kann, ist noch nicht bekannt. Sehr

wahrscheinlich spielen derartige Stoffe im Zellstoffwechsel, beim Zellerfall u. der Regulation im Gefäßsystem eine wichtige Rolle. Die von GASKELL angenommenen „metabolits“ (Stoffwechselprodd.) der Herz- u. Drüsentätigkeit sind mit den Cholinesterivv. nicht identisch, wirken aber in vieler Hinsicht ähnlich wie sie. (Amer. Journ. Physiol. 45. 231—67. 1/2. 1918. [7/12. 1917.] Boston, HARVARD Med. School.)

MÜLLER.

U. G. Bijlms, A. A. Hijmans van den Bergh, R. Magnus, J. S. Meulenhoff und M. J. Roessingh, *Die Digitalis und ihre therapeutische Anwendung*. Ausgehend von dem Buche WITHERINGS, der 1785 das *Fingerhutkraut* in den Arzneischatz einführt, wird die Geschichte der Digitaliszubereitungen beschrieben, die erst in den letzten Jahren zu der Erkenntnis führte, daß das *Digitoxin*, ein in W. swl. Glucosid den wirksamen Bestandteil bildet; die Reindarst. wird durch dessen leichte Zersetzlichkeit sehr erschwert. Für den pharmazeutischen Gebrauch ist den gepulverten Blättern, deren Wirksamkeit sich jahrelang erhält, der Vorzug zu geben; für parenterale, besonders intravenöse Einspritzung haben die im Handel befindlichen Extrakte, z. B. *Digalen*, den Vorzug der bequemeren Anwendung. Für die Wertbest. der Blätter sind weniger chemische als physiologische Prüfungen am Froschherz und an Katzen geeignet. Blätter der einjährigen Pflanze können, wie sich hierbei gezeigt hat, ebenso wirksam sein als von der zweijährigen. Neben dem Digitalispulver erfüllen auch das *Infus* und, mit gewissen Einschränkungen, die *Tinktur* ihren Zweck. Vor dem Gebrauch vieler sogenannter „reiner“ *Digitalisglucoside des Handels* wird gewarnt. — Über die Bestandteile der *Strophantussamen* besteht noch manche Unklarheit; so gibt es Strophantin aus *Strophantus gratus*, *S. hispidus*, *S. komba* und *S. Emin*, während im Handel sich hauptsächlich Samen von *S. komba* befinden. — Sodann wird die physiologische Wrkg. der genannten Stoffe auf das Herz und die Blutgefäße an Hand von 24 Blutdruckkurven erläutert. — Bei der *Digitalisvergiftung* ist zwischen dem sogenannten frühen und späten *Erbrechen* zu unterscheiden; ersteres ist eine Reizwirkung von seiten der Magenschleimhäute, letzteres eine Vergiftungserscheinung von seiten des Brechentrums des Nervensystems. Weitere Vergiftungserscheinungen sind: Nachlassen der Herztätigkeit, Pulsdruckverminderung, Rückgang der Diurese. Für die Digitaliswrkg. ist Bindung an das Herz Voraussetzung; nur ein kleiner Teil der resorbierten Stoffe gelangt zur Wrkg.; wieviel, hängt davon ab, welche Mengen sich auf dem Wege bis zum Herzen nicht zersetzen. Ohne *Cumulation* gibt es keine Digitaliswrkg. Die Gefäßwrkg. ist bei Digitoxin am stärksten, bei Strophantin u. anderen Digitalisstoffen geringer; die Bindung an das Herz und die Anhängung ist bei Strophantin am schwächsten; am schnellsten tritt die Wrkg. mit Strophantin ein, ist aber auch am flüchtigsten. — Bei der klinischen Anwendung von Digitalis kommt Gewöhnung daran, *Digitalismus*, nicht vor. Besondere Indicationen und Contra-Indicationen für Digitalis, objektive Symptome der Digitaliswrkg., nähere Vergiftungserscheinungen, Dosierung und Wahl der geeigneten Präparate für den Arzt werden weiterhin im Einzelnen erläutert. (Reichs-Institut f. Pharmacotherapeut. Unters. 1922. 111 Seiten. Leiden. Sep. v. Vf.)

GROSZFELD.

Mario Chiò. *Die Wirkung des Ergotins auf den isolierten Uterus*. Zwischen der Wrkg. der *Ca-Salze* und der des *Ergotins* auf den isolierten Uterus der Katze besteht eine konstante Beziehung. Je größer die von Ca-Salzen verursachte Tonus-erhöhung ist, desto schwächer wirkt das Ergotin in dem gleichen Sinne. Bewirken die Ca-Salze eine Herabsetzung des Tonus, so ruft das Ergotin gleichfalls eine Tonusverminderung hervor, die aber auch jetzt wieder in quantitativer Beziehung im umgekehrten Verhältnis zur Ca-Wrkg. steht. Nur der virginal Uterus reagiert in abweichender Weise: auf Ca mit Erschlaffung, auf Ergotin mit Kontraktion. Doch wurden auch Fälle beobachtet, in denen auf die durch Ca ursprünglich be-

wirkte Tonuserniedrigung heftige Kontraktionen folgten. In diesem Falle kann das Ergotin als Stimulans zur Auslösung der Kontraktionen dienen, auch dann, wenn schon zum zweiten Male Erschlaffung eingetreten war. — Die Frage, worauf die verschiedene Wrkg. des Ca in den verschiedenen Entwicklungsstadien auf Uterus zurückzuführen ist, bleibt ungelöst. Für die Praxis ergibt sich aus diesen Beobachtungen die Forderung, daß bei der pharmakologischen Prüfung der Mutterkornpräparate gleichzeitig das Verh. des dabei verwendeten Uterus gegenüber Ca untersucht werden muß, um mit Sicherheit die Wrkg. des Präparates abgrenzen zu können. (Arch. Farmacologia sperim. 33. 7—16. 1/1. 31—32. 15/1. 38—48. 1/2. 49 bis 51. 15/2. Turin, Univ.)

