Chemisches Zentralblatt.

1922 Band III. Nr. 17. (Wiss. Teil.) 25. Oktober.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A. J. Ultée, *In Memoriam Dr. K. Gorter* †. Besprechung und chronologische Zusammenstellung der wissenschaftlichen Unterss. GORTERS. (Bull. du Jardin botan. de Buitenzorg [III] 4. 247—59. April. [Jan.] Buitenzorg. Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

F. Rinne, *Atombereiche in Krystallen.* (Umschau 26. 571—73. 16/9. Leipzig. — C. 1922. III. 411.) JUNG.

H. Kallmann und F. Reiche, *Über den Durchgang bewegter Moleküle durch inhomogene Kraftfelder.* Befindet sich ein Molekül, das ein elektrisches (magnetisches) Moment besitzt, in einem inhomogenen elektrischen (magnetischen) Felde, so wirkt auf das Molekül eine Kraft von der Größe $\mu \frac{d\mathfrak{E}}{ds}$ (s = Richtung des stärksten Gefälles des Felde, μ = Komponente des Momentes in Richtung s). Läßt man nun einen dünnen Strahl dieser Moleküle durch ein inhomogenes Feld hindurchtreten, so erfahren die einzelnen Moleküle eine Ablenkung, die außer von der Größe des Momentes von der Geschwindigkeit, mit der die Moleküle durch das Feld hindurchtreten und von der Drehbewegung, die die Moleküle im Felde ausführen, abhängt. Für den Fall zweiatomiger Moleküle und unter der Voraussetzung, daß die Richtung des Momentes mit der Richtung der Molekülachse zusammenfällt, berechnen Vff. für die einzelnen möglichen Drehbewegungen die mittlere Ablenkung, die ein solcher Molekülstrahl in einem inhomogenen Felde erfährt. Zum Schluß berechnen die Vff. unter Annahme möglicher numerischer Werte für das elektrische Dipol- u. für das Trägheitsmoment des Moleküls die zu erwartenden Ablenkungen. Dabei ergibt sich unter einigermaßen günstigen Bedingungen eine Ablenkung von 1 mm, wenn die Moleküle 1,8 cm im Felde zurückgelegt haben. Für längere Molekularstrahlen, etwa von der Größe von 10 ccm, sind die zu erwartenden Ablenkungen über 1 cm groß. (Ztschr. f. Physik 6. 352—75.) H. KALLMANN.*

Alfred Coehn und Albert Lotz, *Über Berührungselektrizität im Hochvakuum.* Es wird gezeigt, daß die Elektrizitätserregung bei der Berührung zweier Dielektrika auch in dem mit den jetzigen Hilfsmitteln erreichbaren äußersten Hochvakuum (bei weitgehendem Ausschluß von Gas- und Feuchtigkeitsresten) auftritt. Der Ladungssinn entspricht in allen Fällen dem Ladungsgesetz für Dielektrika. Metalle u. Amalgame zeigen im Hochvakuum gegen Glas eine Aufladung, deren Sinn stets reproduzierbar ist. Das Vorzeichen dieser Ladung erwies sich als abhängig von dem elektrochemischen Charakter des Metalls und wird gedeutet durch Zusammenwirken von einerseits Elektronenabgabe des Metalls an das Dielektrikum, andererseits durch den dieser Wrkg. entgegengesetzten Lösungsdruck. Nach den Unterss. des Vfs. laden sich gegenüber Felsenglas positiv auf *Sidotblende*, *Quarz*, *Schmirgel*, *Turmalin*, *Diamant*, *Carborund*, unabhängig von der Gasatmosphäre und entsprechend ihrer höheren DE. gegenüber Felsenglas. — *Pyromorphit* lud sich dagegen negativ auf. Eine Unters. der DE. geglühten und ungeglühten Pyromorphits zeigte den Grund in einer Änderung der Oberfläche des Minerals, bei der die DE. klein durch das Glühen wurde. Ladung der Metalle und Amalgame gegen Glas: KNa-Legierung, Fe, Na-Amalgam (0,5—0,001% Na), K-Amalgam (0,1—0,003% K), Zn-Amalgam (1—0,001% Zn), Cd-Amalgam (5% Cd) negativ; Zn, Cd, Sn, Sn-Amalgam (ca. 10% Sn) mit geringerer Sicherheit negativ; Ni, Cu, Hg, Ag, Au, Pt, Cd-Amalgam

(0,5% Cd), Sn-Amalgam (0,5% Sn), Cu-Amalgam (0,5—0,0001% Cu), Ag-Amalgam (0,1—0,00001% Ag), Au-Amalgam (0,5—0,0001% Au) positiv; Pb, Pb-Amalgam (5 bis 0,001% Pb) mit geringer Sicherheit positiv. (Ztschr. f. Physik 5. 242—63. 1921; Ausführl. Ref. Physikal. Ber. 3. 181. Ref. Franck.) Pflücke.

P. W. Bridgman, *Der elektrische Widerstand der Metalle.* Vf. entwickelt eine Elektronentheorie über *metallische Leitfähigkeit*, die von der klassischen Theorie im wesentlichen darin abweicht, daß angenommen wird, daß sich die Elektronen im festen Metall nur in Richtung der krystallographischen Achsen bewegen und die Begrenzung der freien Weglänge nicht durch Zusammenstöße mit den Atomzentren erfolgt, daß vielmehr die Elektronen durch die Atome selbst ohne Widerstand hindurchgehen und einen Widerstand lediglich beim Übergang von einem Atom zum anderen erfahren, und zwar durch Kräfte, welche die Atome auf die Elektronen ausüben und welche unter Umständen den Übertritt des Elektrons von einem zum anderen verhindern können u. somit die freie Bahn begrenzen. Diese Verhinderung tritt dann ein, wenn durch die Atomschwingungen der Abstand der Atome über ein gewisses Maß wächst, also gewissermaßen eine Lücke in der Reihe der Atome entsteht („Lückentheorie"). Vf. diskutiert ausführlich an Hand früherer Versuchsergebnisse (Proc. National Acad. Sc. Washington 6. 505; C. 1921. III. 21) diese Theorie. (Physical Review [2] 17. 161—94; ausführl. Ref. vgl. Physikal. Ber. 3. 127—30. Ref. F. Kaempf.) Pflücke.

J. Herweg und **W. Pötzsch**, *Die elektrischen Dipole in flüssigen Dielektricis.* Vf. führt weitere Bestätigungen seiner Theorie (vgl. Physikal. Ztschr. 21. 572; C. 1921. I. 704) aus. Das Dipolmoment des Äthermoleküls wird bestimmt. Da der Ä. sich bei der Messung adiabatisch erwärmt, wird die adiabatische Korrektion berechnet. Der korrigierte Mittelwert lautet $12{,}0 \cdot 10^{-18}$. (Ztschr. f. Physik 8. 1—12; ausführl. Ref. vgl. Physik. Ber. 3. 219. Ref. Ebert.) Pflücke.

Peter Lertes, *Der Dipolrotationseffekt bei dielektrischen Flüssigkeiten.* (Ztschr. f. Physik 6. 56—68. 9/8. [13/6.] 1921. Frankfurt a. Main. — C. 1922. I. 1126.) Pflücke.

J. W. Mc Bain, *Ein neuer magnetooptischer Effekt.* Es wird darauf hingewiesen, daß die von Whytlaw-Gray u. Speakman (Nature 107. 520; C. 1922. I. 397) beobachtete Kettenbildung in Metalloxydqualm ihr Analogon in der Gelatinierung von kolloidalen Lsgg. hat, z. B. nach Unterss. von M. E. Laing (Journ. Chem. Soc. London 113. 435; C. 1919. I. 606) an Seifenlsgg. Daß nach Whytlaw-Gray (l. c) Cadmiumoxyd besonders zur Kettenbildung neigt, stimmt mit dem Verh. des von Sredberg hergestellten Alkoholsols dieser Substanz, das beim ruhigen Stehen gelatiniert, beim Schütteln aber immer wieder fl. wird. (Nature 107. 683—84.) Przibram.*

G. Berndt, *Die Zerstörung der Phosphore durch positive Strahlen.* An den Beobachtungen von E. Rüchardt (Ann. der Physik [4] 48. 838; C. 1916. I. 452) über das Abklingen eines Sr-Bi-Phosphors bei der Erregung durch Kanalstrahlen wird nachgewiesen, daß dieses durch dieselbe Gleichung dargestellt werden kann, welche E. Rutherford (Proc. Royal Soc. London. Serie A 83. 561; C. 1910. II. 131) für das zeitliche Nachlassen der Radioluminescenz aufgestellt hat. (Ztschr. f. Physik 1. 42—44. Berlin-Friedenau, Lab. der Goerz A.-G.) Pflücke.

Raymond T. Birge, *Die Balmerserien des Wasserstoffs und die Quantentheorie der Linienspektren.* Vf. findet auf Grund der Bohr-Kramersschen Theorie für die Rydbergsche Konstante bei H 109677,7 ± 0,2, für N_∞ — 109736,9 ± 0,2. (Physical Review [2] 17. 589—607; ausführl. Ref. vgl. Physikal. Ber. 2. 1205. Ref. Swinne.) Pflücke.

Gervaise Le Bas, *Eine Beziehung der Atomvolumina zu ihren optischen Refraktionen.* Vf. vergleicht die Änderung der Atomvolumina und der Atom-

refraktionen im natürlichen System der Elemente beim Übergang in der Horizontalen von C zu F, von Si zu Cl, von As zu Br, sowie in der entsprechenden Vertikalen, besonders bei den Halogenen. Vf. versucht numerische Beziehungen aufzustellen und diese durch den Atombau zu deuten. Ein Diagramm zeigt angenähert geradlinige Abhängigkeit der Atomrefraktion der betrachteten Elemente von deren Atomvolumen. (Nature **108**. 272—74.) Swinne.*

G. Limann, *Die sichtbare Refraktion und Dispersion in Wasser gelöster Salze insbesondere gefärbter.* Für eine Anzahl gefärbter Salze ist mit dem Pulfrichschen Refraktrometer die Brechung in Lsg untersucht worden. Die Konz. ist $m = 0,5$; 1-, 2-, 3-, 4fach äquivalentnormal, als Lichtquelle wurden neben der Na-Flamme die Wasserstofflinien H_α, H_β, H_γ, benutzt. Von denselben Lsgg. werden auch die elektrischen Leitfähigkeiten und die DD. gemessen, so daß die Refraktion der gel. Salze berechnet und die optischen Konstanten der Ionenlösungen extrapoliert werden konnten. Abgesehen von den KBr-Lösungen, bei welchen im Temperaturintervall 6° bis 20° beobachtet wurde, sind sämtliche Messungen bei 18° ausgeführt. In den Tabellen werden noch weitere optische Werte wie der Lorentz-Lorenz-Refraktion für Na Licht usw. angegeben. (Ztschr. f. Physik **8**. 13—19; ausführl. Ref. vgl. Physikal. Ber. **3**. 231. Ref. H. R. Schulz.) Pflücke.

A. Rubinowicz, *Zur Polarisation der Bohrschen Strahlung.* Für den Fall eines Elektronensprungs, bei welchem die azimutale Quantenzahl ungeändert bleibt, lassen sich auf Grund der Erhaltung des Impulsmomentes allein noch keine bestimmten Aussagen über die Polarisation der emittierten Welle machen. Dagegen führt das Bohrsche Korrespondenzprinzip zu dem Resultat, daß in diesem Fall die emittierte Welle linear polarisiert ist. Zum gleichen Resultat kann man auch ohne Zuhilfenahme des Bohrschen Korrespondenzprinzipes, wie folgt, gelangen: Man denke sich das emittierende Atom im Mittelpunkt einer großen reflektierenden Kugel; durch Reflexion an den Wänden dieser Kugel wird die emittierte Welle in eine stehende Welle (Eigenschwingung der Kugel) verwandelt, ohne daß ihr Polarisationszustand dabei geändert wird. Nun braucht man bloß zu verlangen, daß diese Eigenschwingung einem gequantelten Zustand entspricht. Die Quantelung läßt sich nach bekannten Methoden durchführen und führt zum gewünschten Resultat, daß eine elliptisch polarisierte Welle nicht möglich ist. (Ztschr. f. Physik **4**. 343—46.) W. Pauli jr.

N. Bohr, *Zur Frage der Polarisation der Strahlung in der Quantentheorie.* Vf. unterscheidet hinsichtlich der Behandlungsweise der Strahlung in der Quantentheorie zwei verschiedene Standpunkte: Den „Korrespondenzgesichtspunkt" und den „Kopplungsgesichtspunkt". Nach ersterem, d. h. dem Korrespondenzprinzip, ist im allgemeinen auf die Möglichkeit elliptisch polarisierten Lichtes zu schließen. Die besonders von Flamm (Physikal. Ztsch. **19**. 125) und Rubinowicz (vorsteh. Ref.) verfolgte Vorstellung einer zeitweiligen Kopplung zwischen Atom und Äther bei Ein- und Ausstrahlung behandelt den Äther formal gleich dem Atom, doch kann die jeden solchen Strahlungsvorgang beschreibende Frequenzbedingung eindeutig nur mit Hilfe von Zusatzannahmen begründet werden, welche dem Kreis des allgemeinen Korrespondenzgedankens entstammen. Eine allgemeine Aussage über die Polarisation der Strahlung vom Kopplungsgesichtspunkte aus hat nun kürzlich Rubinowicz (l. c.) in der Form geben zu können gemeint, daß in der Quantentheorie, im Gegensatz zu der aus dem Korrespondenzprinzip gezogenen Folgerung, nur lineare oder zirkulare Polarisation möglich sei. Indessen zeigt sich, daß die von Rubinowicz benutzte Quantelung des Strahlungsfeldes innerhalb eines von einer reflektierenden Kugel begrenzten Hohlraumes jener eines „entarteten" Systems entspricht, so daß auf die Unmöglichkeit elliptischer Polarisation in der von

Rubinowicz befolgten Weise nicht geschlossen werden kann. (Ztschr f. Physik 6. 1—9.) A. Smekal.*

Karl Scheel, *Über die Wärmeausdehnung einiger Stoffe.* I. Die Messungen wurden nach zwei Methoden ausgeführt: der Rohrmethode für stabförmige Körper und der Fizeauschen Methode für kleine Körper, und zwar bei — 191°, — 78°, 0°, + 100, 200, 300, 400 und 500° für *Al*, *Mg*, *Ag*, *Jenaer Glas*, *Quarzglas*, *Porzellan*, bei — 191°, 0° und + 100° für *Legierung 90% Pt 10% Ir*, für *Invar* (Krupp und Imphy), für Brandes und Schumannsches *Spiegelmetall.* Die Ergebnisse sind übersichtlich in Tabellenform wiedergegeben. (Ztschr. f. Physik 5. 167—72 23/5. ([März] 1921. Charlottenburg, Physikal. Techn. Reichsanstalt.) Pflücke.

J. Disch, *Über die Wärmeausdehnung einiger Stoffe.* II. Die Messungen wurden im Anschluß an die Arbeit von Scheel (vgl. vorst. Ref.) nach der Fizeauschen Methode ausgeführt und zwar für *Cr*, *Mn*, *Mo*, *Ni*, *Ta*, *W*, Elektron bei — 190°, — 78°, 0°, + 100, 200, 300, 400, 500°. Die Beobachtungen unterhalb 0° ließen sich mit denjenigen oberhalb 0° nicht zu gemeinsamen quadratischen Interpolationsformeln zusammenfassen. Es wurden deshalb doppelte Formeln für die verschiedenen Geltungsbereiche aufgestellt. (Ztschr. f. Physik 5. 173—75. 23/5. [März] 1921. Charlottenburg.) Pflücke.

Hawksworth Collins, *Ein neues physikalisch-chemisches Gesetz.* In Tabellen sind aufgestellt die At.-Geww. mehrerer Elemente, die beobachteten DD. derselben, die DD. mehrerer Moleküle und die beobachteten Bildungswärmen derselben. Von diesen Daten sind abgeleitet die relativen Voll. der Elemente in ihren Verbb. und der Bildungswärmen der Elemente bei der Vereinigung zu Molekülen. Aus diesen Resultaten ergibt sich das Gesetz: Die *Bildungswärme* eines Elementes, dessen At.-Gew. größer als 22 ist, ist proportional dem Prod. eines At.-Gew. und Volumveränderung. (Chem. News 125. 81—83. 25/8. 97—98. 25/8. Stubbington House, Fareham, Hants.) Jung.

Heinrich Mache, *Zur Theorie der Gasentartung.* Vf. stellt fest, was die Thermodynamik allein über die Zustandsgleichung der Gase bei sehr tiefen Tempp. auszusagen vermag, unter der einzigen Annahme, daß für das entartete Gas der Spannungskoeffizient und die spezifische Wärme dieselbe Temperaturabhängigkeit aufweisen, daß also diese beiden Größen bei bestimmter D. einander proportional sind. Die mathematischen Folgerungen sind im Original nachzulesen. (Ztschr. f. Physik 5. 363—70. 25/7. [24/5.] 1921. Wien, Techn. Hochschule.) Pflücke.