OHLE.

Vittorio Susanna, *Pharmakologische Untersuchungen über Ichthiol*. (Wirkung des Ichthiols auf den Stoffwechsel) Außer dem Natrium- und Ammoniumsals der Ichthiolsulfosäure kam noch ein Präparat in Anwendung, das eine Kombination der Ichthiolsulfosäure mit Alkalialbuminat in 20%_{ig} Lsg. darstellt. Dieses Präparat ruft bei subcutaner Injektion keine Alteration des subcutanen Bindegewebes hervor und wird auch bei Eingabe per os gut vertragen. Versuchsobjekt: Hunde. — Das zu den Ichthiolpräparaten verwendete Rohmaterial stammte aus einheimischen bituminösen Schiefen aus der Provinz Salerno. — Die Wrkg. des Ichthiols auf den Stoffwechsel besteht in einer deutlichen Beschleunigung des Eiweißzerfalls der Gewebe, die sich in einer erhöhten Ausscheidung von Total N, Harnstoff-N, S, Phosphaten und Chloriden äußert. Die Wrkg. der Präparate klingt nur sehr langsam ab, nach Maßgabe der angewendeten Dosis. — Die Salzausscheidung ist in quantitativer Hinsicht der N-Ausscheidung proportional. (Arch. Farmacologia sperim. 33. 52—64. 15/2. 65—75. 1/3. Neapel, Univ.)

OHLE.

Smechula, Ein neues Krätzemittel „Sarscato“. Sarscato, ein von der Neopharm-Gesellschaft in Hannover fabriziertes Krätzemittel, eine H₂S-Verb. von nicht genauer bekannter Zus, soll nach Vf. ein wirksames Antiscabiosum sein. Reizungen an Haut u. Nieren wurden nicht beobachtet. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1140—41. 25/9. Hannover, Dermatol. Stadtkrankenhaus II.)

FRANK.

P. J. Hanzlik, Mary Mc Intyre und Elisabeth Presho, *Experimenteller Plumbismus; therapeutische Wirkung einiger Arzneimittel und Vergleich der Giftigkeit mit anderen Metallen*. Tauben wurden durch Fütterung mit metallischem Blei vergiftet. Symptome: schnelle Abnahme des Körpergewichts, Durchfälle, Lähmung der Extremitäten, Gleichgewichtsstörungen usw. Die Sektion ergibt: Atrophie der Skelettmuskeln und Dunkelfärbung der Schleimhaut des Dickdarms. Die letale Dosis beträgt 0,16 g Pb pro kg. Der Tod tritt nach etwa 21 Tagen ein. Die Resorption des Pb betrug 85% der zugeführten Menge. Die Vergiftungssymptome wurden günstig beeinflußt durch NaJ, MgSO₄, CaS. Weniger giftig als das metallische Blei waren PbCl₂, PbJ, Pb-Acetat, PbS. Cu, Zn, Fe waren auch in 2,2 mal größeren Dosen ungiftig, während Cd, Bi und Zn sich als giftig erwiesen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 192—93. San Francisco, LELAND STANFORD jun Univ. Cleveland [Ohio], Western Reserve Univ.) JOACHIMOGLU.**

Manfredi Ferrara, *Über die pharmakologische Wirkung des Magnesiumsulfats und über seine Anwendung bei der Strychninvergiftung*. Als Versuchstiere dienten Frösche, Hunde, Kaninchen und Meerschweinchen, denen eine 25%_{ig} Lsg. von MgSO₄ entweder intramuskulär, endovenös oder spinal injiziert wurden. — In mittleren Dosen übt das Salz eine depressive Wrkg. auf das Nervensystem aus. — Vollständige Lähmung und Anästhesie mit etalem Ausgang tritt beim Hunde erst nach endovenöser oder spinaler Applikation von 0,5 g/kg auf. — Die Atmung und die Herztätigkeit sind nach den Injektionen herabgesetzt. — Im allgemeinen ist die Hauptwrkg. des MgSO₄ von kurzer Dauer, bei mittleren Dosen ist sie nach ca.

2 Stdn. verschwunden. — Die Wrkg. des Strychnins wird durch gleichzeitige Verabreichung von $MgSO_4$ verzögert und abgeschwächt. Nach dem Abklingen der Mg -Wrkg. treten die Symptome der Strychninvergiftung ungeschwächt wieder auf. Das $MgSO_4$ ist kein Antagonist des Strychnins, sondern greift an den motorischen Nervenendplatten an. (Arch. Farmacologia sperim. 32. 91—96. 15/9. 97—98. 1/10. 113—125. 15/10. 1921. Palermo, Univ.) OHLE.

V. Ariola, *Über die Giftigkeit von Metall-Eiweißverbindungen*. Die Metalleiweißverb. wurden durch Schütteln des fein gepulverten, im H_2 -Strom reduzierten Metalles mit Eialbuminlsgg. gewonnen. — *Paramaccium aurelia* Mull. wird durch eine metallfreie Lsg. von Eialbumin schwer geschädigt; dagegen eignete sich *Colpoda cucullus* Ehrenb. sehr gut zu vergleichenden Studien. Die Giftigkeit dieser Substanzen gegenüber *Colpoda* nimmt nach folgender Reihe der metallischen Komponenten ab: $Co > Cu > Fe > Sb > Ni > As$. Die Giftwrkg. äußert sich anfangs in Erregungszuständen, lebhaften Rotationsbewegungen, die allmählich abklingen und mit dem Tode enden. — Auch auf *Anguilla aceti* üben die untersuchten Metalleiweißverb. eine starke Giftwrkg. aus nach Maßgabe der oben angeführten Reihe. — Die toxische Wrkg. der Metallalbumine nimmt mit steigender Schütteldauer bis zu einem Maximum zu. Dehnt man die Schüttelperiode noch länger aus, so erfolgt eine Abnahme der Giftigkeit. (Arch. Farmacologia sperim. 32. 31—32. 15/7. 33—39. 1/8. 1921. Genua, Univ.) OHLE.

V. Ariola, *Über die Giftigkeit von Metallpulvern*. (Vgl. Arch. Farmacologia sperim. 32. 31 ff.; vorst. Ref.) Die Einführung von feingepulverten, reduzierten Metallen unter die Haut ruft bei Fröschen schwere Vergiftungserscheinungen hervor, die in einer vollständigen Lähmung bestehen und schließlich zum Tode führen. Die Schwere der Vergiftung hängt von der Lage des Einführungsortes, der Versuchstechnik und davon ab, ob sich das Metall über den ganzen Körper verteilt oder an der Einführungsstelle verbleibt. Am wirksamsten ist die Einführung in den dorsalen Lymphsack. — Mittels Hämatoxilin und Schwefelammonium läßt sich nachweisen, daß sich das Metall in gel. Form über die ganze Körperoberfläche verbreitet hat. Die relative Giftigkeit der einzelnen untersuchten Metalle ist durch die folgende Reihe gegeben: $Sb > Cu > Co > Fe$. Die Oxyde dieser Metalle entfalten eine beträchtlich geringere Giftwrkg. als die Metalle in elementarer Form. (Arch. Farmacologia sperim. 32. 75—80. 1/9. 88—90. 15/9. 1921. Genua, Univ.) OHLE.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Giovanni Bonani, *Das Lecithin und die Ermüdungskurve des Muskels*. Läßt man den Froschmuskel in einer 1—2%ig. Lsg. von Lecithin arbeiten, so beobachtet man nur eine etwas geringere Arbeitsleistung gegenüber der in physiologischer Salzlsg. erhaltenen. Injiziert man dagegen dem Frosch 6 Stdn. vor dem Vers. $\frac{1}{2}$ —1 ccm einer 1%ig. Lecithinlsg. in den dorsalen Lymphsack, so ist die bis zur vollständigen Ermüdung geleistete Arbeit etwas größer als beim Muskel nicht vorbehandelter Tiere. — Die Form der Ermüdungskurve wird nicht verändert, woraus hervorgeht, daß die Wrkg. des Lecithins nicht mit der eines Muskelgiftes gleichzusetzen ist. (Arch. Farmacologia sperim. 32. 65—74. 1/9. 81—87. 15/9. 1921. Bologna, Univ.) OHLE.

A. C. Ivy, *Beiträge zur Magenphysiologie*. XLVII. *Magensaftsekretion und Ammoniakgehalt im Harn*. Meist nimmt nach der Mahlzeit der NH_3 -Gehalt des Harns zu, doch kommen individuelle und auch zeitliche Abweichungen vor. Das NH_3 steigt in der Zeit, in der durch W. oder Nahrung die Magensaftabsonderung erhöht ist und die Resorption im Darm einsetzt. Wenn der saure Speisebrei den Darm nicht erreicht, so fehlt auch die NH_3 -Zunahme. W.-Resorption im Darm

ruft sie nicht hervor, Alkaliresorption vermindert den NH_3 -Gehalt des Harns bei Diurese. Diese allein wirkt nicht auf die NH_3 -Ausscheidung. Intravenöse Zufuhr von W. steigert die Magensaftsekretion, aber nicht die NH_3 -Ausfuhr. — Somit findet nur dann Zunahme des NH_3 -Gehaltes im Harn statt, wenn saurer Speisebrei im Darm zur Resorption gelangt, also bei schneller Resorption. (Amer. Journ. Physiol. 46. 340—61. 1/7. [23/4.] 1918. Univ. of Chicago, HULL Lab.) MÜLLER.

A. C. Ivy, *Beiträge zur Magenphysiologie*. XLVIII. *Untersuchungen beim Wassertrinken*. (XLVII. vgl. vorst. Ref.) Aufnahme von W. in Mengen von 400 bis 800 ccm bei der Mahlzeit vermehrt die Menge des Magensafts und die freie u. gesamte Acidität. Die Entleerungszeit des Magens nimmt ab infolge Verdünnung des Inhalts. Bei gefülltem Magen ist die W.-Entleerung verlangsamt gegenüber dem Leerzustand. Beim n. Menschen gehen in 15 Minuten 100—400 ccm W. aus dem Magen in den Darm. Beim Hund erfolgt die W.-Entleerung in rhythmischen Schüben. — Manche Menschen haben eine langsamere W.-Entleerungszeit. W. kann klinisch die EWALDSche Probemahlzeit nicht ersetzen. — Die Magendrüsen haben auf W.-Reiz eine Latenz von 5—7 Minuten. — Während 10—26 Stdn. konnte keine Ermüdbarkeit gegen den W.-Reiz oder durch Gastrin gefunden werden. (Amer. Journ. Physiol. 46. 420—41. 1/7. [29/4.] 1918. Univ. of Chicago, HULL Lab.) MÜ.