F. Henning, *Der Zahlenwert der Gaskonstante.* Auf Grund der bisher vorliegenden Beobachtungsergebnisse sind folgende Werte für die molekulare Gaskonstante berechnet worden, deren allgemeine Annahme als Richtwerte empfohlen wird:

$$R = 0{,}08204 \pm 0{,}00003 \text{ Liter-Atmosphären/Grad·Mol.}$$
$$R = (8{,}313 \pm 0{,}003)\cdot 10^7 \text{ Erg/Grad·Mol.}$$
$$R = 8{,}309 \pm 0{,}003 \text{ intern. Joule/Grad·Mol.}$$
$$R = 1{,}986 \pm 0{,}001 \text{ cal}_{15}\text{/Grad·Mol.}$$

Ztschr. f. Physik 6. 69—72. 9/8. [29/6.] 1921. Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) Pflücke.

Wilder D. Bancroft, *Erster Bericht des Komitees über Kontaktkatalyse.* Das Komitee wurde von der Abteilung für Chemie und chemische Technologie des National Research Council eingesetzt. In dem Berichte werden die Fälle zusammengestellt, in denen die katalytische Wrkg. mit Sicherheit auf die Wrkg. von Zwischenverbb. oder auf Adsorptionsvorgänge, also auf die B. von unbestimmten Zwischenverbb. zurückzuführen ist. Die von W. C. McC. Lewis, Perrin u. a. geäußerte Ansicht, daß die katalytisch wirkenden Substanzen infrarote Strahlen aussenden, welche die Ursache der Katalyse sind, läßt sich nicht aufrecht erhalten. Dagegen erscheint es als feststehend, daß diese Stoffe einen oder mehrere der reagierenden

Stoffe dadurch aktivieren, daß sie gewisse Bindungen oder Kontravalenzen öffnen oder schließen, wobei jedoch noch unbekannt ist, welche Bindungen und Kontravalenzen dies sind. Die Hypothese eröffnet jedoch die Möglichkeit, die Wrkg. der befördernd wirkenden Stoffe (promoters) zu erklären; diese können nämlich, wenn das gegebene katalytisch wirkende Agens nur einen der reagierenden Stoffe aktiviert, möglicherweise den zweiten aktivieren oder seine Aktivität erhöhen. Es werden weiter die neueren Arbeiten über die Adsorption an Metallen und Metalloxyden u. über die Überspannung sowie über die elektrolytische Kontaktkatalyse kritisch besprochen. Das Schlußergebnis, zu dem Vf. gelangt, wird dahin zusammengefaßt, daß zwei grundlegende Aufgaben in der Kontaktkatalyse zu lösen sind: einmal ist zu ermitteln, in was für Fällen Zwischenverbb. von bestimmter Zus. entstehen, und welches diese Zus. ist; sodann ist festzustellen, welche Bindungen u. Kontravalenzen gelöst werden, wenn Adsorption stattfindet, und es ist der Nachweis zu erbringen, daß das Öffnen dieser Bindungen und Kontravalenzen eine Erklärung für die B. der Reaktionsprodd. gibt. In einem Nachtrag werden einige Wege angegeben, die möglicherweise zur Lösung dieser Aufgaben führen können. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **14**. 326—31. April. 642—46. Juli. [4/2.] Ithaca [New York], Cornell Univ.) BÖTTGER.

B. Anorganische Chemie.

H. v. Steinwehr, *Über eine Zustandsgleichung für den gesättigten und überhitzten Wasserdampf zwischen 30 und 180°.* (Vgl. auch Ztschr. f. Physik **1**. 333; C. **1921**. I. 317.) Die LEVYsche Zustandsgleichung für Wasserdampf gründet sich auf die beiden Annahmen: 1. der Gültigkeit der Gasgesetze für einfache u. Doppelmoleküle, 2. der Unabhängigkeit der Dissoziationswärme von der Temp. Letztere Annahme ist nicht begründet und wird durch den aus Verss. der Reichsanstalt abgeleiteten Ansatz, daß die Dissoziationswärme (U) sich proportional dem Quadrat der absol. Temp. ändert, ersetzt. Die so abgeänderte Zustandsgleichung gibt einen besseren Ausschluß an die Beobachtungen als die Gleichung, die LEVY (Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. **11**. 328; C. **1909**. II. 963) benutzte. (Ztschr. f. Physik **3**. 466 bis 476. 1921. [25/11. 1920.].) PFLÜCKE.

Friedrich Meyer, Gustav Bailleul und Gerhard Henkel, *Über die Existenz des Schwefeltetroxyds.* (1. Mitteilung.) Bei Verss., S_2O_7 nach BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **86**. 20. 288) durch Einw. dunkler Entladungen auf O_2-SO_2-Gemische darzustellen, ergab sich, daß das Reaktionsprod. (nur krystallisiert, wenn die Analyse einen SO_2-Überschuß anzeigt) entgegen BERTHELOT selbst bei 20° weniger als 0,01 mm Hg-Dampfdruck besitzt. Das amorphe Prod. besaß teils die Zus. S_2O_7, teils enthielt es mehr O, als dieser Formel entspricht. In Zimmerluft verpufft die Substanz nach kurzer Zeit unter Ausstoßung dicker Nebel u. Zurücklassung hochkonz., stark oxydierender Säure, während sie sich bei sofortiger Behandlung mit viel W. ohne merkliche Rk. langsam auflöst. Zu den weiteren Verss. diente ein kleines Entladungsrohr mit als GEISSLER-Rohr ausgebildeter Innenbelegung, das hochevakuiert auf der analytischen Wage gewogen werden konnte (Abb. im Original). Als Außenbelegung diente Eiswasser; angelegte Spannung 6500—8000 Volt. Das Rohr wurde zunächst durch starke Durchladung (2 Stdn.) im O_2-Strom (elektrolytisch aus NaOH) von der anhaftenden Wasserhaut befreit, evakuiert gewogen und mit O_2 gefüllt. Dann wurde nacheinander 4 Stdn. im O_2-SO_2-Strom, 1 Stde. im O_2-Strom und $^1/_2$ Stde. ohne Gasstrom durchladen, das Reaktionsprod. im Rohr gewogen und durch KJ-Lsg. bei 0° zers. Der entwickelte O_2 wurde gemessen, das ausgeschiedene Jod titriert, bezw. H_2SO_4 als $BaSO_4$ bestimmt. Es ergab sich, daß bei genügender Energie, relativ großem O_2-, bezw. O_2-Überschuß und niedriger Temp. wesentlich höher oxydierte Präparate als S_2O_7 hergestellt werden können. Der höchste

erhaltene Wert entspricht der Formel $SO_3:2SO_4$. Wahrscheinlich liegt ein Gemenge mehrerer Substanzen, darunter das von Baeyer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 124. **34**. 853; C. **1900**. I. 422. **1901**. I. 1138) vermutete *Anhydrid der Caroschen Säure* $(SO_4)_x$ vor. Ob Berthelots S_2O_7 ein Gemenge von SO_4 mit β-SO_3 oder eine Verb. ist, bleibt zunächst dahingestellt. Anscheinend bilden sich bei dunklen Entladungen Prodd. mit möglichst geringem Dampfdruck, die dann bei weiterer Durchladung nur schwer verändert werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2923—29. 16/9. [17/8.] Berlin, Chem. Lab. d. Univ.) Richter.

Paul Knipping, *Die Ionisierungsspannungen der Halogenwasserstoffe.* Die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit sind bereits früher (Naturwissenschaften **9**. 667; C. **1921**. III. 993) mitgeteilt. Die Werte der Ionisierungsspannungen werden wie folgt berechnet: HCN 15,5; HCl 14,4; HBr 13,8; HJ 13,4 Volt. (Ztschr. f. Physik **7**. 328—40; ausführl. Ref. vgl. Physikal. Ber. **3**. 258—59. Ref. Grotrian.) Pflücke.

Richard Lorenz, *Über die Größe der Kationen der Alkalimetalle.* Es wird eine übersichtliche Zusammenstellung der verschiedenen gefundenen Zahlen für die Radien der Alkaliionen gegeben unter Bezugnahme auf die Mitteilung von A. Heydweiller (Ztschr. f. Physik **1**. 393; C. **1922**. III. 476). Dieselben werden ergänzt durch die Radien, welche sich aus den Diffusionsverss. von Wogau (Inaug.-Diss. Freiburg i. Br. 1907) berechnen lassen. Diese beziehen sich auf die Alkalimetalle (nicht auf die Alkaliionen). Das Problem dieser Radien wird vom Standpunkt der Raumerfüllung behandelt. Hierbei zeigt es sich, daß von den verschiedenen Radien nur diejenigen der Metalle (aus der Diffusion) innerhalb der Raumerfüllungsgrenzen fallen und mit ihnen die damit übereinstimmenden (jedenfalls zu großen) Radien aus der Hydratationswärme. Alle übrigen Radien fallen außerhalb der Grenzen. Es ist demnach wahrscheinlich, daß die Ionenradien etwas größer sein müssen. Die unter diesem Gesichtspunkt berechneten kleinsten Radien, die noch in die Raumerfüllungsgrenzen fallen, stimmen mit denjenigen überein, welche man erhält, wenn man nach einer Angabe von Born die Radien aus den Hydratationswärmen um den Radius einer Wassermolekel verkleinert. Die Darlegungen stehen mit den Ergebnissen der Arbeit von W. Kossel (Ztschr. f. Physik **1**. 395; C. **1920**. III. 901) in Übereinstimmung. (Ztschr. f. Physik **2**. 175—80. [8/6. 1920].) Pflücke.

Fritz Paneth und Edgar Schmidt-Hebbel, *Über Germaniumwasserstoff.* Der nach dem früher beschriebenen Verf. durch Glimmentladung in Ggw. von CH_4 (vgl. Paneth, Matthies und Schmidt-Hebbel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 775; C. **1922**. I. 1006) dargestellte GeH_4 ist durch seine C-haltigen Beimengungen zur Ermittlung der analytischen Zus. nicht geeignet. Da mit Ge als Kathode bis zu 32 Volt Klemmenspannung kein GeH_4 erhalten wurde, ließ man nach Voegelen (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **30**. 325; C. **1902**. I. 1195) Zn oder besser Mg auf schwefelsaure Ge-Lsgg. einwirken; Ausbeute 0,2—1,5%. Die Zus. des mit fl. Luft kondensierten u. in der früher beschriebenen Weise (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 783; C. **1922**. I. 1006) analysierten Gases entspricht der Formel GeH_4. Höhere „*Germanane*", die sich in der untersuchten Fraktion hätten anreichern müssen, konnten trotz der Genauigkeit des benutzten Verf. nicht festgestellt werden. Offenbar verschwindet die Fähigkeit zur B. leichtflüchtiger Hydride mit mehreren Atomen des Elements in der 5. Horizontalreihe der 4., 5. und 6. Gruppe des Systems. Die Molekülgröße ergibt sich aus den Volumänderungen bei der Analyse ebenfalls zu GeH_4. Sehr schwache Ge-Spiegel zeigten in auffälliger Weise die Farben dünner Blättchen; mit zunehmender Stärke werden sie kupferfarben, braunrot bis grauschwarz, bei rascher Abscheidung größerer Mengen auch metallisch glänzend. Im durchfallenden Licht erscheinen transparente Spiegel rot. Die Art der Abscheidung hängt von der Oberfläche des Rohrs und der Natur der Begleitgase ab. Identifizierung erfolgt in Zweifelsfällen durch Erhitzen in O_2, Red. des entstandenen weißen

GeO_2 mit H_2 zu rotem Ge und Lösen in NaOCl. GeH_4 wird durch 50%ig. KOH, P_2O_5 usw. nicht zers. und verträgt beträchtliche Erhitzung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2615—22. 16/9. [27/6.] Hamburg, Chem. Inst. d. Univ.) Richter.

Horace L. Wells, *Einige komplexe Goldchloride. III. Ein neues Caesium-Aurichlorid.* (II. vgl. Amer. Journ. Science, Silliman [5] 3. 315; C. 1922. III. 239.) $Cs_5Au_2^{III}Cl_{14}$ wurde durch Abkühlen einer HCl-sauren, bezw. neutralen Lsg. aus viel CsCl und wenig $HAuCl_4$ erhalten; je saurer die Lsg. war, um so weniger CsCl war zur B. notwendig. Dunkelrote Kryställchen, die durch W. unter Abscheidung eines gelben Nd. zers. wurden. (Amer. Journ. Science, Silliman [5] 3. 414—16. Juni. [März.] New Haven, Conn. Yale Univ.) Dehn.

Horace L. Wells, *Eine chromophore Gruppe von Atomen in anorganischen Tripelsalzen und eine allgemeine Theorie für die Ursache der Farbe von Substanzen.* (Vgl. Amer. Journ. Science, Silliman [5] 3. 414; vorst. Ref.). Die große Anzahl auffallend dunkel gefärbter und undurchsichtiger Tripelsalze hat den Vf. veranlaßt, nach einer Erklärung für die tiefdunkle Färbung zu suchen. — Außer den von ihm selbst gefundenen Caesium-Silber- und Caesium-Auro-Aurichloriden (vgl. Amer. Journ. Science, Silliman [5] 3. 315; C. 1922. III. 239) hat er namentlich noch das tiefblaue Caesium-Antimono-Antimonichlorid $Cs_4Sb^{III}Sb^{V}Cl_{12}$ von Setterberg, die völlig undurchsichtigen Alkali-Ferro Ferribromide $KFe^{II}Fe_2^{III}Br_9 + 3H_2O$ und $RbFe^{II}Fe_2^{III}Br_9 + 3H_2O$ von Walden und das blaue Kalium-Ferri-Ferrocyanid $KFe^{III}[Fe(CN)_6]$ als Beispiele angeführt. Alle enthalten in ihrem Molekül dasselbe Schwermetall in verschiedenen Wertigkeitsstufen oder eng verwandte Schwermetalle verschiedener Valenz; die Valenzunterschiede betragen bei den Silber-Auri-, Auro-Auri- und Antimono-Antimonichloriden 2, bei den Ferro-Ferrisalzen 1 Einheit; auch die Valenzpaare sind ganz verschieden. Aus völlig farblosen Komponenten, wie z. B. CsCl, $SbCl_3$ und $SbCl_5$, läßt sich das tiefblau gefärbte Tripelsalz bilden. Die tiefdunkle Färbung wird nach Ansicht des Vfs. durch die ungleichwertigen Metallatome veranlaßt, die ihre negativen Elektronen andauernd austauschen und damit den Durchgang des Lichtes und die Färbung der Salze stark beeinflussen. — Die Theorie kann verallgemeinert werden durch die Annahme, daß bestimmte labile Atome ihre Elektronen mit benachbarten eigenwillig austauschen, auch wenn sie nicht in verschiedenen Wertigkeitsstufen vorhanden sind; damit läßt sie sich auf alle gefärbten Substanzen, auch auf die organischen Farbstoffe anwenden und liefert auch ihren Beitrag zur Kenntnis der Molekularstruktur. So muß man beim N und C derartige Elektronenwrkgg. annehmen; für O wird sie durch die intensive Farbe des Ozons bestätigt. Daß dasselbe färbende Atom verschieden gefärbte Verbb. bildet, wie z. B. ein blaues $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion ein braunes $CuCl_2$, ein farbloses $CuSO_4$ und ein schwarzes CuO, beruht darauf, daß das Verh. der Elektronen durch die Verb. selbst modifiziert wird. — Nach Ansicht des Vfs. muß alles, was gefärbt oder undurchsichtig ist, eigenwillige Elektronenaktivität besitzen, und wenn angenommen wird, daß die elektrische Leitfähigkeit von der Aktivität abhängt, so muß auch andererseits die Lichtundurchlässigkeit der elektrischen Leitfähigkeit parallel sein. (Amer. Journ. Science, Silliman [5] 3. 417—22. Juni [März]. New Haven, Conn. Yale Univ.) Dehn.