Fletcher B. Taylor und Walter C. Alvarez, *Die Temperaturwirkung auf den Rhythmus ausgeschnittener Stücke aus verschiedenen Abschnitten des Darmes*. Bei isolierten Streifen aus Duodenum, Jejunum und oberem und unterem Ileum ist die Zunahme der Kontraktionen bei 28° oder 38° gegenüber 10° verschieden groß, 2,42 bis 2,88. Die Teile haben verschiedene Stoffwechselforgänge. Sie nehmen nach dem Rektum hin zu. (Amer. Journ. Physiol. 44. 344—52. 1/10. [10/8.] 1917. San Francisco, Univ. of California.) MÜLLER.

Walter C. Alvarez und Esther Starkweather, XIV. *Unterschiede im Katalasegehalt von Muskeln aus verschiedenen Teilen des Magens*. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 46. 563; C. 1922. III. 448.) Der Katalasegehalt eines Organs kann als Index des Stoffwechselgrades dienen. Im Darm (vgl. nachst. Ref.) geht der Katalasegehalt von Duodenum bis Ileum parallel der Stärke der Erregbarkeit, der Latenzzeit, der Rhythmizität, der CO_2 -Produktion. Im Magen stuft sich der Katalasegehalt ab von der Cardia zum Pylorus, auch hier entsprechend der Erregbarkeit, Rhythmizität und Latenzperiode. Der Pylorusring zeigt keine Besonderheit. Unterhalb des Pylorus nimmt im Duodenum der Katalasegehalt fortschreitend stark zu. Bei kranken Tieren mit Erbrechen oder Nahrungsverweigerung sind diese Abstufungen anders. (Amer. Journ. Physiol. 47. 60—66. 1/9. [9/7.] 1918. San Francisco, Univ. of California.) MÜLLER.

Walter C. Alvarez und Esther Starkweather, XV. *Der Katalasegehalt der Schleimhaut aus verschiedenen Darmabschnitten*. (XIV. vgl. Amer. Journ. Physiol. 47. 60; vorst. Ref.) Der Katalasegehalt nimmt von der Cardia zum Pylorus in der Schleimhaut ab. Die Mengen sind an der kleinen Krümmung geringer als an der großen. Im Dünndarm steigt der Gehalt bis zur Mitte des Duodenums an, dann sinkt er bis zum Coecum. Im Colon hat die Schleimhaut wenig Katalase. Im allgemeinen entspricht der Katalasegehalt der Höhe der Verdauungskraft in dem betreffenden Darmabschnitt. — Die Stellen, an denen am häufigsten Carcinome sitzen, haben den niedrigsten Katalasegehalt, also die niedrigste Verbrennungsgröße. An der Stelle am Pylorus, wo plötzlich eine Schleimhaut mit sehr großem Katalasegehalt beginnt, sitzen die Magencarcinome besonders oft, und zwar in der Region mit geringem Katalasegehalt. (Amer. Journ. Physiol. 47. 67—76. 1/9. [9/7.] 1918. San Francisco, Univ. of California.) MÜLLER.

Wayne J. Atwell und Carleton J. Marinus, *Ein Vergleich der Wirksamkeit von Extrakten der Pars tuberalis der Hypophyse des Ochsen mit denen aus anderen*

Drüsentheilen. Die Pars tuberalis umgibt den Stiel des nervösen Lappens der Hypophyse. Sie enthält andere Drüsenschläuche als die Pars intermedia und die Pars anterior propria. Man kann die Pars tuberalis freipräparieren und einen Extrakt gewinnen, der keine Bestandteile der Pars intermedia enthält. Dieser Extrakt ist wenig wirksam auf Uterus und Blutdruck von Kaninchen und Hunden. Vielleicht stammt das wirksame Prinzip aus eingeschlossenen Theilen des nervösen Stieles. Immerhin rufen 5 mg frischer Substanz der Pars tuberalis in Extraktform starke Blutdrucksteigerung beim Hund und Kaninchen hervor. — Reiner Extrakt aus dem nervösen Stiel wirkt stark steigernd auf den Blutdruck des Hundes. Das Drüsensekret mag also aus der Pars intermedia in den nervösen Lappen u. von da durch den nervösen Stiel in den dritten Ventrikel übertreten. (Amer. Journ. Physiol. 47. 76—91. 1/9. [12/7.] 1918. Univ. of Michigan, Dep. of Anat.) MÜLLER.

W. E. Burge und E. L. Burge, *Die Wirkung von Erregungen auf den Katalasegehalt der Leber.* Bei Katzen ist der Katalasegehalt der Leber bei nervöser Erregtheit und wahrscheinlich auch bei lebhafter Muskeltätigkeit stark gesteigert. Das Ferment wird an das Blut abgegeben, gelangt wohl zu den Geweben, wo es eine Steigerung der Verbrennungsprozesse herbeiführt. (Amer. Journ. Physiol. 44. 75—79. 1/8. [16/6.] 1917. Univ. of Illinois, Physiol. Lab.) MÜLLER.

W. E. Burge, *Die Wirkung von Äthernästhesie, Erregungen und Splanchnicereizung auf den Katalasegehalt des Blutes.* (Vgl. BURGE u. BURGE, Amer. Journ. Physiol. 44. 75; vorst. Ref.) In Äthernarkose nimmt der Katalasegehalt des Blutes ab infolge Fermentzerstörung durch Ä., beim Aufwachen nimmt der Katalasegehalt des Blutes zu infolge Ausschwemmung aus der Leber. — In vitro wird die Blutkatalase durch Ä. zerstört, aber irreversibel. — Ist das Excitationsstadium stark oder dauert es lange, oder reizt man den Splanchnicus elektrisch, so nimmt der Katalasegehalt des Blutes zu infolge Steigerung der Oxydationsvorgänge. (Amer. Journ. Physiol. 44. 290—97. 1/10. [3/8.] 1917. Univ. of Illinois, Physiol. Lab.) MÜLLER.

W. E. Burge, *Die Wirkung von Alkoholvergiftung auf Katalase.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 44. 290; vorst. Ref.) Bei Hunden vermehrt stomachale Zufuhr von A. den Katalasegehalt des Blutes, intravenöse vermindert ihn. A. zerstört das Ferment. (Amer. Journ. Physiol. 45. 57—61. 1/12. [19/10.] 1917. Univ. of Illinois, Physiol. Lab.) MÜLLER.

W. E. Burge und A. J. Neill, *Die Rolle der Katalase beim Shock.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 44. 57; vorst. Ref.) Im chirurgischen Shock sinkt der Katalasegehalt des Blutes und wahrscheinlich auch der der Gewebe. Die Leber sondert weniger Ferment ab als n., teils infolge der geringeren Durchblutung bei niedrigerem Druck, teils infolge Blutverdünnung durch Übertritt von an Ferment armer Fl. aus den Geweben ins Blut. A. steigert den Katalasegehalt im Shock sehr bedeutend durch Zunahme der Fermentproduktion in der Leber. — Die Abnahme der Katalase ist im Shock die Ursache der Abnahme der Verbrennungsprozesse und der Acidose. (Amer. Journ. Physiol. 45. 286—93. 1/2. 1918. [12/12. 1917.] Univ. of Illinois, Physiol. Lab.) MÜLLER.

W. E. Burge, A. J. Neill und R. Ashman, *Der Mechanismus der Wirkung der Anästhetica.* (Vgl. BURGE u. NEILL, Amer. Journ. Physiol. 45. 286; vorst. Ref.) Parallel gehend mit der Tiefe der Narkose nimmt bei den verschiedenartigsten Narkosen (Ä., CHCl₃, N₂O, MgSO₄, Chloralhydrat) der Katalasegehalt des Blutes ab, und zwar vermindern ihn stark wirkende Narkotica mehr und schneller, als langsamer und schwächer wirkende. — Nach Ansicht der Vff. ist Narkose die Folge der Katalasezerstörung. Diese hat Abnahme der Verbrennungsprozesse im Gefolge. Bei dem Erwachen aus der Narkose nimmt der Katalasegehalt infolge

vermehrter Ausfuhr aus der Leber zu und dadurch die Oxydation. (Amer. Journ. Physiol. 45. 388—95. 1/3. [7/1.] 1918. Univ. of Illinois.) MÜLLER.

W. E. Burge, A. J. Neill und B. Ashman, *Die Wirkungsart der Nahrung bei der Steigerung der Oxydation.* (Vgl. vorst. Reff.) Beim Hunde nahm der Katalasegehalt des Blutes durch Nahrungszufuhr parallel mit der Steigerung der Oxydation zu. Die Zunahme nach Einführung von A. wird durch Exstirpation des Pankreas und der Milz, besonders aber der Leber vermindert. Es ist demnach anzunehmen, daß diese Organe an der B. von Katalase beteiligt sind. (Vgl. auch BURGE u. LEICHSENING, Internat. Journ. of gastro-enterol. 1. 71; C. 1922. I. 102.) (Amer. Journ. Physiol. 45. 500—6. 1/3. [29/1.] 1918. Univ. of Illinois, Physiol. Lab.) SPIEGEL.

W. E. Burge und A. J. Neill, *Der normale Mechanismus zur Regulierung der Oxydation im Körper.* (Vgl. vorst. Reff.) Zufuhr von Nahrung vermehrt den Katalasegehalt des Blutes und der Organe und als Folge davon die Wärmebildung. Die resorbierten Abbauprodukte der Nahrungsstoffe steigern die Katalaseproduktion in der Leber. So erklärt sich die stärkere energetische Wirkung von Eiweiß gegenüber Fett und Kohlenhydrat, die sogenannte „spezifisch dynamische Wirkung.“ Die Aminosäuren aus Eiweiß haben stärkere Reizwirkung auf die Leberzellen als andere Abbaustoffe. — Die aus dem Organismus entfernte Leber bildet noch 2 Stdn. lang weiter Katalase, wahrscheinlich weil der aus dem Glykogen entstehende Zucker dazu anreizt. (Amer. Journ. Physiol. 46. 117—27. 1/5. [22/3.] 1918. Univ. of Illinois, Physiol. Lab.) MÜLLER.

W. E. Burge und A. J. Neill, *Weitere Beobachtung über die Wirkung von Nahrung auf Vermehrung der Oxydation.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 46. 117; vorst. Reff.) Hunden wurden in Narkose die verschiedensten Nahrungsmittel in fl. Form in den Magen direkt eingespritzt. Es erfolgt, wie schon früher von Vf. beobachtet, Zunahme der Katalaseausfuhr aus der Leber, daher Steigerung des Katalasegehalts im Blut und der Verbrennungsprozesse. Sehr deutlich zeigt sich, daß Aminosäuren vor allen anderen Stoffen steigend wirken. So erklärt sich der Effekt der Fleischeinnahme. — Die Steigerung nach Aufnahme von Fetten wird durch den Glycerinanteil, von Stärke und ähnlichem durch die einfachen Zucker hervorgerufen. (Amer. Journ. Physiol. 47. 13—24. 1/9. [12/6.] 1918. Univ. of Illinois, Physiol. Lab.) MÜLLER.