D. Organische Chemie.

D. Holde und K. Schmidt, *Über Brassidinsäureanhydrid und Anhydrisierungen mittels Phosgen. Vorläufige Mitteilung.* (Vgl. Holde u. Wilke, Ztschr. f. angew. Ch. 35. 289; C. 1922. III. 487.) Vff. haben *Brassidinsäureanhydrid*, $(C_{22}H_{41}O)_2O$, aus Erucasäureanhydrid mit HNO_3 dargestellt; F. 64°, mit theoretischer VZ. und Jodzahl, zeigt hälftige Umsetzung mit alkoh. KOH, der Theorie entsprechende Mol.-Refr. und $D.^{70}_4$ 0,835; Nädelchen aus A., rhombische Plättchen aus PAe. und

Ä.; wl. in A. — *Brassidinsäure*, B. durch Umlagerung von Erucasäure mit HNO_2, Jodzahl nach Hanus 74,8 und theoretische Mol.-Refr. — *Brassidinsäureäthylester*, B. aus Erucasäureester, F. 30—30,5°, und n^{0}_{35} = 1,4587. — Bei der Ermittelung der *Leitfähigkeiten* in Aceton und in Pyridin (vgl. Walden, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **115**. 49; C. **1921**. I. 976) erhöhten nur Brassidinsäure und ihr Anhydrid die Leitfähigkeit der Lösungsmm. In Acetonitril waren die Anhydride kaum l., die Säuren swl. — Vff. versuchten durch Einw. von Phosgen auf die fettsauren Alkalisalze (vgl. Hofmann, Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1986; C. **1908**. II. 1422) in benzolischer Aufschlämmung (nach Vorschlag von **K. Stephan**) die *Anhydride der Tranfettsäuren* zu gewinnen und erhielten salbenartige Prodd. mit Trangeruch; sie zeigten einen Gehalt an Cl. — Bei diesen Tranfettsäuren zeigte sich, daß die bei der Abscheidung der Fettsäuren sich bildenden und durch Sodalsg. abgetrennten *Neutralkörper*, die neben der Säurezahl noch eine Esterzahl der freien Fettsäuren veranlassen, hälftige Umsetzung mit alkoh. Lauge geben. Das klärt die Ursachen der Unterschiede, die sich in der SZ. und VZ. von Fettsäuren aus fetten Ölen zeigen, auf. (Ztschr. f. angew. Ch. **35**. 502—3. 12/9. [23/7.].) Jung.

Hermann Kunz-Krause und **Paul Manicke**, *Über die Einwirkung des elektrischen Bogenlichtes auf wässerige Oxalsäurelösungen bei Gegenwart von Ferri-, Chromi- und Mercurichlorid, von Uranylacetat und von Jodsäure.* 6. Mitteilung über die *Abspaltung von Kohlendioxyd aus organischen Verbindungen.* (5. vgl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **31**. 344; C. **1922**. I. 123.) Bei elektrischer Bogenlampenbelichtung werden von der in W. gel. krystallisierten Oxalsäure, bezw. (bei $HgCl_2$) vom krystallisierten NH_4-Salz unter Abspaltung von CO_2 zerlegt in % unter der katalytischen Wrkg. von Fe_2Cl_6 in 5 Stdn. 5,30, in 16 Stdn. 61,70, von $HgCl_2$ in 2 Stdn. 12,46, von Uranylacetat in 4—5 Stdn 5,49; von HJO_3 in 3 Stdn. 4,55. $CrCl_3$ kann hierbei das Fe_2Cl_6 nicht ersetzen. Bzgl. der anderen genannten Katalysatoren besteht eine qualitative Wirkungsäquivalenz zwischen Sonnen- und Bogenlicht. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **32**. 209—16. Sept. [31/5.] Dresden, Chem. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) Spiegel.

Julius Meyer und **Walter Schramm**, *Zur Kenntnis des dreiwertigen Mangans.* III. (II. vgl. Meyer u. Nerlich, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **116**. 117; C. **1921**. III. 932.) $Mn(OH)_3$ reagiert leicht und vollständig mit Malonsäure. *Diaquodimalonatomanganisäure*, B. durch Verreiben von $Mn(OH)_3$-Schlamm mit Malonsäure mit A., dunkelgrünes Pulver, l. in k. W. mit saurer Rk.; die Lsg. scheidet $Mn(OH)_3$ aus. Die Analysen stimmen angenähert auf

$$H\left[Mn(H_2O)_2\left(CH_2\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right)_2\right] \text{ oder } H\left[Mn(H_2O)_2\left(CH_2\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right)_2\right]\cdot H_2O.$$

Die Salze entstehen durch Behandlung konz. Lsgg. der sauren Alkalimalonate in der Wärme mit $Mn(OH)_3$; sie sind luft- und lichtbeständig wie die Säure; l. in W. mit gelber Farbe. Die Löslichkeit nimmt mit steigendem At.-Gew. des Alkalimetalls ab. Aus der Farbe der festen Salze und der Lsgg. schließen Vff. auf partielle Hydrolyse und nehmen als erstes Prod. eine Dihydroxodiaquoverb., abgeleitet von der hypothetischen Säure $H\left[Mn(OH)_2(H_2O)_2\left(CH_2\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right)\right]$, an. Für das Nichtmehrvorhandensein des Diaquosalzes spricht die Unmöglichkeit des Zurückgewinnens aus der Lsg. u. die Tatsache, daß NaOH sofort einen Nd. von $Mn(OH)_3$ gibt. Durch konz. Mineralsäuren werden die Salze in die Manganisalze dieser Säuren übergeführt; durch verd. Säuren tritt Red. zu Manganosalzen ein. $Li\left[Mn(H_2O)_2\left(CH_2\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right)_2\right]\cdot 3H_2O$, B. aus Li_2CO_3, Malonsäure u. $Mn(OH)_3$; Natriumsalz (mit $3H_2O$), B. analog; *Ammoniumsalz* mit höchstens 1 Molekül Krystallwasser, B. aus trocknem $Mn(OH)_3$, festem Ammoniummalonat und Malonsäure. Das *K-Salz*

war stets mit etwas MnO_2 verunreinigt, ebenso das Rb-Salz. Es wurde ferner ein *Thallo-*, *Guanidin-* und *Pyridinsalz* dargestellt; Verss. mit Chinolin führten zu keinem Ergebnis. — Salze der *Trimalonatomanganisäure*, $H_3\left[Mn\left(CH_2\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right)_3\right]$, befinden sich in den roten Mutterlaugen der diaquodimalonatomanganisauren Salze und können aus diesen mit neutralem Alkalimalonat erhalten werden. In der Lsg. der K-Salze bestehen beide Säuren nebeneinander. Die Li-, Na- und NH_4-Salze konnten nicht in fester Form gewonnen werden; beim Konzentrieren der Lsgg. entsteht ein roter Lack. Er wurde auch aus Cinchonin, Malonsäure und $Mn(OH)_3$ erhalten. — Die Manganimalonate werden mit den entsprechenden Malonaten des Fe''', Cr, Co u. Ir u. mit den Oxalaten verglichen. Die verschiedenen Manganisalze sind nach ihren Farben im festen und gel. Zustand zusammengestellt. Der Zusammenhang zwischen Farbe und Konst. ist noch unbekannt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **123**. 56—68. 21/7. [26/5.] Breslau, Univ.) Jung.

Julius Meyer und **Erwin Mantel**, *Zur Kenntnis einiger Berylliumverbindungen.* Die Verss., ein *n. Berylliummalonat* zu gewinnen, verliefen nicht befriedigend. Frisch gefälltes $Be(OH)_2$ löst sich zwar in Malonsäure in reichlicher Menge auf, aber aus den klaren Lsgg. konnte niemals ein gut krystallisierendes Salz erhalten werden. Beim Stehen der Lsg. scheidet sich ein weißer Schlamm ab mit 6,9% Be, der aber im C-Gehalt stark von $CH_2(COO)_2Be \cdot H_2O$ abweicht. Die Verbrennung nach Dennstedt blieb auch mit $K_2Cr_2O_4$ unvollständig. Sie gelang nach dem Verf. von Fritsch (Liebigs Ann. **294**. 79; C. **97**. I. 257); man darf aber nicht Natronkalk zur Absorption der CO_2 verwenden; das Auftreten von Dämpfen im Entwicklungsgefäß ist zu vermeiden. Die Substanz darf mit dem Oxydationsgemisch nur solange erhitzt werden, bis der hellgrüne Schlamm des Kaliumchromisulfats sich eben abzuscheiden beginnt. Bei den binären Salzen konnte durch genügend lange Einw. von O_2 und Hitze der C vollständig verbrannt werden. Bei Annahme der Formel $CH_2(COO)_2Be \cdot H_2O$ sitzt das W. überaus fest; es ist selbst bei 150° nicht zu entfernen. Es muß demnach als Konstitutionswasser vorliegen. — Die *Alkalidoppelsalze* des *Berylliummalonats* wurden nach Rosenheim und Woge (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **15**. 292; C. **97**. II. 1131) dargestellt. *Kalium-Berylliummalonat*, $CH_2(COO_2)Be \cdot CH_2(COOK)_2 \cdot H_2O$, B. aus saurem Kaliummalonat u. $Be(OH)_2$; es ist die B. einer *Berylliummalonsäure*, $[Be(CH_2(COO)_2)_2]H_2$, anzunehmen, die Alkalisalze liefert. *Ammoniumberylliummalonat*, $[Be(CH_2(COO)_2)_2](NH_4)_2$, B. analog dem vorigen. *Saures Natrium-Berylliummalonat*, $CH_2COO_2Be \cdot 2\,CH_2(COONa)_2 \cdot CH_2(COOH)_2$, B. aus saurem Natriummalonat und $Be(OH)_2$; zerfällt beim Umkrystallisieren in saures Na-Malonat und Na-Be-Malonat; n. Na-Be-Malonat, $[Be(CH_2(COO)_2)_2]Na_2 \cdot H_2O$, fällt aus der Mutterlauge vom sauren Salz mit A. — Verss., basische Alkali-Berylliummalonate darzustellen, führten zu keinem eindeutigen Ergebnis. Von der *Bernsteinsäure* wurden keine krystallisierten Prodd. erhalten; die Lsgg. erstarren im Exsiccator zu glasigen MM. — Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des *„basischen Be-Acetats"*, $Be_4O(CH_3COO)_6$, weichen auffallend von denen der basischen Be-Salze ab. Die Annahme Glasmanns (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3059; C. **1907**. I. 707) von kondensierten Orthofettsäuren ist unbegründet. Das Fehlen jeder Ionisation, sowie der basischen Eigenschaften spricht gegen die Anschauung von Biltz (H. u. W. Biltz, Übungsbeispiele 3. u. 4. Aufl., 212). Da das Acetat unl. in W., ll. in Bzl., Chlf. usw. ist, und wegen seiner Ähnlichkeit mit Berylliumacetylacetonat dürfte ein inneres Komplexsalz $[BeO(Be(CHCOO)_2)_3]$ vorliegen. Vff. gelang es nicht, das von Tanatar (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **1907**. 936; C. **1908**. I. 102) erwähnte „basische" *Berylliumsuccinat*, $Be_4O(C_4H_4O_4)_3$, zu erhalten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **123**. 43—55. 21/7. [26/5.] Breslau, Univ.) Jung.

Max Bergmann und Arthur Miekeley, *Über die ungesättigten Reduktionsprodukte der Zucker und ihre Umwandlungen.* IV. *Glucosidartiges Derivat eines einfachen Oxyketons, des δ-Aceto-n-butylalkohols nebst Bemerkungen über die Struktur des Rohrzuckers.* Berichtigung zu dem Ref. C. 1922. III. 247. S. 247 Zeile 5 von unten muß der Satz lauten: Die Best. von deren Verlauf beim Anhydrid geschah mit Benzopersäure, die das unverbrauchte Anhydrid glatt zu VI. (statt zu V.) oxydiert. Die Formel VI. fehlt in obigem Ref. Auf Zeile 19 des Ref. steht die Klammer falsch. Der eingeklammerte Satz muß lauten: (Äthylglucosid, BERGMANN u. MIECKELEY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2150; C. 1921. III. 1155, nur bei alkal. Rk.). — S. 248, Zeile 25 lies statt Acetylierung Acetalisierung. BENARY.

VI. $CH_3\overset{\ulcorner O \urcorner}{C}-CH-CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ (Ring: O)

Hans Pringsheim, *Problematisches aus der Polysaccharidchemie.* Vf. bespricht seine eigenen Verss. u. Ansichten u. wendet sich gegen verschiedene von KARRER vertretene Anschauungen. Die Annahme KARRERS, daß die Stärke ein polymeres Maltoseanhydrid, d. h. polymere Diamylose sei, trägt nicht allen experimentellen Beobachtungen Rechnung. Vf. hält daran fest, daß es nötig ist, die Frage nach der Betätigung der Nebenvalenzen beim Zusammenhalt der Elementarkörper in den Polysacchariden (vgl. KARRER, Ztschr. f. angew. Ch. 35. 85; C. 1922. III. 602) zu spezialisieren. Da die Stärke bei der *Methylierung* nur 2 CH_3-Gruppen auf jeden Glucoserest, ebenso wie die α-Tetraamylose aufnimmt, dagegen das dritte Hydroxyl in der Octamethyltetraamylose durch Acetyl verestert werden kann, läßt sich das Verh. der Stärke nicht durch sterische Hinderung erklären. Auf Grund des analogen Verh. der beiden erstgenannten Verbb. wird an dem Schluß festgehalten, daß das Molekül der Naturstärke aus nicht mehr als 4—6 Glucoseresten aufgebaut ist. Vf. ist nicht der Ansicht KARRERS, daß sich die Acetylbromidspaltung der Polyamylosen in der von ihm gewählten Form quantitativ auswerten läßt, und daß in den Polyamylosen der β-Reihe 100% vorgebildete Maltose enthalten ist. Vielmehr hält er an der Annahme der Triamylose als Grundverb. für diese Reihe fest. Daß Stärke 100% Maltose enthält, kann noch nicht als definitiv bewiesen angesehen werden. Das Verf. der Darst. von *Alkaliamylosen* u *Alkalistärke* ist unzuverlässig (vgl. PRINGSHEIM und DERNIKOS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1433; C. 1922. III. 760). Das Verh. der Polyamylosen gegen J ist dem der Stärke analog (vgl. PRINGSHEIM und GOLDSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1446; C. 1922. III. 761). Der Vers. der weitgehenderen Aufspaltung der α-Polyamylosen durch diastatische Fermente hat bisher kein Resultat geliefert. Die geringe von KARRER bei der α-Tetraamylose beobachtete Spaltung wird auf Beimengungen von Stärkedextrinen zurückgeführt. Die aus den *Verbrennungswärmen* der Amylosen u. der Stärke von KARRER hinsichtlich des Polymerisationsgrades gezogenen Schlüsse sind, wie gezeigt wird, hinfällig, da die isomere α- und β-Hexaamylose verschiedene Werte geben. Der Annahme KARRERS für Stärke als polymerer Diamylose (Helv. chim. acta 4. 264; C. 1921. I. 936) steht entgegen, daß α-Tetra- oder α-Hexaamylose keine Stärke sind. Vf. glaubt, daß die Dinge viel komplizierter liegen. Er verweist noch auf die auffallende Analogie, die zwischen dem Amoylopektin oder der Erythroamylose und der Amyloamylose einerseits und der β- u. α-Reihe der Polyamylosen andererseits besteht. Mehr zu berücksichtigen ist, daß bei den Vergärungen des Stärkekleisters außer den Gärgasen, Aceton und Säure beträchtliche Mengen undefinierter anderer Dextrine entstehen, die zwar FEHLINGsche Lsg. reduzieren, aber keine Osazone bilden. — *Glykogen* ist auf Grund seines Verh. ein dem elektrolytfrei gemachten Amylopektin, einer Erythroamylose, jedenfalls sehr nahestehende Verb. Keinesfalls sind, wie KARRER annimmt, schwer abtrennbare Beimengungen für die Unterschiede für Stärke und Glykogen maßgebend. — Hinsichtlich des *Inulins* hält Vf.

seine Anschauung aufrecht, daß es das Assoziationsprod. einer dreifach polymerisierten Anhydrotrifructose ist, deren leichte Hydrolysierbarkeit durch die Ggw. von γ-Fructoseresten im Molekül erklärt wird. — Die Auffassung über Hydro- und Oxycellulose im Anschluß an die der *Cellulose* als polymerer Anhydrocellobiose (vgl. Cellulosechemie **2.** 57. 125) erklärt im allgemeinen das Verh. dieser Verbb. befriedigend. Nur besteht insofern hier eine Lücke, als bei der Einw. von Kalk auf Oxycellulose Isosaccharinsäure entsteht, aus Galaktose dagegen Saccharinsäure. Da nun Isosaccharin reichlich aus Milchzucker und Maltose entsteht, liegt es nahe, die B. von Isosaccharin mit der Ggw. einer glucosidisch verketteten Glucosegruppe in Beziehung zu setzen. Dann hätte die B. von Isosaccharinsäure aus Oxycellulose über die Cellobiose erfolgen müssen, doch war aus letzterer bisher kein isosaccharinsaurer Kalk gewinnbar. Nach Herzog muß die Cellulose aus Cellobioseresten aufgebaut sein (vgl. Cellulosechemie **2.** 101). Das durch Abbau der Cellulose entstehende Bioseanhydrid (Hesz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54.** 2867; C. **1922.** I. 223) wird durch die spezifisch auf Cellulose eingestellten, auf anderen Kohlenhydraten nicht gedeihenden Cellulosebakterien vergoren, wodurch seine biologische Beziehung zur Cellulose bewiesen wird. Nach allem muß für die Cellulose, wie überhaupt für die Polysaccharide zweiter Ordnung, die alte Kettenstruktur aufgegeben werden. Es sind Polymere von Ringzuckerkomplexen, die in ihnen in assoziiertem Zustande vorhanden sind. (Ztschr. f. angew. Ch. **35.** 345—49. 4/7. [8/5.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) Benary.