W. E. Burge, *Der Einfluß der Verdauung von Aminosäuren, „adäquaten“ und „nichtadäquaten“ Eiweißkörpern auf die Katalasebildung.* (Vgl. BURGE und NEILL, Amer. Journ. Physiol. 47. 13; vorsteh. Reff.) Wenn man in Narkose in den Dünndarm eine Lsg. von Glykokoll oder Alanin direkt einspritzt, so erfolgt Vermehrung der Ausfuhr von Katalase aus der Leber und den Verdauungsdrüsen zugleich mit Steigerung der Verbrennungsprozesse. Nach Glutamin- oder Asparaginsäure fehlt beides. — Mit Pankreassaft verdautes Casein wirkt ebenso wie Gelatine anreizend auf die B. von Katalase und steigert den Stoffwechsel. (Amer. Journ. Physiol. 47. 351—55. 1/12. [19/10.] 1918. Univ. of Illinois, Physiol. Lab.) MÜLLER.

Marcel Brulé, *Leberinsuffizienz und Gallenretention.* Besprechung der für und wider den Zusammenhang beider Erscheinungen sprechenden Gründe und der Methoden zum Nachweis von Gallenfarbstoff und Gallensäuren im Harn. (Journ. méd. franç. 11. 72—78; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 14. 158—59. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

F. B. Mallory, Frederic Parker jr. und Robert N. Nye, *Experimentelle Pigmentcirrhose durch Kupfer und ihre Beziehung zur Hämochromatose.* Durch tägliche intrastomachale Gabe von 0,1 g Cu-Acetat wurde bei Kaninchen in 1/2 bis 1 Jahr eine Pigmentcirrhose erhalten, die weitgehende Übereinstimmung mit den Leberveränderungen bei menschlicher Hämochromatose zeigt; diese ist danach viel-

leicht Folge einer Cu-Vergiftung. (Journ. of med. research 42. 461—90. 1921. Boston, City Hosp.; Ber. ges. Physiol. 14. 161. Ref. GROLL.) SPIEGEL.

George B. Roth, *Über die Bewegungen des ausgeschnittenen Hundewreters*. (Vgl. EDMUNDS u. ROTH, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 15. 189; C. 1920. III. 157.) In LOKEScher Lsg. bei $p_H = 8-8,1$ arbeitet der isolierte Ureter des Hundes rhythmisch. Längssegmente oder Streifen zeigen große und kleine Kontraktionen. Der der Niere zunächst gelegene Teil macht kleinere Exkursionen, als die peripheren Teile. *Suprarenin* und *Ba* steigern die Zuckungen und den Tonus. *Apocodein* regt zuerst an, lähmt dann. Danach wirkt *Suprarenin* nicht mehr oder weniger als zuvor, *Ba* wie vorher. Auch *Cocain* und *Novocain* erregen. *Nicotin* u. *Pilocarpin* erregen wenig oder gar nicht. Steigen der $[H^+]$ hemmt die Ureterbewegungen reversibel. Sie sind kräftiger und ausdauernder in alkal. Medium. (Amer. Journ. Physiol. 44. 275—89. 1/10. [27/7.] 1917. Washington, U. S. Public Health Service.) MÜLLER.

N. A. Bolt und P. A. Heeres, *Der Einfluß der Milz auf die roten Blutkörperchen*. I. Vff. konnten die Beobachtung einer Herabsetzung der osmotischen Resistenz der Blutkörperchen in der Milz durch Vers. bestätigen und betrachten diese Erscheinung als sicheres Zeichen einer hämolytischen Funktion der Milz. Schwächere Blutkörperchen gehen an der Wrkg. zugrunde, stärkere kommen abgeschwächt wieder zur Milz heraus. (Klin. Wchschr. 1. 1795—96. 2/9. Groningen [Holland].) FRANK.

Erik Johannes Kraus, *Über ein bisher unbekanntes eisenhaltiges Pigment in der menschlichen Milz*. Bei einem Falle von lymphatischer Leukämie wurde in der Milz ein hellgrünes Pigment gefunden, das sich als *Fe-Phosphat* erwies, ebenso viermal in Infarktarnen und einmal (bei atrophischer Milz) in verdickten Trabekeln. In anderen Organen konnte es nie beobachtet werden. (Beitr. z. pathol. Anat. u. z. allg. Pathol. 70. 234—47. Prag, Pathol. Inst. d. Dtsch. Univ.; Ber. ges. Physiol. 14. 166. Ref. GROLL.) SPIEGEL.

Marian Irwin, *Die Natur der sensorischen Reizung durch Salze*. An dem Wurm *Allophora foetida* wurde die Rk. auf KNO_3 , KCl , K_2SO_4 u. das Acetat geprüft. Sie hängt allein vom Kationengehalt ab. Bei wiederholtem Reiz des gleichen Tieres steigt anfangs die Reaktionszeit in 0,1 mol. Lsgg, nicht dagegen in 0,01 mol. Lsg, dest. W. und Saccharose. Bei Übertragung des Tieres aus Salzlsg. in dest. W. ändert sich die Rk. fast sofort und wird wieder kürzer, wenn man es in Salzlsg. zurückbringt. — Die anfängliche Beschleunigung der Rk. wird hervorgerufen durch spezifische Wrkg. der Salze auf sensorische Elemente des Wurms. (Amer. Journ. Physiol. 47. 265—77. 1/11. [13/9.] 1918. HAVARD College. RADCLIFFE MÜLLER.)

Mary Mitchell Moore, *Beweis für die enzymatische Grundlage des Herzschlags*. Beim *Fundulusembryo* ändert sich der Herzschlag mit Zunahme der Temp. so, als ob der Rhythmus von der Schnelligkeit des Ablaufs eines Fermentprozesses bedingt ist. Bei länger dauernder Erwärmung wird das Ferment geschädigt. Um so stärkere Abkühlung ist erforderlich, um die Tätigkeit herabzumindern. — Die Temperaturkoeffizienten für 10° Änderung sind größer bei Temp. um 0° und nehmen wie bei Fermenten mit steiger Temp. ab. — Durch hohe Temp. sind die Kammern früher geschädigt als Vorhof und Sinus. (Amer. Journ. Physiol. 45. 188—96. 1/2. 1918. [6/12. 1917.] New Jersey, RUTGERS College.) MÜLLER.

C. G. Imrie, *Fettveränderungen in Leber, Herz und Niere*. 2. Mitteilung. (Vgl. IMRIE u. GRAHAM, Journ. Biol. Chem. 44. 243; C. 1921 I. 229.) In der Leber scheint sich oberhalb eines bestimmten n. Gehaltes (ca. 3%) mit Jodzahl ca. 135 ein Fett nach Art des Unterhautfettes mit Jodzahl ca. 65 zu finden. Die Fett-

anhäufung in Herz und Niere zeigt dagegen Verhältnisse, die schließen lassen, daß ein Teil mobilisiertes Fett der Depots darstellt. In Leber hebt sich der Fettgehalt bis zu 20%, in Herz und Niere kaum auf 2–3%. Bei Verss. an mit Myristicin u. Pulegon vergifteten Tieren nahm das Herz sehr viel weniger als die Leber, die Niere kaum mobilisiertes Fett auf. Bei 3 Fällen von menschlicher perniziöser Anämie zeigten die (getriggerte) subendokardiale und Papillarmuskulatur deutlichen Anstieg des Gehaltes an höheren Fettsäuren und Cholesterin bei sinkender Jodzahl, die perikardialen Herzteile geringere Vermehrung jener und höhere Jodzahl, Verhältnisse ähnlich denen der Leber. Die Niere schien auch hier kaum beteiligt. (Journ. of pathol. and bacteriol. 25. 26–30. Sheffield, Univ.; Ber. ges. Physiol. 14. 134. Ref. KUCZYNSKI.) SPIEGEL.

Paul Holzer und Erich Schilling, *Blutkoagulationsgeneratoren bei Gesunden und Kranken. (Eine Studie zur Blutgerinnungstheorie von Woolridge und Nolf.)* Auf Grund ihrer Unterss. an Blut von n. Menschen und verschiedenen Krankheitsformen sehen Vff. die Ursache der Gerinnungsverzögerung in veränderter Salzkonz. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 139. 114–20. Chemnitz, Stadtkrankenh. KÜCHWALD ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 14. 165–66. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Sachikado Morita und Masaru Naito, *Der Blutzuckergehalt des Wärmestichkaninchens.* (Vgl. Tōhoku Journ. of exp. Med. 2. 403; C. 1922. III. 198.) Vff. fanden nach erfolgreichem Wärmestich während der Steigerung der Temp. weder Hyperglykämie noch Glykosurie. (Tōhoku Journ. of exp. med. 2. 562–69. Sendai, Tōhoku Imp. Univ.; Ber. ges. Physiol. 14. 167. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Marcel Labbé, *Leberinsuffizienz und Acidose.* Unter Acidose wird hier nur die Überschwemmung des Blutes mit Acetonkörpern verstanden. Ihr Auftreten bei verschiedenen Krankheitserscheinungen, besonders aber ihr Zusammenhang mit Leberinsuffizienz wird besprochen. Gewöhnlich ist sie die Folge einer vollständigen oder teilweisen Vernichtung der Fähigkeit der Leber zur β -Oxydation. Da dies von großer prognostischer Bedeutung und auch von Wichtigkeit für die diätetische Behandlung (Beschränkung der Fettzufuhr, Deckung des Eiweißbedarfs durch Milch und Eier, bei Nichtdiabetikern reichlich Kohlenhydrat) ist, soll bei den verdächtigen Zuständen stets auf Bestehen einer Acidose geprüft werden. (Journ. méd. franç. 11. 47–51; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 14. 159–60. Ref. SCHMITZ.) SP.

Biscons und Rouzard, *Über einige chemische Veränderungen des Serums im Verlauf von Leberaffektionen.* Leberstörungen, deren Ursache außerhalb der Leber liegt, zeigen im ganzen zunächst nur Veränderungen des Gehaltes an Cholesterin und Gallenfarbstoff im Blutserum, erst später eine Erhöhung des Gehaltes an Harnstoff und Zucker. (Rev. de méd. 39. 91–106; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 14. 166–67. Ref. VAN REY.) SPIEGEL.