Heinrich Pincass, *Die Bildung von Calciumcyanamid aus Ferrocyancalcium.* (Vgl. Chem.-Ztg. **46.** 347; C. **1922.** III. 38. Fichter u. Suter, Helv. chim. Acta **5.** 396; C. **1922.** III. 347.) *Calciumcyanamid* entsteht auch, wenn man Ferrocyancalcium glüht, nach der Gleichung:

$$Ca_2Fe(CN)_6 \longrightarrow N_2 + FeC_2 + 2\,CaCN_2 + Ca_2\,.$$

Neben dem Kalkstickstoffprozeß gibt es ein Schmelzverf. nach Kolbe (Journ. f. prakt. Ch. **16.** 201) entsprechend der Gleichung:

$$2\,KCNO + CaCl_2 = CaCN_2 + CO_2\,.$$

Es liegt die Vermutung nahe, daß das Ca nur Cyanamid bildet, wenn es mit der CN-Gruppe innerhalb eines Atomkomplexes verbunden ist. Die Erhitzung eines Gemenges von $K_4Fe(CN)_6$ u. CaO liefert ein Prod., das nur Rk. auf Cyanid zeigt. (Chem.-Ztg. **46.** 661. 25/7.) Jung.

Erwin Ott, *Kohlensuboxyd.* Es werden die Darst. und die Eigenschaften des *Kohlensuboxyd* (vgl. Diels u. Wolf, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39.** 689; C. **1906.** I. 1005 und Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55.** 2126; C. **1922.** III. 826) erörtert. (Umschau **26.** 576—78. 16/9. Münster i. W.) Jung.

H. Rupe, *Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen.* XIV. **A. Jäggi**, *Ketoderivate des 1,2,2,3-Tetramethylcyclopentans und der 1,2,2-Trimethylcyclopentan-3-carbonsäure.* (XIII. vgl. Rupe, Krethlow und Langbein, Liebigs Ann. **423.** 324; C. **1921.** III. 990.) I. Ketone des 1,2,2,3-Tetramethylcyclopentans. *1,2,2,3-Tetramethylcyclopentan-1-phenylketon*, $C_{16}H_{22}O$ (I.), beim Zutropfen von C_6H_5MgBr zu Campholsäurechlorid (Helv. chim. Acta **2.** 366; C. **1919.** III. 522) in Ä. Nach 12 Stdn. Stehen ½ Stde. gekocht. Mit Eis zers., Ä. mit verd. NaOH gewaschen. Dest. im Vakuum ergab als Vorlauf, Kp.$_{14}$ 80—160°, dünnfl., Br-haltiges Öl, nach Diphenyl riechend. Hauptfraktion, 55% Ausbeute, fast geruchloses, stark lichtbrechendes Öl, Kp.$_{14}$ 165°. Polarisation vgl. Tabelle I, Refraktion Tabelle II. Keine Rk. mit Semicarbazid, Phenylhydrazin, p-Nitrophenylhydrazin oder Hydroxylamin. Liefert bei der Red. mit Na oder Natriumamalgam in sd. A. das *1,2,2,3-Tetramethylcyclopentanphenylcarbinol-1*, F. 52°, Kp.$_{14}$ 175—178° (vgl. Rupe und Sänger, Helv. chim. Acta **3.** 296; C. **1920.** I. 802.) Gelegentlich bei Red. mit Na und A. B. eines *KW-stoffes*,

$C_{15}H_{22}$, Kp $_{12}$ 136—137°, dünnfl. Öl von angenehmem aromatischen Geruch, offenbar unter Abspaltung von 1 Mol. W. entstanden. — *1,2,2,3-Tetramethylcyclopentan-1-benzylketon*, $C_{17}H_{24}O$ (II.), aus Campholsäurechlorid und $C_6H_5CH_2MgBr$ in Ä. Fast geruchloses, stark lichtbrechendes Öl, Kp.$_{12}$ 175°. Vorlauf: dünnfl. Öl, Kp.$_{12}$ 140 bis 170°, Geruch nach Dibenzyl; Nachlauf: dickes, gelbes Öl, Kp.$_{12}$ 190—205° und

Tabelle I.

	Lösungsm		C	D	Hg λ = 546,3	F
Rohr = 0,5 dm . .	—	α_λ	+ 2,81	— 0,61	— 6,24	— 25,40
D.$^{20}_4$ 1,0050 . . .	—	$[\alpha]_\lambda^{20}$	+ 5,72	— 1,21	—12,42	— 50,54
	—	$[M]_\lambda$	+13,17	— 2,79	—28,66	—126,39
Rohr = 1 dm . .	Bzl.	α_λ	— 0,24	— 1,02	— 2,13	— 5,91
p = 10%	„	$[\alpha]_\lambda^{20}$	— 2,70	—11,47	—23,96	— 66,49
D.$^{20}_4$ 0,8889 . . .	„	$[M]_\lambda$	— 6,21	—26,42	—55,17	—153,09
Rohr = 1 dm . .	A.	α_λ	+ 1,75	+ 1,745	+ 1,41	— 0,30
p = 10%	„	$[\alpha]_\lambda^{20}$	+21,74	+21,68	+17,51	— 3,73
D.$^{20}_4$ 0,8051 . . .	„	$[M]_\lambda$	+50,05	+49,91	+40,33	— 8,58

Tabelle II.

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
n_α = 1,52440 . .	ber.	69,88	70,30	71,26	72,09	1,37	2,21
n_D = 1,52744 . .	gef.	70,15	70,49	71,66	72,66	1,59	2,51
n_β = 1,53799 . .	ME	0,27	0,19	0,40	0,57	0,13	0,30
n_γ = 1,54706 . .	ΣE	0,12	0,08	0,18	0,25	9,5%	13,5%

Tabelle III.

	Lösungsm.		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm . .	—	α_λ	13,23	16,08	18,20	21,28
D.$^{20}_4$ 0,9999 . . .	—	$[\alpha]_\lambda^{20}$	26,46	32,16	36,40	42,56
	—	$[M]_\lambda$	64,62	78,56	88,91	103,96
Rohr = 1 dm . .	Bzl.	α_λ	1,91	2,30	2,49	2,96
p = 10%	„	$[\alpha]_\lambda^{20}$	21,51	25,91	28,05	33,34
D.$^{20}_4$ 0,8878 . . .	„	$[M]_\lambda$	52,55	63,28	63,51	81,44

Tabelle IV.

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
n_α = 1,51649 . .	ber.	74,48	74,91	75,92	76,80	1,44	2,32
n_D = 1,51923 . .	gef.	73,85	74,18	75,37	76,31	1,53	2,46
n_β = 1,52915 . .	ME	—0,63	—0,73	—0,55	—0,49	0,09	0,16
n_γ = 1,53706 . .	ΣE	—0,26	—0,30	—0,22	—0,20	6,2%	6,9%

Tabelle V.

	Lösungsm.		C	D	Hg	F
Rohr = 0,2 dm . .	—	α_λ	3,67	4,59	5,36	6,86
D.$^{20}_4$ 0,9681 . . .	—	$[\alpha]_\lambda^{20}$	18,96	23,71	27,68	35,43
	—	$[M]_\lambda$	48,96	61,24	71,51	89,44
Rohr = 1 dm . .	Bzl.	α_λ	1,27	1,61	1,85	2,43
p = 10%	„	$[\alpha]_\lambda^{20}$	14,32	18,15	20,86	27,40
D.$^{20}_4$ 0,8870 . . .	„	$[M]_\lambda$	36,98	46,88	53,87	70,76

Tabelle VI.

	Lösungsm		C	D	Hg	F
Rohr = 1 dm . .	Bzl.	α_λ	— 3,75	— 5,41	— 7,17	— 11,83
p = 10%	„	$[\alpha]_\lambda^{20}$	— 41,95	— 60,52	— 80,21	—132,25
D.$^{20}_4$ 0,8939 . .	„	$[M]_\lambda$	—117,58	—169,63	—224,81	—370,66
Rohr = 1 dm . .	A.	α_λ	— 0,49	— 0,80	— 1,18	— 2,33
p = 5%	„	$[\alpha]_\lambda^{20}$	— 12,23	— 19,97	— 29,45	— 58,16
D.$^{20}_4$ 0,8012 . . .	„	$[M]_\lambda$	— 34,28	— 55,97	— 82,55	—163,01

Tabelle VII.

	Lösungsm.		C	D	Hg	Fe	F
Rohr = 0,5 dm . .	—	α_λ	— 5,49	— 7,31	— 7,72	— 9,07	—13,03
D.$^{20}_4$ 1,0430 . . .	—	$[\alpha]_\lambda^{20}$	—10,53	—14,02	—14,08	—17,39	—24,99
	—	$[M]_\lambda$	—18,27	—29,75	—31,42	—36,91	—53,02
Rohr = 1 dm . .	Bzl.	α_λ	— 1,29	— 1,71	— 1,80	— 2,09	— 2,98
p = 10%	„	$[\alpha]_\lambda^{20}$	—14.46	—19,17	—20,18	—23,43	—33,41
D.$^{20}_4$ 0,8919 . . .	„	$[M]_\lambda$	—30,69	—40,69	—42,83	—49,73	—70,09

Tabelle VIII.

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
n_α = 1,46729 . .	ber.	56,82	57.08	57,70	58,23	0,88	1,41
n_D = 1,46857 . .	gef.	56,49	56,62	57,34	57,84	0,85	1,35
n_β = 1,47554 . .	ME	—0,33	—0 46	—0,36	—0,39	—0,03	—0,06
n_γ = 1,48039 . .	ΣE	—0,15	—0,22	—0,17	—0,18	—3,4%	—4,2%

Tabelle IX.

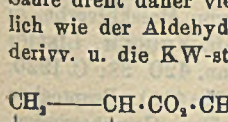
	Lösungsm.		C	D	Hg	Fe	F
Rohr = 1 dm . .	Bzl.	$[\alpha]_\lambda$	3,74	4,88	5,15	5,91	8,24
p = 5%	„	$[\alpha]_\lambda^{20}$	84.29	109,98	116,07	133,20	185,71
D.$^{20}_4$ 0,8874 . . .	„	$[M]_\lambda$	167,06	217,93	230,04	263,99	368,07

sehr dickes, gelbes Öl, beim Erkalten sehr zäh u. halbfest, Kp$_{18}$ 205—260°. Keine Rk. mit Ketonreagenzien. Polarisation vgl. Tabelle III, Refraktion Tabelle IV. — *1,2,2,3-Tetramethylcyclopentan-1-phenäthylketon*, $C_{18}H_{26}O$ (III.), aus Campholsäurechlorid und $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot MgBr$ in Ä. Öl von angenehmem Waldgeruch, Kp.$_{18}$ 182°. Im Vorlauf ziemlich viel Äthylbenzol, dann gelbliches, angenehm riechendes, campholsäurehaltiges Öl, Kp.$_{18}$ 110—170°. Polarisation vgl. Tabelle V. — *1,2,2,3-Tetramethylcyclopentan-1-α-naphthylketon*, $C_{20}H_{24}O$ (IV.), aus Campholsäurechlorid mit α-Naphthylmagnesiumbromid in Ä. Kp.$_{14}$ 229°. Aus A. glänzende Blättchen oder rhombische Tafeln, F. 78°. Es gab keine Kondensationsprodd. Vorlauf hauptsächlich Naphthalin, Nachlauf sehr zähes Öl, Kp.$_{14}$ 230—300°. Polarisation vgl. Tabelle VI.

II. Abkömmlinge der 1,2,2-Trimethylcyclopentan-3-carbonsäure. *Camphersäure-α-methylester-β-chlorid*, aus Camphersäure-α-methylester (Brühl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 284; C. 93. I. 608) mit PCl_5 auf dem Wasserbade. Schwere, an der Luft schwach rauchende Fl. — *1 2 2-Trimethylcyclopentan-1-acetyl-3-carbonsäuremethylester*, $C_{13}H_{20}O_3$ (V.), beim Zutropfen von Esterchlorid in Bzl. zu einer Lsg. von CH_3MgJ, besser zu einer von Zinkmethyl unter Eis Kochsalzkühlung. Kp.$_{13}$ 130—131°. Ziemlich dünnfl. Öl von schwachem Geruch nach Cedernholz. Polarisation vgl. Tabelle VII, Refraktion Tabelle VIII. Rein durch Zers. mit h,

konz. Oxalsäurelsg. aus dem *Semicarbazon*, $C_{13}H_{23}O_3N_3$, Blättchen aus verd. A., F. 194°. — Verss., den Ketosäureester mit Aldehyden zu kondensieren, mißlangen, in Ggw. von Alkalien B. harziger Prodd., mit Piperidin keine Wrkg. Sättigen mit trockenem HCl u. 3 Wochen Stehen im Eisschrank ergab eine *Verb.* $C_{12}H_{20}O_2$, bei Dest. leicht bewegliches Öl, Kp.$_{13}$ 139—141°, erstarrt rasch. Seidenglänzende Nädelchen, aus verd. A., F. 85°, ll. in den w. üblichen organischen Mitteln, k. zwl. Mit Wasserdampf flüchtig, dabei campherartiger Geruch. Auch in wss., h. Alkalilauge unl. Entfärbt $KMnO_4$ in Eg. nicht, dagegen Br in $CHCl_3$. Keine B. von Semicarbazon. — Bei Verss. zur Kondensation mit $NaNH_2$, Na oder Na-Äthylat entstand eine ziemlich starke, zweibasische *Säure*, $C_{22}H_{32}O_4$, beim Erhitzen des Ketonsäureesters mit Na auf 180—190° 8 Stdn. M. in W. gel., ausgeäthert, wss. Lsg. angesäuert, bräunliches Öl ausgeäthert. Nädelchen, F. 221—222°, aus Bzl. oder verd. A., l. in k. Na_2CO_3- oder $NaHCO_3$-Lsg., unl. in W. Ll. in A., Aceton, Eg, Chlf., zll. in Bzl., wl. in Ä, swl. in Lg. Entfärbt $KMnO_4$ in Soda ziemlich rasch, Br in $CHCl_3$ momentan. Mit $FeCl_3$ in A. keine Färbung. B. auch bei der Verseifung mit alkoh. KOH neben der Ketonsäure, — *Ag-Salz*, $C_{22}H_{30}O_4Ag_2$, feucht lichtempfindlich, Nd. aus neutraler Lsg. mit $AgNO_3$. Bei Verss. zur Kondensation des Ketonsäureesters mit Essigester keine B. von β-Ketonsäureester. — *1,2,2-Trimethylcyclopentan-1-methylketon-3-carbonsäure*, $C_{11}H_{18}O_3$, beim Kochen des Esters mit einem Gemisch von konz. H_2SO_4, Eg. und W. 12 Stdn. Mit W. verd., mit NaOH alkal. gemacht, ausgeäthert, Säure mit verd. H_2SO_4 gefällt u. in Ä. aufgenommen. Kp.$_9$ 177°, aus PAe. rechteckige Täfelchen, aus Bzl. beim Verdunsten rhombische Tafeln, F. 90°, wl. in Bzn., leichter in Bzl., A., Ä., Eg., ll. in Chlf. und Aceton. Reinigung über das Semicarbazon und Verseifung mit 25%ig. H_2SO_4 bei 4-std. Kochen. Polarisation vgl. Tabelle IX. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{21}O_3N_3$, aus A. drusige Kryställchen, F. 224°, wl. in den üblichen organischen Solvenzien. — *Oxim*, $C_{11}H_{19}O_3N$, bei 2-tägigem Stehen der Säure in alkoh.-wss. alkal. Lsg. mit NH_2OH, dann $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade. Aus verd. A. büschelig oder fächerförmig verwachsene Nadeln, F. 165—166°. — Die optische Unters. der beschriebenen Verbb. zeigt im Gegensatz zu den meist n. Verhältnissen bei Campherderivv. (vgl. Rupe, Liebigs Ann. 409. 327; C. 1915. II. 888. Helv. chim. Acta 1. 452. 2. 221; C. 1919. I. 634. III. 491) hier mehr anormale Verhältnisse. Vff. sehen den Grund dafür darin, daß die optisch wirksamen Reste (Keto-Carboxylgruppe etc.) direkt zu den die Asymmetrie der beiden as. C-Atome bewirkenden Gruppen gehören, während bisher die das Drehungsvermögen beeinflussenden Gruppen im Komplexe, mehr vom Asymmetriezentrum entfernt waren. An Hand einer Tabelle (vgl. Original) werden die Befunde kritisch besprochen. Während das Methyl- und Äthylketon ganz n. Rotationsdispersion besitzen, bewirkt der Ersatz des aliphatischen Restes durch Phenyl (I.) die stärkste bisher beobachtete Störung, eine möglicherweise totale Anomalie der Rotationsdispersion, die darauf zurückgeführt wird, daß hier die Benzoylgruppe, das wohl am stärksten wirksame Radikal, selbst eine der 4 Gruppen bildet, denen das C-Atom 1 seine Asymmetrie verdankt. Diese Art der anomalen Rotationsdispersion ist verschieden von der von Tschugaeff (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2024; C. 1911. II. 832) als intramolekulare Dispersionsanomalie bezeichneten. Ob bei der Synthese einer opt.-akt. Verb. aus zweien von verschieden großem und entgegengesetztem Drehungsvermögen B. einer Verb. mit intramolekularer Dispersionsanomalie erfolgt, ist vom Zufall abhängig. Der *Ester* aus *d-Campholsäure* mit *l-Menthol* (mit H. Burckhard), $C_{20}H_{36}O_2$, aus dem Säurechlorid mit Menthol in Ggw. von Pyridin, ist linksdrehend u. zeigt keine Anomalie. Aus A. große Säulen, F. 50°, ll. in Ä. und Bzl., etwas schwerer in A. $\lambda_\alpha = 693{,}6$, $\lambda_0^2 = 0{,}03541$; P.R D. = 130,5; $[\alpha]_D^{20} = 32{,}62°$. — Ersatz des Phenylrestes in genanntem Keton durch α-Naphthyl (IV.) bewirkt Abschwächung des störenden Einflusses, immerhin

zeigt das Keton sehr stark ausgesprochene komplexe Anomalie. Entfernt sich der Phenylrest durch Dazwischentreten einer CH_2-Gruppe von der CO-Gruppe (Benzylketon, II.) so nähern sich die Drehungswerte mehr der n., indem Rechtsdrehung auftritt, doch ist die Rotationsdispersion keineswegs n. zu nennen. Das Phenäthylderiv. (III.), wo die C_6H_5-Gruppe noch weiter entfernt ist, zeigt ohne Lösungsm. n. Rotationsdispersion, in Bzl. dagegen eine kleine, wahrscheinlich nur relative Anomalie. Die Benzalverb. des Methylketons zeigt, wie zu erwarten, bedeutende Störungen der Rotationsdispersion, da die Konjugation $O{=}C{-}CH{=}CH{\cdot}C_6H_5$ das as. C-Atom direkt beeinflußt. Dagegen ist die spezifische Drehung nicht größer als bei dieser. Der Aldehyd des Tetramethylcyclopropans (RUPE u. SÄNGER, l. c.) dispergiert n., die Gruppe $C{<}^{O}_{H}$ wirkt ebensowenig störend wie $O{=}C{\cdot}CH_3$. Nach den optischen Konstanten aber gehört der Aldehyd zu einer anderen Reihe als die Ketone. Zu einer neuen Klasse von Verbb. gehören auch die 3-Carbonsäure des Acetylcyclopentans und ihr Ester (V.), weil hier CH_3 durch COOH ersetzt ist. Die Säure dreht daher viel stärker (nach rechts), sie zeigt n. Rotationsdispersion, ähnlich wie der Aldehyd. Die Kurven nähern sich sehr denen für Methylencampherderivv. u. die KW-stoffe aus Citronellal (RUPE, LIEBIGS Ann. **409**. 353; C. **1915**. II. 888). Unerklärlich ist das Verh. des schwach linksdrehenden Methylesters (V.) der Säure, der anomale Dispersion zeigt. Offenbar findet bei der Verseifung eine stark konfigurative Einw. statt. Der Methylester der 1,2,2-Trimethyl-3-methylencyclopentan-1-carbonsäure (RUPE u. JÄGGI, Helv. chim. Acta **3**. 663; C. **1920**. III. 923) gehört mit nur 1 as. C-Atom optisch einer ganz anderen Klasse von Verbb. an. (LIEBIGS Ann. **428**. 164—88. 8/8. 1922. [26/10. 1921.])



V.

BENARY.

H. RUPE, *Eine neue Konstante für die Berechnung der Kurve der Rotationsdispersion.* XV. (XIV. vgl. RUPE u. JÄGGI, LIEBIGS Ann. **428**. 164; vorst. Ref.) Aus vielen Beststt. der Rotationsdispersion (vgl. auch LIEBIGS Ann. **420**. 1; C. **1920**. I. 633) ergab sich für n. dispergierende Verbb. $\lambda_a \cdot \lambda_0 = K$. Die Konstante, als Prod. der Rotationsdispersion (= P.R.D.) bezeichnet, läßt sich nur berechnen, wenn λ_0^2 positiv ist. Beistehende Tabelle (I.) (nach A. Akermann) enthält die Durchschnittszahlen aller Verbb. mit n. Rotationsdispersion der verschiedenen Klassen. (Die Abweichungen sind die größten nach oben und unten vom gefundenen Durchschnitt.) Der Wert der Konstante für die Praxis wird darin gesehen, daß das P.R.D. alle Elemente der Rotationsdispersionskurve zusammenfaßt, so daß es für die Charakterisierung u. Registrierung der Verbb. einer bestimmten Körperklasse opt.-akt. Verbb. genügt und häufig das Aufzeichnen der Kurve erübrigt. Das P.R.D. wird zur Best. anomaler Rotationsdispersionen brauchbar sein. Für einfacher, weniger stark drehende, meist n. Verbb. werden die erlaubten Abweichungen

Tabelle I.

	P.R.D.	Abweichungen in %	
Methylester, aliphatische	106,7	+2,6	— 1,8
„ aromatische	117,7	+4,2	— 4,6
„ von Ketosäuren (reine Ketoformen)	97,0	+6,8	— 5,1
„ (Gleichgewichtsformen)	119,4	+5	—11
Methylencampher	179,3	+3,8	— 4,4
Methylcampher u. Camphylcarbinol	188,3	+6,5	— 4,2
Myrthenylester	123,5	+2,6	— 2,9
Camphocarbonsäure und davon sich ableitende Ketone	170,4	+4	— 3

5—6%, für stärker drehende 10% betragen dürfen. Bei größeren ist auf Anomalie zu schließen, was bei dem vorhandenen Material (vgl. die Tabelle im Original) zutrifft. Für die anomal dispergierenden Methylester der β Phenylzimtsäure u. der (Diphenylmethyl)-acetessigsäure (RUPE, LIEBIGS Ann. **409**. 340. **420**. 33; C. **1915**. II. 888. **1920**. I. 633) läßt sich das P.R.D. nicht berechnen, weil λ_0^2 negativ ist. Für die Ketone der Campherreihe der vorigen Abhandlung (vorst. Ref.) ist die Feststellung des n. P.R.D. noch nicht möglich, weil bei manchen λ_0^2 negativ und bei den meisten die Rotationsdispersion anomal ist. In Erörterung der Ausführung von Unterss. über Beziehungen zwischen optischem Drehungsvermögen und Konst. wird darauf hingewiesen, daß in komplizierteren Fällen die Best. der Rotationsdispersion für wenigstens 4 Farben an einer größeren Anzahl von Verbb. derselben Klasse nötig ist, wobei Messungen an Verbb. erforderlich sind, deren Drehung auf Grund der Konst. als n. vorauszusetzen ist. Was das *Lösungsm.* anlangt, so drehen die Verbb. meist in Bzl. etwas schwächer als ohne dieses. Daß die Wrkg. homologer Gruppen in Ggw. von Lösungsm. deutlicher zutage tritt (PICKARD und KENYON, Journ. Chem. Soc. London **103**. 1923; C. **1914**. I. 335), trifft bei opt.-akt. Ketonen oder Ketosäuren nicht zu. Bzl., auch A. scheinen die B. von Molekülverbb. zu begünstigen. (Über den Einfluß des Lösungsm. vgl. ASCHAN u. EKHOLM, LIEBIGS Ann. **424**. 133; C. **1921**. III. 1418; RUPE u. KÄGI, LIEBIGS Ann. **420**. 33; C. **1920**. I. 635; RUPE und WILD, LIEBIGS Ann. **414**. 111; C. **1917**. II. 464.) Besprochen werden noch die Messungen der Rotationsdispersion an einigen Campherderivv. (mit E. Iselin) der Tabelle II.

Tabelle II.

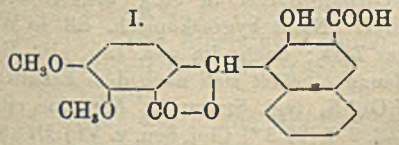
Lösungsmittel		$[\alpha]_D^{20}$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	λ_a	λ_0^2	P.R.D.
I. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH\cdot COOH\\ \vert\\ CO\end{smallmatrix}$	Bzl.	34,94°	2,18	618,80	0,0709	164,8
II. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH\cdot COO\cdot C_2H_5\\ \vert\\ CO\end{smallmatrix}$	—	60,25°	2,20	615,65	0,0736	167,0
III. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH\cdot COO\cdot C_2H_5\\ \vert\\ CO\end{smallmatrix}$	Bzl.	21,07°	2,27	606,36	0,0857	177,5
IV. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C\cdot CO\cdot C_6H_5\\ \Vert\\ C\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$	Bzl.	158,00°	2,17	621,80	0,0718	166,6
V. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH\cdot CO\cdot CH_3\\ \vert\\ CO\end{smallmatrix}$	—	131,37°	2,29	600,16	0,0862	176,2
VI. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH\cdot CO\cdot CH_3\\ \vert\\ CO\end{smallmatrix}$	Bzl.	70,80°	2,22	613,80	0,0770	170,4

Die Rotation nimmt von der Camphocarbonsäure (I.) zum entsprechenden Keton (V.) stark zu, was häufig, wenn auch nicht ausnahmslos (vgl. die Tabelle im Original) zutrifft. Die Übereinstimmung der Konstanten ergibt die Zugehörigkeit der Verbb. zu demselben optischen Typus, was sich bei Ableitung der Verbb. vom Bornylentypus: $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C-\\ \Vert\\ C-OH\end{smallmatrix}$ erklärt. Die Konstanten stehen denen für die Derivv. des Methylencamphers gefundenen sehr nahe. Den Anschauungen SCHRÖTERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 1917; C. **1920**. III. 924) über die Konst. der *Camphocarbonsäure* wird entgegengehalten, daß die kleine Verschiebung der Konstanten von dem fl. Ester zu seiner Lsg. in Bzl. fast immer zwischen gel. und ungel. Sub-

stanz auftritt. Wenn die Verbb. dem Camphertypus angehörten, müßten sie andere Konstanten haben. Das gleiche gilt für Acetylcampher. Es ist zu beachten, daß beim Übergang von der Keto- zur Enolform eine die Drehung verstärkende Doppelbindung neu entsteht. Da dabei ein as. C-Atom verschwindet, gehören beide Formen optisch ganz verschiedenen direkt nicht vergleichbaren Systemen an. Nur die auf Grund der Rotationsdispersion errechneten Konstanten haben hier Geltung. (Liebigs Ann. **428**. 188—98.) Benary.

Karl Stosius, *Über die Kondensation von 2-Oxynaphthoesäuremethylester-3 mit n. Opiansäuremethylester.* Sie führt in Ggw. von HBr zu dem Lacton (I.), während die Kondensation mit freier Opiansäure nicht gelingt, ein Hinweis darauf, daß die Säure unter den Versuchsbedingungen größtenteils in der Pseudoform auftritt. — *n. Opiansäuremethylester*, aus opiansaurem Ag mit CH_3J in Aceton. Rhombische Prismen, aus Ä. F. 82°. — *1-Opiansäure-2-oxynaphthoesäure-3*, $C_{21}H_{16}O_7$ (I.), aus n. Opiansäuremethylester u 2-Oxynaphthoesäuremethylester-3 in Ä. mit trocknem HBr unter Eiskühlung und mehrtägigem Stehen. M. mit Ä. gewaschen, aus Aceton, schwach gelb gefärbte Verb., F. 193,5°, wl. in wss. KOH und Na_2CO_3, in ersterer mit schwach gelber, ins Grünliche fluorescierender Farbe. Bindet 1 Mol. Alkali bei der Titration sofort, ein zweites allmählich. — *Na-Salz*, $C_{21}H_{14}O_7Na_2$, aus Aceton mit Na-Alkoholat. Feine, glänzende Nadeln, sehr hygroskopisch. Daraus mit $(CH_3)_2SO_4$ *1-Opiansäuremethylester-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{19}H_8O_3 \cdot (OCH_3)_4$, schwach gelb gefärbte Krystalle, aus CH_3OH, F. 164°. (Monatshefte f. Chemie **43**. 43—47. 30/5. 1922. [1/12. 1921.] Wien, II. Chem. Lab. d. Univ.) Ben.

I.



G. Spacu, *Komplexe Magnesiumsalze.* 2. Mitteilung. (I. vgl. Bulet. Societ. de Ştiinţe din Cluj 1. 72; C. 1922 I. 313.) Vf. hat acht neue Komplexsalze des Mg mit Ammoniak, Pyridin, bezw. Äthylendiamin dargestellt. — *Tetrapyridinmagnesiumchlorid*, $[MgPy_4]Cl_2$, ist nicht wie das entsprechende Bromid und Jodid koordinativ gesättigt. Aus 3 g $MgCl_2$ und 40 g wasserfreiem Pyridin bei gewöhnlicher Temp. Weißes Krystallpulver. Sehr hygroskopisch unter Abspaltung von Pyridin. Sll. in W. unter Zers. — *Triäthylendiaminmagnesiumchlorid*, $[Mg\,en_3]Cl_2$, ist dagegen wieder koordinativ gesätt. Darst.: 4 g $MgCl_2$ werden zu einer Lsg. von 15 g Äthylendiamin in 100 ccm absol. A. gefügt und bis zum Verschwinden des weißen, gelatinösen Nd. geschüttelt. Farblose Krystalle von 1—2 mm Durchmesser, die sich nicht in ihre opt.-akt. Komponenten zerlegen lassen. Sehr hygroskopisch. L. in W. unter Abspaltung von $Mg(OH)_2$, unl. in A. und anderen Lösungsmm. Die Krystalle geben mit k. $AgNO_3$-Lsg. sofort den weißen AgCl-Nd. — *Diaquodiäthylendiaminmagnesiumjodid*, $[Mg\,en_2(H_2O)_2]J_2$. Darst.: Aus 5 g $MgJ_2 + 6H_2O$ u. ca. 30 g Äthylendiamin in 30—40 ccm absol. A. wie beim vorigen Salz. Krystalle (nach 4 Tagen). Unbeständig an der Luft. L. in W. mit Hydrolyse. Mit k. $AgNO_3$-Lsg. gibt das Krystallpulver ebenfalls sofort den AgJ-Nd. — *Triäthylendiaminmagnesiumsulfat*, $[Mg\,en_3]SO_4 + H_2O$, zeigt, daß die Wernersche Formulierung des Magnesiumsulfats $[Mg(H_2O)_6]SO_4 + H_2O$ richtig ist. Darst.: 6 g $MgSO_4 + 6H_2O$ werden in 40—50 g Äthylendiamin bis zum Sieden erhitzt; nach dem Erkalten fügt man 100 ccm A. zu und läßt 6—7 Stdn. verschlossen stehen. Weißes Pulver. Hygroskopisch. Wl. in k. W. mit Hydrolyse; in h. W. sofortige Abscheidung von $Mg(OH)_2$. Über P_2O_5 u. geschmolzenem $CaCl_2$ Wasserverlust. — *Tetrapyridinmagnesiumrhodanid*, $[MgPy_4]SCN)_2$. Aus 5 g $Mg(SCN)_2 + 6H_2O$ in 20 g wasserfreiem Pyridin auf dem Wasserbade. Kleine farblose, stark lichtbrechende Krystalle, die über festem KOH getrocknet werden. Ziemlich beständig an der Luft, feucht dagegen stark hygro-

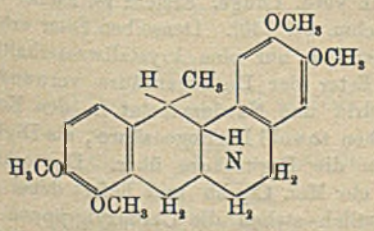
skopisch. Ll. in W. ohne Hydrolyse. Die wss. Lsg. gibt mit NH_3 einen Nd.; das feste Salz sowohl, wie die wss. Lsg. fällt aus k. $AgNO_3$-Lsg. AgSCN. Die wss. Lsg. bildet mit $Co(NO_3)_2$-Lsg. das rote Tetrapyridincobaltorhodanid $[CoPy_4](SCN)_2$ (vgl. Reitzenstein, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch 32. 304; C. 1902. II. 1324) und mit Cd- und Ni-Nitrat entsprechende Salze; $Cu(NO_3)_2$ gibt einen in W. swl. Nd., eine für Kupfer, Rhodan und Pyridin sehr empfindliche Rk. $[MgPy_4](SCN)_2$ ist also eine labile Verb. — *Hexapyridinmagnesiumrhodanid*, $[MgPy_6](SCN)_2$. Aus einer durch Erwärmen erhaltenen Lsg. von 4 g MgSCN + $4H_2O$ (?) in 20 ccm Pyridin nach 24—30 Stdn. Große farblose, stark lichtbrechende Prismen. Gibt an der Luft Pyridin ab. Sll. in W. ohne Hydrolyse. — *Hexamminmagnesiumrhodanid*, $[Mg(NH_3)_6](SCN)_2$. Durch Einleiten von NH_3 in festes $[MgPy_4](SCN)_2$ nach 8 Stdn. Farbloses Pulver. An der Luft NH_3-Verlust. In W. Hydrolyse unter Abscheidung von $Mg(OH)_2$. — *Tetraquodipyridinmagnesiumchlorid-Dikaliumchlorid*, $[MgPy_2(H_2O)_4]Cl_2 \cdot (KCl)_2$. Durch 1-std. Schütteln von 10 g Carnallitpulver in 50 g wasserfreiem Pyridin nach 3 Monaten. Weißes Krystallpulver. Nicht hygroskopisch. Sll. in W. ohne Hydrolyse, etwas l. in h. Pyridin unter Zers.; auch die wss. Lsg. gibt die Rkk. von K, Mg und Cl. — Aus der Mutterlauge scheidet sich nach dem Erkalten Tetraquopyridinmagnesiumchlorid, $[MgPy_2(H_2O)_4]Cl_2$ (vgl. Spacu 1.; Mitt. loc. cit.) aus. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Cluj 1. 247—66. 3/6. [23/3.*] Cluj. Sep. v. Vf.) Dehn.