Manicatide, A. Stroe und E. Constantinescu, *Untersuchungen über das Extinktionsphänomen beim Scharlach.* Die Angabe von SCHULTZ und CHARLTON, daß Serum von Scharlachrekonvaleszenten 18 Tage nach Erkrankung, wie auch dasjenige gesunder Menschen bei einem Kranken in vollem Scharlachaussbruch, zu 0,5–1 ccm intracutan eingespritzt, in einem Kreise von 2–10 cm Durchmesser das Exanthem verschwinden läßt, wird in Übereinstimmung mit anderen Nachprüfern bestätigt. Gesundenserum war in jedem Lebensalter wirksam, von Seren bei anderen Exanthenen, Masernserum in einigen Fällen, die 6–12 Tage nach Beginn lagen, nicht, Flecktyphusserum stets und Erysipelserum fast stets. Typhus- und Paratyphusvaccinen, abgetötete Streptokokken und Tuberkulin 1:5000 waren unwirksam, ebenso Ovalbumin und Sera vom Pferd (auch polyvalentes Antistreptokokkenserum), Meerschweinchen und Kaninchen. (C. r. soc. de biologie 87. 727–29. 22/7. [14. u. 29/6.*] Bukarest.) SPIEGEL.

A. Stroe und E. Constantinescu, *Über die extinktorische Kraft des Serums von Kaninchen, die mit dem Blut von Scharlachkranken geimpft wurden.* (Vgl. vorst. Ref.) Derartiges Serum gab im Gegensatz zu dem von n. Kaninchen das Extinktionsphänomen, wenn auch nicht bei allen Scharlachkranken, wenn das zur Impfung benutzte Blut von Kranken auf der Höhe des Exanthems, nicht aber von Genesenden (20—40 Tage) oder Gesunden stammte. (C. r. soc. de biologie 87. 729—30. 22/7. [14. u. 29/6.*] Bukarest.) SPIEGEL.

W. M. German, *Anaphylatoxin und Anaphylaxie.* XII. Studien über die Chemie des Blutes. Verss., eine Umbildung von Blut unter dem Einflusse Anaphylatoxin bildender Substanzen im Sinne einer Acidose nachzuweisen, gaben negative Resultate. (Journ. of infect. dis. 30. 107—17. Ann Arbor, Univ. of Michigan; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 14. 189. Ref. DOERR.) SPIEGEL.

Marie Parhon, *Über den Glykogengehalt der Leber und der Muskeln bei kastrierten Tieren.* (Vgl. Journ. de Physiol. et de Pathol. gén. 19. 198; C. 1922. I. 512.) Bis zu 6 Wochen nach der Operation zeigen die Tiere nur eine geringe Verminderung des Glykogens in der Leber und kaum merkliche in den Muskeln, nach 1 Jahre aber erhebliche in beiden. Vf. glaubt, daß der Ausfall der Geschlechtsdrüsen nicht direkt, sondern durch Modifikation der Tätigkeit anderer innersekretorischer Drüsen wirkt. (C. r. soc. de biologie 87. 741—43. 22/7. 1922. [12/12. 1921.] Jassy, Klin. f. Nervenkrankh.) SPIEGEL.

6. Agrikulturchemie.

Jacques de Vilmorin, *Die Hilfe, welche die Chemie bei der Auswahl und Melioration der Pflanzen leisten kann.* Die Best. des Zuckergehaltes der einzelnen Rübenarten verschiedener Zucht in den einzelnen Vegetationsstadien, des Inulins in Topinambur, der Trockensubstanz der Cichorie, des Klebergehaltes des Mehles, der Stärke in den Kartoffeln und des Alkaloidgehaltes in verschiedenen Pflanzen spielt bei der Auswahl in der Zucht der Pflanzen eine entscheidende Rolle. (Chimie et Industrie 7. 864—69. Mai.) ARON.

J. E. Greaves und Yeppa Lund, *Die Bedeutung des osmotischen Druckes für die Gifftigkeit löslicher Salze.* Alle geprüften Salze — mit Ausnahme von $Mn(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, Na_2CO_3 — zeigen für die Bildung von NH_3 schon eine Giftwrkg. bei einem osmotischen Druck unter 3 Atmosphären, alle — mit Ausnahme von $NaCl$, $Mn(NO_3)_2$, u. $FeCl_3$ — eine solche gegenüber der Nitrifikation bei einem osmotischen Druck von 1—2 Atmosphären. Überhaupt erweisen sich die Nitrifikationsorganismen wesentlich empfindlicher gegen osmotischen Druck wie die der Ammonifikation; während alle Salze bei einem osmotischen Druck von 6 Atmosphären die Nitrifikation auf weniger als die Hälfte herabdrückten, wird dies bei der Ammonifikation erst durch einen osmotischen Druck von 15 Atmosphären bewirkt und selbst bei einem 20-Atmosphären-Druck mancher Salze erfolgt noch eine namhafte B. von NH_3 . Bei hohen Salzkonz. kommt wahrscheinlich außer dem osmotischen Druck auch eine physiologische Wrkg. auf das lebende Protoplasma der Bodenorganismen in Betracht. (Soil science 12. 163—81. 1921. Salt Lake City, Utah agric. exp. station; Ber. ges. Physiol. 14. 156—57. Ref. BRUNSWIK) SPIEGEL.

Amedeo Felicetti, *Der Denitrifizierungsprozeß und die Clumina.* Clumina ist die Bezeichnung für Gartenerde, die nach dem Verf. von LO MONACO (Arch. Farmacologia sperim. 30. 97; C. 1921. IV. 968) mit gasförmigem Cl_2 aufgeschlossen worden ist. Aus den Verss. des Vfs. geht hervor, daß sie keine denitrifizierenden Fermente enthält. (Arch. Farmacologia sperim. 33. 92—96. 15/3. Rom, Landw. Abt. d. Kgl. Techn. Inst.) OHLE.