G. Spacu und R. Ripan, *Komplexe Magnesiumsalze*. 3. Mitteilung. (II. vgl. Spacu, Bulet. Societ. de Ştiinţe din Cluj 1. 247; vorst. Ref.) Vff. haben noch weitere sieben Komplexsalze des Mg mit Ammoniak, Piperidin, bezw. Benzylamin dargestellt. — *Monaquopentamminmagnesiumchlorid*, $[Mg(NH_3)_5(H_2O)]Cl_2$. Durch Einleiten von NH_3 in eine Lsg. von 3 g $MgCl_2$ + $6H_2O$ in 50 ccm absol. A. bei gewöhnlicher Temp. Farbloses Krystallpulver, das an der Luft leicht NH_3 verliert und dann hygroskopisch wird. In W. Hydrolyse unter Abscheidung von $Mg(OH)_2$; unl. in A. und Ä. — *Hexamminmagnesiumbromid*, $[Mg(NH_3)_6]Br_2$. Durch Einleiten von NH_3 in eine Lsg. von 2 g $MgBr_2$ + $6H_2O$ in 70 ccm absol. A. nach 4 Stdn. Weißes Krystallpulver, das sich an der Luft, in W. und in A. wie das vorige Salz verhält. Wl. in ammoniakalischem Ä. — *Tetraquodiamminmagnesiumsulfat*, $[Mg(NH_3)_2(H_2O)_4]SO_4$. Durch Einleiten von NH_3 in eine Suspension von 3 g $MgSO_4$ + $7H_2O$ in 50 ccm absol. A. nach 3 Stdn. Krystallpulver. Ziemlich beständig an der Luft. In W. Hydrolyse unter Abscheidung von $Mg(OH)_2$. Unl. in A. und Ä. — *Triaquotriamminmagnesiumsulfat*, $[Mg(NH_3)_3(H_2O)_3]SO_4$. Durch Einleiten von NH_3 in festes $MgSO_4$ + $7H_2O$ nach ca. 2 Stdn. oder in eine Suspension von 3 g $MgSO_4$ + $7H_2O$ in 50 ccm absol. A. nach $4^1/_2$ Stdn. Farblose, krystallinische Substanz. Verliert an der Luft NH_3, vollständig im Exsiccator über $CaCl_2$ unter B. von Triaquomagnesiumsulfat, $[Mg(H_2O)_3]SO_4$, das in W. unter großer Wärmeentw. l. ist. L. in W. mit Hydrolyse. Unl. in A. und Ä. — *Diaquodiamminmagnesiumsulfat*, $[Mg(NH_3)_2(H_2O)_2]SO_4$. Durch Einleiten von NH_3 in festes $MgSO_4$ + $2H_2O$ nach ca. 3 Stdn. Weißes Pulver. Ziemlich beständig. In W. hydrolytische Abscheidung von $Mg(OH)_2$. Unl. in den gewöhnlichen Lösungsmm. — *Triaquomonopiperidinmagnesiumsulfat*, $[MgPyp(H_2O)_3]SO_4$. Darst.: Man beläßt eine Mischung von 4 g $MgSO_4$ + $7H_2O$ und 3 g Piperidin ca. 13 Stdn. im Exsiccator über festem NaOH, zieht das überschüssige Piperidin mit h. Ä. aus und trocknet 12 Stdn. über P_2O_5. Weiße, schwach grünliche Substanz, die sich wie die vorige Verb. verhält. — *Pentaquomonobenzylaminmagnesiumsulfat*, $[MgBzl(H_2O)_5]SO_4$. Darst.: 3 g $MgSO_4$ + $7H_2O$ werden mit 2 g Benzylamin verrieben; die nach 2—3 Minuten gebildete kompakte Masse wird zerstoßen, nach 12-std. Stehen über P_2O_5 mit h. Ä. extrahiert und nochmals 12 Stdn. über P_2O_5 getrocknet. Weißes Krystallpulver. L. in W. mit Hydrolyse und Abscheidung von $Mg(OH)_2$. Unl. in A., Ä, Chlf, Bzn. Beim Erhitzen über der Flamme bläht es sich unter Wasserabgabe auf. — *Pyridin-*

magnesiumsulfat konnte nicht erhalten werden. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Cluj 1. 267—83. 3/6. [27/4.*] Cluj, Univ. Sep. v. Vf.) Dehn.

J. Gadamer und **Carl John**, *Beiträge zur Kenntnis des Ekgonins.* (Vgl. Arch. der Pharm. **259** 227; C. **1922.** III. 161.) *Anhydroekgoninester, Chlorhydrat,* Nadeln, F. 243—244°. Ester, $C_{11}H_{17}O_2N$, hellgelb gefärbtes Öl, $Kp._{11-14}$ 137—139°, $D.^{11,7}_4$ 1,0721, n_D = 1,49930, Mol.-Refr. 53,48. — *Anhydroekgoninchloroaurat,* $C_9H_{15}O_2N \cdot HAuCl_4$, kleine, nadelförmige Krystalle, F. 192°. — *Ekgoninchloroaurat,* $C_9H_{15}O_3N \cdot HAuCl_4$, F. 202°. — Aus *l-Ekgonin* und konz. H_2SO_4 in der Kälte nadelförmige Krystalle, F. 258—259°; daraus *Goldsalz,* $C_9H_{15}O_6NS \cdot HAuCl_4$, feine Nadeln, F. 110°, wasserfrei 155—157°. — *Verseifung* des *Esters* und Überführung in das *Goldsalz,* Blättchen, F. 72°. — *Chlorsulfonsäure* und *l-Ekgonin,* $C_9H_{15}O_6NS$, strahlenförmige Krystalle, aus k. W., F. 258—260°. — *Goldsalz* daraus, F. 110°, wasserfrei F. 152 bis 153°, $C_9H_{15}O_6NS \cdot HAuCl_4$. Es wurde auch isoliert *Diekgoninätherchloroaurat,* $C_{18}H_{28}O_5N_2 \cdot 2HAuCl_4$, F. 155—156°. — *Anhydroekgonin* und konz. Schwefelsäure, F. 215—217°. Keine Ätherschwefelsäure; *Chloroaurat* daraus F. 192°, des *Anhydroekgoninchloroaurats,* $C_9H_{13}NO_2 \cdot HAuCl_4$. (Arch. der Pharm. **259.** 241—44. 13/5. Marburg, Pharm Inst.) Bachstez.

J. Gadamer und **F. von Bruchhausen**, *Über die Konstitution des Corydalins.* Vf. hat aus *Dehydrocorydalinacetat* und *-chlorid* mit Natronlauge *Oxydehydrocorydalin* in 40—50% Ausbeute der Theorie erhalten und gibt daher dem Corydalin die nebenstehende Formel. — *Dehydrocorydalinacetat,* in braunroten Nadeln erhalten durch Erwärmen von *Corydalin* in Eg. mit einer essigsauren Mercuriacetatlsg. auf 50°. Durch Erwärmen mit 30%ig. Natronlauge und Umkrystallisieren des sich ausscheidenden Prod. zuerst aus A., dann aus Eg. erhalten. — *Oxydehydrocorydalin,* $C_{22}H_{23}NO_5$, vierseitige Täfelchen, F. 228—228,5°. — Im Filtrat von Oxydehydrocorydalin wahrscheinlich, analog der Einw. von Natronlauge auf Berberin, *Dihydrodehydrocorydalin.* Auf *Dehydrocorydalinchlorid* wirkt Natronlauge in gleicher Weise ein. (Arch. der Pharm **259.** 245 bis 249. 13/5. Marburg, Pharm. Inst.) Bachstez.



A. Windaus und **K. Weil**, *Über das Digitonin und seine Abbauprodukte.* Da das von Kiliani (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51.** 1613; C. **1918.** II. 1036) untersuchte Digitonin durch Gitonin und ein anderes Saponin verunreinigt war, unternahm Vf. eine erneute Unters. des reinen Digitonins und seiner Abbauprodd. — *Digitonin,* $C_{55}H_{90}O_{29}$. Die Säurehydrolyse liefert neben Digitogenin Galaktose und Pentose. Die Spaltung verläuft wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$C_{55}H_{90}O_{29} + 5H_2O = C_{26}H_{42}O_5 + 4C_6H_{12}O_6 + C_5H_{10}O_5.$$

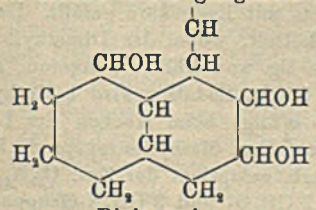
Digitogenin, $C_{26}H_{42}O_5$. Die Unrichtigkeit der früher angegebenen Formel $C_{31}H_{50}O_6$ ergab sich durch Unters. des Triacetylderiv., $C_{26}H_{39}O_5(CH_3CO)_3$. Das zunächst aus A. krystallisierte Prod., F. 178—180°, erwies sich als unrein u. konnte durch Krystallisation aus Ä. + PAe. gereinigt werden. Nädelchen vom F. 190°. Die Reinheit des Prod. wurde im App. von Zerewitinoff (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47.** 2417; C. **1914** II. 1070) festgestellt, in welchem es mit CH_3MgJ kein CH_4 entwickelt, also OH-frei ist. Zur quantitativen Verseifung wurde 1 g des Triacetylderiv. im H_2-Strom mit 100 ccm $^1/_{10}$-n. alkoh. KOH gekocht, der Überschuß an KOH mit $^1/_{10}$-n. HCl zurücktitriert, der A. verdampft und das Digitogenin isoliert. Das Digitogenin ist neutral und enthält 3 OH-Gruppen. Die beiden anderen O Atome sind wahrscheinlich oxydartig gebunden. Lacton-, Methoxyl-, Aldehyd und Ketongruppen sind nicht anwesend. Die Substanz ist im Vakuum unzers. destillierbar.

Das Digitogenin steht in enger Beziehung zum Sarssaeapogenin, $C_{26}H_{41}O_3$, mit einem OH, und zum Gitogenin, $C_{26}H_{42}O_4$, mit 2 OH-Gruppen. — *Digitogensäure*, $C_{26}H_{38}O_7$. Die angegebene elementare Zus. und die Unrichtigkeit der Formel $C_{26}H_{44}O_8$ ergab sich aus der Analyse des Dimethyl- und Diäthylesters, sowie aus dem Umstand, daß bei der Oxydation des Digitonins kein CO_2 abgespalten wird. Der F. der Digitogensäure ist verschieden, je nach der Art des verwendeten Lösungsm., 155° aus A., 180° aus Aceton, 170° aus Bzl. oder Ä., 210° aus Eg. Diese Verschiedenheit ist durch Polymorphie oder Krystallösungsm. bedingt. Die vakuumtrockne, aus wss. A. umkrystallisierte Digitogensäure besitzt wahrscheinlich die Formel $C_{26}H_{38}O_7 + {}^1/_2H_2O$. — *Digitogensäuredimethylester*, $C_{26}H_{36}O_7(CH_3)_2$, aus der Säure mit Diazomethan, F. 146°. Mit CH_3MgJ entwickelt sich kein CH_4. Die früher als *Acetyldigitogensäure* beschriebene Substanz existiert nicht. Beim Kochen mit 50%ig. A. in konz. H_2SO_4 findet keine hydrolytische Spaltung, sondern nur Veresterung statt. Die angeblichen Spaltstücke $C_{21}H_{32}O_6$, $C_8H_{14}O_2$ sind aus der Literatur zu streichen. Die von Kiliani als Derivv. der Digitogensäure beschriebene *Gitonsäure*, *Desoxydigitogensäure* und *Hydrodigitosäure* sind identisch mit *Gitogensäure*, $C_{26}H_{40}O_6$, welche dem Gitonin entstammt, das in dem verwendeten unreinen Digitonin enthalten war. — *Gitonsäuredimethylester*, $C_{28}H_{44}O_6$, F. 144—145°. — *Digitosäure* und *β-Digitogensäure*, $C_{26}H_{38}O_7$, entstehen aus der Digitogensäure beim Erwärmen auf 100° oder beim Kochen in verd. Lauge. Erstere ist isomer mit der Digitogensäure. Der Dimethylester schm. bei 140°. Denselben Ester erhält man aus β-Digitogensäure, welche wahrscheinlich nur eine krystallwasserhaltige Form der Digitosäure darstellt. Auch der Ester der Digitogensäure verwandelt sich beim 1-std. Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in den Ester der Digitosäure. Beim Kochen mit KOH gehen sowohl Digitogensäure-, als Digitosäure- und β-Digitogensäuredimethylester in die Digitosäure über. Digitosäure spaltet beim Erhitzen im H_2-Strom auf 100° ein Mol. Cl_2 ab und liefert dabei ein nicht krystallisiertes neutrales Prod. Vermutlich stehen die Carboxylgruppen in 1,6-Stellung. — *Oxydigitogensäure*, $C_{26}H_{38}O_8$, entsteht bei vorsichtiger Oxydation von Digitogensäure (Digitosäure und β-Digitogensäure) mit $KMnO_4$. Mit Diazomethan entsteht der *Trimethylester*, $C_{29}H_{44}O_8$, aus CH_4O Krystalle vom F. 153°. Die Oxydigitogensäure spaltet beim Erhitzen auf 260° 2 Mol. CO_2 ab. 1 Mol. CO_2 geht zwar beim Kochen mit Eg. bei Ggw. von etwas HCl weg. Die Säure verhält sich wie eine β-Ketosäure oder wie eine substituierte Malonsäure. — Digitsäure, $C_{26}H_{38}O_{10}$. B. bei Oxydation von Digitogensäure, Oxydigitogensäure und Digitosäure mit stark alkal. $KMnO_4$-Lsg. Methylester, $C_{29}H_{44}O_{10}$, F. 137—138°. Entwickelt mit CH_3MgJ ein Mol. CH_4, enthält also eine OH-Gruppe. K-Salz, $[K_2C_{26}H_{36}O_{10}](C_{26}H_{38}O_{10})_2$. — *Anhydrodigitsäure*, $C_{25}H_{36}O_7$. B. aus Digitsäure und Eg. + HCl.

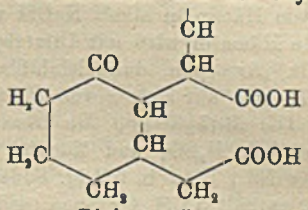
Aus den experimentellen Feststellungen ergeben sich folgende Schlüsse für die Konst. der untersuchten Körper: *Digitogeninsäure*, $C_{26}H_{42}O_5$, ist ein 3-wertiger gesätt. A., dessen 2 übrige O-Atome oxydartig gebunden sind und das wie Cholesterin 4 Ringsysteme enthält. Die bei der Oxydation entstehende *Digitogensäure*, $C_{26}H_{38}O_7$, ist eine 2-basische Ketosäure, welche wahrscheinlich entsteht, indem sich eine sekundäre OH-Gruppe zur Ketogruppe oxydiert, indes 2 andere sekundäre OH-Gruppen zu Carboxylen oxydiert werden. In entsprechender Weise wird der zweiwertige A. Gitogenin, $C_{26}H_{42}O_4$, zur zweibasischen ketofreien *Gitogensäure*, $C_{26}H_{40}O_6$, oxydiert. Beim Übergang der Digitogensäure in die 3-basische Oxydigitogensäure, $C_{26}H_{38}O_8$, wird eine ringförmige Gruppe —CO—CH zu Carboxyl u. Carbonyl oxydiert und ein zweiter Ring aufgespalten. Die beiden Isomeren, Digitogensäure u. Digitosäure, unterscheiden sich nur durch die räumliche Lage des H-Atoms; im Radikal der Oxydigitogensäure findet sich die neue gebildete Ketogruppe oder Carboxylgruppe in β-Stellung zu einer der vorhandenen Carboxylgruppen. Be-

trachtet man sie als substituierte Malonsäure, so müßte die Digitogensäure als β-Ketosäure formuliert werden, wofür kein Anhaltspunkt besteht. Wahrscheinlicher ist daher die Annahme, daß die Oxydigitogensäure eine β-Ketosäure ist, wonach sich der Abbau des Digitogenins nach Formel I. formuliert. Bei der Oxydation

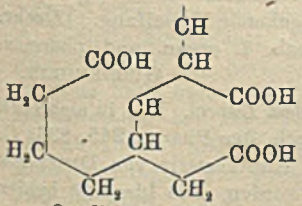
I.



Digitogenin

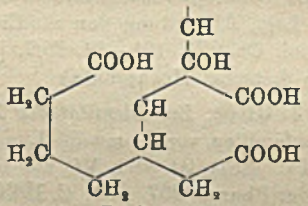


Digitogensäure

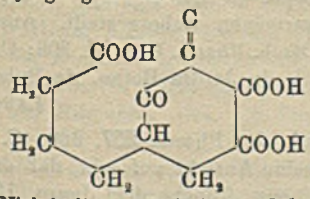


Oxydigitogensäure

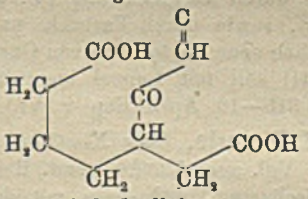
II.



Digitsäure



Nichtisoliertes Zwischenprodukt



Anhydrodigitsäure

zur Digitsäure wird eine tertiäre Hydroxylgruppe gebildet, welche durch Abspaltung von W. und CO_2 in die Anhydrodigitsäure umgewandelt wird (II.). (Ztschr. f. physiol. Ch. **121**. 62—79. 29/7. [3/5.] Göttingen, Allg. chem. Lab. der Univ.) Gu.

William Küster, *Beiträge zur Kenntnis der prosthetischen Gruppe des Blutfarbstoffs. Über das Hämatin.* Als Beweis für die früher (Ztschr. f. physiol. Ch. **110**. 107; C. **1920**. III. 591) bei der Umwandlung des Hämins in Hämatin unter dem Einfluß von Lauge angenommene, unter Anlagerung von W. stattfindende intermediäre Loslösung des Fe vom Pyrrolring wurde Dimethylbromhämin mit methylalkoh. Lauge in Dimethylhämatin verwandelt, in welchem infolge Veresterung der Carboxylgruppen eine sekundäre Abspaltung von W. nicht stattfinden konnte, weshalb das Mol. ein H_2O mehr enthielt. Auch die weitere Vorstellung, wonach sich unter dem Einfluß der alkoh. Lauge auch noch eine Umlagerung einstellen sollte in dem Sinne, daß sich beim Methylester eine Wanderung des Methyls zum N vollziehe, bei dem ein Pyrrolenring zum Pyrrol-, ein anderer Pyrrolkern zum Pyrrolenring wird, hat sich ebenfalls durch einige Beobachtungen erhärten lassen. Nach dem Lösen von Dimethylhämatin in methylalkoh. H_2SO_4 und Fällen mit 66%ig. HBr konnten Prodd. mit 5 CH_3-Gruppen gefällt werden, wovon 2 leichter entfernbar waren. Danach weist das Hämatin 3 Pyrrolenringe mit basischem N auf, an welchen die Anlagerung von CH_3Br stattfindet.

Dimethylbromhämin, $C_{36}H_{40}O_4N_4FeOH \cdot H_2O$. Aus Dimethylbromhämin mit 5%ig. methylalkoh. KOH beim Ansäuern mit Essigsäure fällt Farbstoff aus. Unl. in 5%ig. Sodalsg., l. in h. 3%ig. NaOH, ll. in CH_3OH, Aceton, Methyläthylketon und Chlf., wl. in Ä. Sprödes, schwarz gefärbtes Pulver, sintert bei 143° und schm. bei 151°

zu einer schwarzen, glänzenden M. — *Dimethylhydroxyhämin*, $C_{36}H_{36}O_4N_4FeOH$. B. durch Lösen von Dimethylbromhämin in Pyridin und Eingießen in W., ll. in Chlf., CH_3OH und Aceton. Rotbraun, sintert bei 70° unter Schwarzfärben, beständig gegen h. 5%ig. Sodalsg. — *Dimethylhämatin*, mit W. Volkart. Eine 1%ig. Lsg. von Hämin in alkoh. NaOH wird filtriert u. mit Essigsäure gefällt. Das ausgefällte Hämatin wird mit Dimethylsulfat geschüttelt, wobei das Dimethylhämatin ausfällt. Amorphe. dunkelstahlblaue M., ll. in Eg. und Chlf., in Aceton, A. und CH_3OH erst auf Zusatz von H_2SO_4 l. In h. 5%ig. Sodalsg. wird 1 Methyl verseift. Die *Methylierung des Dimethylhämatins* erfolgt beim Kochen der Lsg. in methylalkoh. H_2SO_4 und Zugabe 66%ig. HBr. Das Methylierungsprod. ist ein brauner Nd., l. in h. 5%ig. Sodalsg. Die Verb. entspricht der Zus. $C_{39}H_{45}O_4N_4 \cdot FeBr_4$, enthält 5 CH_3-Gruppen (wahrscheinlich 2 CH_3O- und 3 CH_3N-Gruppen) und wäre als *Dimethylbromhäminiumtrimethylbromid* zu bezeichnen. Mit 1%ig. NaOH erfolgt Lsg., Abspaltung von sämtlichem Br und weitgehende Verseifung. (Ztschr. f. physiol. Ch. **121**. 121—34. 29/7. [5/5] Stuttgart, Lab. f. organ. und pharmaz. Chemie d. techn. Hochschule.) Guggenheim.

A. J. Ultée, *Zur Identität des Xanthosterins mit dem Lupeol.* Das in mehreren Pflanzenfamilien vorkommende Lupeol von Cohen (Arch. der Pharm. **245**. 236; C. **1907**. IV. 1251) ist vom Vf. als identisch mit dem Xanthosterin von Dieterle (Arch. der Pharm. **257**. 260; C. **1920**. I. 83) gefunden worden. Die Identität beider wurde durch Vergleich der FF. und der Mischproben der Benzoyl- und Acetylderivv., sowie durch Farbrkk. und Drehungsvermögen sichergestellt. Auch das angeblich neue Phytosterin von Oestling (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **24**. 308; C. **1914**. IV. 941) soll mit Lupeol identisch sein. (Bull. du Jardin Botan. de Buitenzorg [3] **4**. 315—16. April. Sep v. Vf.) Langer.

H. Dieterle, *Über Xanthosterin.* (Vgl. Arch. der Pharm. **257**. 260; C. **1920**. I. 83. Vgl. auch Ultée, vorst. Ref.) Vf. hält seine Ansicht aufrecht, daß das von ihm isolierte *Xanthosterin* mit dem von Goodson (Biochemical Journ. **15**. 123; C. **1921**. III. 232) isolierten *Lupeol* nicht identisch ist. Er begründet das damit, daß die FF. beider Körper und ihrer Derivv. recht verschieden sind: *Xanthosterin*, F. 213—214°, *Xanthosterinbenzoat*, F. 264—265°, *Xanthosterinmonobromid*, F. 169 bis 170°; *Lupeol*, F. 216°, *Lupeolbenzoat*, F. 272°, *Lupeolmonobromid*, F. 183°; ferner liegen die Misch FF. unter den für *Xanthosterin* angegebenen. (Arch. der Pharm. **259**. 244—45. 13/5. Marburg, Pharm. Inst.) Bachstez.

William Küster, *Beiträge zur Kenntnis der Gallenfarbstoffe.* XI. Mitteilung. *Über die Aufarbeitung von Rindergallensteinen, die Gewinnung und Reinigung des Bilirubins.* (X. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **99**. 86; C. **1917**. I. 999.) Der durch 3-tägige Extraktion von 150 g Rindergallensteinen erhaltene Ä.-Auszug läßt sich durch Behandeln mit wenig k. Ä. in eine wl., farblose, aus Choleinsäuren, und eine ll. gefärbte, aus Fetten und Cholesterinestern bestehende Fraktion trennen. Aus den mit Ä. erschöpften Gallensteinrückständen werden mit h. W. Salze unl. Fett- und Gallensäuren extrahiert. An 10%ig. Essigsäure werden immer die größten Substanzmengen aus den Gallensteinpulvern abgegeben. Es gelang nicht, das mit sd. A. aus den Gallensteinen extrahierbare Gemenge in definierbare Stoffe zu trennen. Doch liegen Bilirubinderivv. — wahrscheinlich Zwischenprod. zum Bilirubin — vor. *Bilirubin*, $C_{33}H_{36}O_6N_4$. Bei der ersten Extraktion mit Chlf. wird ein Cl- und S-haltiges Rohprod. erhalten. Nach erneuter Behandlung des restierenden Gallensteinpulvers mit 10%ig. Essigsäure, Ä. u. A. erhält man ein rotbraunes Bilirubin. Das orangerote Bilirubin ist in Chlf. 1 : 612,2, das rotbraune 1 : 329,4 l. Ersteres reinigt man über das NH_4-Salz, das zuerst umkrystallisiert und in Bilirubin zurückverwandelt wird. Man kann auch direkt aus dem mit Ä. und Essigsäure vor-

behandelten Gallensteinpulver mit methylalkoh. NH_4-Bilirubin extrahieren und mit Ä. fällen. Einmal wurde bei der Chlf.-Extraktion ein makrokrystallines Bilirubin erhalten; kupferfarbene, glänzende Blättchen, u. Mk. Geschiebe von Prismen und oktaedrischen Formen, l. in Chlf. 1 : 2950, nach dem Verdunsten des Lösungsm. mikrokrystallin, gelb gefärbt, kein F., Bräunung bei 215°. Auch das daraus hergestellte NH_4-Salz verhielt sich abweichend. Zur Best. der Basizität des Bilirubins wurde ca. 1 g Bilirubin mit etwas weniger als der berechneten Menge $^1/_{10}$-n. NaOH und W. übergossen und 2 Tage bei 0° in H_2-Atmosphäre stehen gelassen. Die Best. der in Lsg. gegangenen Menge deutet auf eine 2-basische Säure. Ein dargestelltes Li-Salz zeigte dagegen einen Metallgehalt, der nur $^3/_4$ der Menge entsprach, die für ein neutrales Salz berechnet ist. — *Choleprasin.* Bei Präparaten, die aus vorbehandelten Gallensteinen in h. Eg. am Rückflußkühler extrahiert worden waren, wird das mit dem Choleprasin verbundene Bilirubin verwendet und in A. l. Stoffe übergeführt. Extrahiert man das Choleprasin durch wiederholtes Übergießen mit 96%ig. Essigsäure, so werden die Präparate weniger angegriffen. In ersterem Falle haften dem Choleprasin Bilirubinderivv. nicht an, welche die B. von Hämatinsäure bei der Oxydation veranlassen. (Vgl. Reihling, Ztschr. f. physiol. Ch. 94. 163; C. 1915. II. 1190.) Der bei der Extraktion mit h. Eg. hinterbliebene Rückstand liefert nur wenig Bilirubin. Bei der Aufarbeitung der Gallensteine muß also die Einw. des sd. Eg. vermieden werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 121. 80—93. 29/7. [5/5.] Stuttgart, Lab. f. organ. u. pharmaz. Chemie d. techn. Hochschule.) Gu.

William Küster, *Beiträge zur Kenntnis der Gallenfarbstoffe.* XII. Mitteilung. *Über die Einwirkung von Diazomethan auf Bilirubin und Biliverdin, die Oxydation des Bilirubins in alkalischer Lösung und die Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig auf Bilirubin.* (XI. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 121. 80; vorst. Ref.) Bilirubin geht bei der Einw. von Diazomethan in Ä. mit roter Farbe größtenteils in Lsg. Die mit Soda gewaschene äth. Lsg. liefert 2 Fraktionen, ein dunkelrotes Prod. und ein hellrotes, beide in Methylalkohol und Chlf. l., in Ä. wl. Mit verd. NaOH erfolgt in der Hitze allmählich Lsg. Wahrscheinlich ist neben der Dimethylierung Anlagerung von Diazomethan erfolgt. Beim Erhitzen auf 90° erfolgte Gewichtsabnahme unter N-Entw. Bei der Einw. von Diazomethan auf NH_4-Bilirubin scheint kein NH_3 abgespalten zu werden. Da trotzdem Dimethylierung erreicht wird, findet sich das NH_3 an einer Carboxylgruppe. *Biliverdin*, $C_{33}H_{36}O_8N_4$. Lsgg. von Bilirubinnatrium werden 20 Tage im Eisschrank der Luftoxydation überlassen, extrahiert, mit $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 angesäuert, die Ndd. ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 3,2 g Biliverdin aus 4,6 g Bilirubin; unl. in Ä. u. Chlf., l. in Methyl-, Äthyl- und Amyl-A., grünschwarz glänzendes Prod. Mit h. salzsaurem CH_4O erfolgte B. des Dimethylesters, $C_{35}H_{40}O_8N_4$, schwarzes, glänzendes, sprödes Prod. mit dunkelgrüner Farbe, ll. in A. und Aceton. Auch bei der Einw. des Diazomethans entsteht der Dimethylester, kein Anlagerungsprod.

Aus den gemeinsam mit Herrmann ausgeführten Verss. geht hervor, daß bei der alkal.-oxydativen Spaltung das Bilirubin neben Hämatinsäure, eine nicht oder schwerflüchtige, in Ä. l. — Methyloxyäthylmaleinsäure (?) — liefert, welche ein ll. Ba-Salz, $C_7H_8O_5Ba$, und ein Ag-Salz, $C_7H_8O_5Ag_2$, gibt. Bei der Einw. von HBr Eg. auf Bilirubin, die unter gewissen Vorsichtsmaßregeln stattfinden muß, erfolgt zunächst Anlagerung von 3 Mol. HBr und dann bei der Einw. von W. Ersatz zweier Br-Atome durch OH. Bei der Einw. von CH_3OH werden 2 Mol. HBr abgespalten, ohne daß Ersatz durch Methoxyl erfolgt (Unterschied von Hämin und Hämatoporphyrin). In einem Vers. schien es nicht ausgeschlossen, daß immer vor der Anlagerung von HBr eine solche von 3 Mol. H_2O und eine Abspaltung von C_4H_4 stattfand. Der entstehende *Körper*, $C_{29}H_{39}O_9N_4Br$, steht jedoch in anderer Beziehung zum Bilirubin und liefert bei der Oxydation mit CrO_3 Hämatinsäure

und Methyläthylmalonsäureimid. (Ztschr. f. physiol. Ch. 121. 94—109. 29/7. [5/5.] Stuttgart. Lab. f. org. u. pharmaz. Chemie d. techn. Hochschule.) Guggenheim.

William Küster und Walter Herrmann, *Beiträge zur Kenntnis der Gallenfarbstoffe.* XIII. Mitt. *Über die Hexachlorrubilinsäure.* (XII. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 121. 94; vorst. Ref.) Zum Unterschied von Mesoporphyrin, das Cl ohne Zers. anlagert (vgl. H. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2461; C. 1913. II. 1227), wird das Bilirubin durch Cl zerlegt unter Abspaltung eines zweikernigen Pyrrolderiv., der zweibasischen *Rubilinsäure* bezw. ihres Hexachlorderiv., $C_{18}H_{20}O_6N_2Cl_6$. Da bei dieser Oxydation keine Hämatinsäure entsteht, wird angenommen, daß die neue Säure die beiden Pyrrolkerne des Bilirubins enthält, welche Carboxyle tragen, während die „basischen" Kerne der Zerstörung anheimfallen. Da nun unter dem Einfluß von HJ die Bilirubinsäure, $C_{17}H_{24}O_3N_2$, aus dem Bilirubin herausgeschält wird (vgl. H. Fischer, Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 256; C. 1914. I. 1435), die bekanntlich einen „basischen" und einen carboxyltragenden Pyrrolkern enthält, so gewinnt die Vorstellung an Wahrscheinlichkeit, daß im Bilirubin ein vierkerniges Pyrrolderiv. vorliegt, das an einem Methin 2 Pyrrolkerne und einen zweikernigen Pyrrolkomplex trägt (vgl. Küster, Ztschr. f. physiol. Ch. 99. 96; C. 1917. I. 999), und daß die oxydative Spaltung in anderer Richtung wie die reduktive verläuft, jedesmal aber ein zweikerniges Pyrrolderiv. entsteht. — *Hexachlorrubilinsäure*, $C_{18}H_{20}O_6N_2Cl_6$. 1 g Orangebilirubin wird in 40 ccm Eg. verrieben, mit 45 ccm HCl (D. 1,19) und 1 ccm Perhydrol-Merck versetzt, wobei unter Grün-, Blau-, Violett-, Rotfärbung Erwärmung u. Lsg. erfolgt. Nach ca. 15 Min. wird filtriert, mit 1 ccm Perhydrol versetzt und nach 1 Stde. in 200 ccm W. gegossen. Ein Teil der Hexachlorrubilinsäure scheidet sich dann als flockiger Nd. ab, ein anderer Teil bleibt in der wss. Lsg. und wird nach dem Abdunsten des W. mit Ä. aufgenommen. Aus der getrockneten äth. Lsg. erhält man eine schaumige M. Das pulverisierte Prod. löst sich in absol. Ä. nur zu 90%, vollständig in Ä. u. A.; Zers. bei 75—80°. Man kann auch den Nd. in sd. Eg. lösen, worauf man nach dem Abdunsten ein mikrokrystallines Prod. erhält, welches sich bei 135° dunkler färbt und bei 159 bis 160° schm. Ll. in Ä., Aceton, Chlf. und Eg., in Ä. zu 90% l., in W., PAe. und Lg. unl. Die Lsg. in W. und Aceton reagiert schwach sauer und enthält keine Cl-Ionen, unl. in $NaHCO_3$, langsam l. in Na_2CO_3, ll. in verd. NaOH-Lsg. Keine Färbung mit HCHO + H_2SO_4, Diazobenzolsulfosäure und p-Dimethylaminobenzaldehyd. Fichtenspanrk., nur beim Erhitzen mit Zn Staub positiv. Bei der Titration mit NaOH werden bei Zimmertemp. ein Cl-Atom, bei Wasserbadtemp. 5 abgespalten. Mit salzsaurem CH_3OH entsteht bei Zimmertemp. ein Mono-, beim Erhitzen ein Dimethylester. Monomethylester, $C_{19}H_{22}O_6N_2Cl_6$, körniges, citronengelbes Pulver aus Bzl. und PAe. Zers. bei ca. 80°. — Dimethylester, $C_{20}H_{25}O_7N_2Cl_6$. Citronengelbes Pulver, Löslichkeit wie bei der Säure, Aufschäumen bei ca. 80°. — *Pentachloroxyrubilinsäure*, $C_{18}H_{21}O_7N_2Cl_5$. Die alkal.-wss. Lsg. der Hexachlorrubilinsäure wird mit H_2SO_4 angesäuert und der entstandene Nd. aus alkoholhaltigem Ä. umgelöst. Gelbes amorphes Pulver, zers. sich bei 80° unter Aufblähen. Bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf Hexachlorrubilinsäure erfolgt Abspaltung von W., wahrscheinlich unter B. von $C_{13}H_{18}O_5N_2Cl_6$. Eine NH_3-Verb., $C_{18}H_{25}O_6N_3Cl_6$, entsteht beim Einleiten von NH_3 in die äth. Lsg. Pulver, unl. in W., Chlf., Bzl., Ä., PAe., l. in A. u. Aceton. Bei der Oxydation mit PbO_2 in schwefelsaurer Lsg. entsteht Bernsteinsäure. Andere charakteristische Oxydations- und Reduktionsprodd. konnten nicht isoliert werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 121. 110—20. 29/7. [5/5.] Stuttgart, Lab. f. organ. und pharmaz. Chemie der techn. Hochschule.) Guggenheim.

Karl Freudenberg und Erich Vollbrecht, *Der Gerbstoff der einheimischen Eichen.* (*10. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen.*) (9. vgl.

Freudenberg, Böhme und Purrmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1734; C. 1922. III. 921.) Derselbe Gerbstoff wie in der Edelkastanie findet sich in Eichenblättern, aber in besser erhaltenem Zustande. Der durch Abkochen der frischen Blätter von Quercus pedunculata über das Bleisalz isolierte, durch Vakuumextraktion mit Essigester von freier Ellagsäure und Quercetinglucosiden befreite Gerbstoff läßt sich durch fraktionierte Vakuumextraktion mit Essigsäuremethylester oder Fällung mit Bleiacetat nicht in verschiedene Bestandteile zerlegen Von seinen Kondensationsprodd. durch Fällung aus A. mit Ä. befreit, beträgt seine Ausbeute 75% des Blattgerbstoffs. Rotgelbes, amorphes Prod., ll. in W., A., Aceton. Dreht 35° nach links. Titrimetrisches Äquivalentgewicht 400. Enthält 23—25% gebundene *Ellagsäure* und 5% gebundene *Glucose*; der Rest ist amorphe „*Quercussäure*". Durch w., sehr verd. Mineralsäure wird Glucose eher als Ellagsäure abgespalten. Bei fortgesetzter saurer Hydrolyse wird aus der Verb. von Ellagsäure mit Quercussäure, die sich in der inaktiven Hydrolysenmasse findet, Ellagsäure völlig abgespalten. Verd. Alkalien lösen in der Kälte alle Ellagsäure los. Aus der hinterbleibenden, opt.-akt. Verb. der Glucose mit der durch das Alkali tiefgreifend veränderten Quercussäure setzen verd. Säuren Glucose in Freiheit. Quercussäure wird auch bei saurer Hydrolyse größtenteils zerstört. Tannase baut langsam völlig ab, wobei die gerbstoffartige Quercussäure (C 50,2, H 3,6%) als amorphes, opt.-inakt., weder durch Säuren, noch durch Alkalien zerlegbares Prod. erhalten wird. Titrationsäquivalent 400. Nach den Ergebnissen der Hydrolyse ist Eichengerbstoff ein Glucosid der Quercussäure, die ihrerseits mit Ellagsäure zu einem Depsid verestert ist. Aus den Titrationsäquivalenten folgt, daß Quercussäure 2-basisch und über ein Carboxyl mit der 2-basischen Ellagsäure verbunden ist. Ob das Depsid zur Hälfte frei, zur Hälfte als Glucosid vorliegt, oder ob die Glucose stöchiometrisch an dem Molekül teilnimmt, bleibt ungeklärt. Der die *Tannase* erzeugende Aspergillus niger wächst unter bestimmten Bedingungen auf der Lsg. und vollzieht den Abbau, ohne die Quercussäure zu verändern. Als ergiebiges Ausgangsmaterial für den Gerbstoff ergaben sich neuerdings die Knoppern von Quercus pedunculata. Die Kalischmelze der Quercussäure lieferte keine greifbaren Spaltstücke, jedenfalls kein *Phloroglucin*. Der Eichengerbstoff ist kein Phloroglucingerbstoff und zeigt unverändert keine Neigung zur B. von Gerbstoffrot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2420—23. 16/9. [10/7.] Freiburg i. Br.) Richter.

Karl Freudenberg und **Wilhelm Szilasi**, *Zur Kenntnis des chinesischen Tannins. (11. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen.)* (10. vgl. Freudenberg und Vollbrecht, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2420; vorst. Ref.) Zwecks Aufklärung der Beobachtungen Iljins (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 985; C. 1914. I. 1662) über die Zerlegung des Tannins in zwei verschieden drehende Bestandteile stellten die Vff. aus Zackengallen durch Extraktion mit h. W., Einengen im Vakuum und Erschöpfen der mit Soda neutralisierten Auszüge mit Essigester Tannin selbst her und konnten daran die Angaben Iljins bestätigen. Jedoch zeigten beide Bestandteile in organischen Lösungsmm. die gleiche, von der Konz. nahezu unabhängige spezifische Drehung, und ein in W. niedrig drehendes Präparat zeigte nach dem Umlösen aus Essigester in W. wesentlich höhere Drehung. Wie sich ergab, beruht das optische Verh. der wss. kolloidalen Lsg. auf einer geringfügigen, in Essigester wl. aschehaltigen Beimengung, deren Abtrennung durch Extraktion der Gallen bei Zimmertemp. und Umlösen des so gewonnenen, bei 100° im Vakuum entwässerten Tannins aus Essigester gelang. Ein so gereinigtes, in Essigester klar l. Präparat zeigte in 1,5%ig. wss. Lsg. die spezifische Drehung +138°. Die Vff. halten das Tannin im wesentlichen für einheitlich. Die Drehung der kolloidalen Lsg. in W. hängt von der Teilchenzahl ab. Diese wird herabgesetzt durch B. von Adsorptionsverbb. mit der erwähnten Beimengung, die mit

sinkender Konz. wieder zerfallen und durch Fällungsmittel zuerst niedergerissen werden. Damit ist eine Erklärung für das Steigen der spezifischen Drehung mit der Verdünnung und die Beobachtungen von ILJIN gegeben. Auf die Schwierigkeit der Darst. eines dem natürlichen völlig gleichen synthetischen Tannins wird hingewiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2813—16. 16/9. [5/8.] Freiburg i. Br., Chem. Inst. d. Univ.) RICHTER.

N. O. Engfeldt, *Die Wirkung der Dakinschen Hypochloritlösung auf gewisse organische Substanzen.* Nach einer einleitenden Besprechung der Arbeiten, welche sich mit der Einw. von Hypochloritlsgg. auf Amine, Aminosäuren, Eiweißstoffe u. mit der Zers. der Chloramine beschäftigen, beschreibt Vf. einige Verss., in welchen er das Verh. der Kohlenhydrate, der Fette, der Eiweißkörper u. deren Hydrolyseprodd., NH_3 und einiger Aldehyde gegenüber einer NaOCl-Lsg. bei Zimmer- und Körpertemp. studierte. Gewöhnlich wurde eine Lsg. verwendet, welche 0,5% NaOCl, 0,5% Na_2CO_3 und 0,45% $NaHCO_3$ enthielt. Zur Herst. verwendet man eine filtrierte Chlorkalklsg. (vgl. Svensk Farm. Tidskrift **1921**. Nr. 24—30) mit konstantem $Ca(OH)_2$-Gehalt, welcher gestattet, die zur Umsetzung nötigen Mengen Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ genau zu berechnen. Das gewählte Verhältnis CO_3'' zu HCO_3' ergibt die für bestmögliche Haltbarkeit u. geringste Reizwrkg. optimale [$\dot{H}$]. Nach 10-monatiger Aufbewahrung verliert die Lsg. nur 10% ihrer Wirksamkeit. Zugabe von 1 g *Glucose* zu 100 ccm der Hypochloritlsg. bewirkt eine sehr rasche Abnahme des NaOCl-Gehaltes. Der Verbrauch beträgt bei 37° nach 1 Stde. ca. 60%, bei Zimmertemp. nach 3 Stdn. 31,1%, nach 24 Stdn. 88,5%. Unter den Reaktionsprodd. findet sich Oxalsäure. Ähnlich, wenn auch weniger groß, war die Zers. durch *Maltose* und *Dextrin*. Bei *Speiseöl* betrug der NaOCl-Verbrauch bei Zimmertemp. 9,9% nach 3 Stdn. 15,6% nach 24 Stdn., bei 37° 9,9% nach 3 Stdn., 14,7% nach 24 Stdn., bei *Na-Seife* nach 3 Stdn. 1,6%, nach 24 Stdn. 4,9% bei Zimmertemp., bezw. 2,4% und 6,5% bei 37°, *Glycerin* verbrauchte bei Zimmertemp. in 3 Stdn. 1,6%, in 24 Stdn. 6,5%, bezw. 9 u. 45,1% bei 37°. Die B. von Oxalsäure u. reduzierenden Stoffen konnte dabei nicht festgestellt werden. Bei den Verss. mit *Aminosäuren* reagierte $^1/_{150}$ Mol. mit 100 ccm $^1/_{150}$-n. NaOCl-Lsg. *Glykokoll* reagierte dabei am trägsten. Nach 30 Min. zeigte sich bei 37° ein Verbrauch von 41%. Dabei entsteht N_2, CO_2, HCHO. *Alanin*, *Asparagin* und *Phenylalanin* reagieren wesentlich rascher. Ersteres verbrauchte schon nach 1 Min. bei 37° 37,9% des zugesetzten NaOCl, Asparagin 63,5%, Phenylalanin 69,7%. Bei Alanin beträgt der Verbrauch an NaOCl 4,6 Mol. Unter den Oxydationsprodd. konnte Acetaldehyd nachgewiesen werden. 10 ccm *Blutserum* verbrauchten bei 37° in 1 Min. 70 ccm NaOCl = 64,2%. Es entwickelt sich dabei ein charakteristischer Geruch, der auf die B. von Phenyl- und Oxyphenylacetaldehyd zurückgeführt wird. Die desinfizierende Wrkg. der DAKINschen Lsg. beruht wahrscheinlich auf der raschen Zers. der Proteinsubstanzen. 1 g *Hippursäure* verbrauchte von 284 ccm $^1/_{10}$-n. NaOCl-Lsg. nach 48 Stdn. 216 ccm = 76% unter B. von $C_6H_5CO_2H$ und HCHO. Der bei der Rk. gebildete HCHO kann bei Zusatz von NH_3 mit Chlf. als Hexamethylentetramin extrahiert werden.

Bei der Hypochloritbehandlung zerfällt das *Eiweiß* in dyalisierbare Substanzen von relativ niedrigem Mol.-Gew. Ferner erfolgt Desamidierung unter Abspaltung von NH_3 und Entw. von N_2. Bei genügendem Überschuß an NaOCl erreicht die Desamidierung bei 37° schon nach 15 Min. 56,3% und nach 24 Stdn. 85%. Die gleichzeitig gebildete CO_2 beträgt 15,3% des Gesamt-C, nach 48 Stdn. 21,8%. Die Biuretrk. verschwindet schon nach 3 Stdn. vollständig. Zur vollständigen Zers. erfordern 2 Mol. NH_4Cl 3 Mol. NaOCl. Bei Einw. äquimolekularer Mengen beschränkt sich der NaOCl-Verbrauch auf 8—10% des theoretischen Wertes. Auch größerer Überschuß von NH_3 bewirkt keine Steigerung der Geschwindigkeit des NaOCl-Verbrauches. Die bei der Proteinzers. gebildeten Aldehyde reagieren mit über-

schüssigem NaOCl in verschiedenem Maße. HCHO und C_6H_5CHO reagieren sehr träge, dagegen CH_3CHO, Zimt- und Salicylaldehyd sehr schnell. 1 Mol. C_6H_5CHO verbraucht 1 Mol. NaOCl, HCHO 2, $CH_3 \cdot CHO$ 2,9, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ 10, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHO$ 2,8 Mol. NaOCl. (Ztschr. f. physiol. Ch. **121**. 18—61. 29/7. [29/4.] Stockholm, Physiol.-chem. Inst. der Tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

E. Biochemie.

W. Mestrezat, Pierre Girard und **V. Morax**, *Experimentelle Untersuchungen über die Zellendurchlässigkeit. Durchlässigkeit der Cornea des lebenden Auges.* In Verss. mit $Ca(NO_3)_2 \cdot 4aq$ und $MgSO_4 \cdot 7aq$ wird gezeigt, daß durch die Hornhaut in den Humor aqueus weniger Kationen als Anionen übertreten. Ansäuern des Außenmediums steigert die Durchlässigkeit der Cornea für diese Ionen, ohne aber das Dissoziationsverhältnis zu ändern. (C. r. soc. de biologie **87**. 144—47. 17/6.* Paris, Inst. PASTEUR; Ophthalmol. Lab. von LARIBOISIÈRE.) SPIEGEL.

H. Wohlers, *Veränderungen der Lipoidgebilde der lebenden Leberzelle unter dem Einflusse der ätherischen Lösungen.* Serum mit 10% Ä. läßt aus den überlebenden Leberzellen die Lipoidgebilde vollständig verschwinden, indessen nur aus denjenigen Zellen, die direkt mit der Fl. in Berührung stehen, deren Eindringungsfähigkeit sehr gering ist. (C. r. soc. de biologie **87**. 637—39. 22/7.* Genf, Lab. f. Anatomie.) SPIEGEL.

Louis Lapicque, *Über den Mechanismus des Stoffaustausches zwischen Zelle und umgebender Flüssigkeit.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **86**. 726; C. **1922**. III. 382.) Für Algen ist Δ = 2,5° gegenüber 2,05° für Meerwasser. Im Winter ist der Salzgehalt der Algen weit höher als der des Meeres. An der Zelle selbst macht sich dieser gesteigerte Salzgehalt durch Turgeszenzerscheinungen bemerkbar. Erhöht man durch Zusatz von Salz oder Zucker den Wert für Δ im Meerwasser, so verschwindet die Turgeszenz. Die Zelle kann aber ihren erhöhten osmotischen Druck wieder herstellen. Auch Süßwasseralgen haben gegenüber ihrem Milieu einen höheren osmotischen Druck. Die wichtige Folgerung aus vorliegenden Beobachtungen ist die, daß der Stoffaustausch der Zellen nicht lediglich unter dem Gesetz der Osmose steht, sondern zum Teil auf einer physiologischen Funktion beruht, auf einem vitalen Energieverbrauch. Das Protoplasmabläschen der Zelle ist nicht eine inerte Membran, sondern eine in steter Bewegung befindliche Fl. Das Protoplasma verhält sich in allen seinen Teilen wie ein Schwamm, der sich in seinem Milieu vollsaugt und seinen Inhalt auspreßt, wobei die hierzu nötige Energie durch die respiratorische Verbrennung geliefert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **174**. 1490—92. 6/6. [29/5.*]) LEWIN.

I. Pflanzenchemie.

A. J. Ultée, *Stearinsäure im Milchsaft von Ficus fulva Reinw.* Im Anschluß an frühere Arbeiten (Chem. Weekblad **9**. 773; C. **1912**. IV. 1469; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 784; C. **1921**. I. 996) untersuchte Vf. die Milch von Ficus fulva: der mit A. koagulierte Saft wurde mit A. völlig extrahiert, 7,7% des Ausgangsmaterials blieben ungelöst. Dieser Rückstand gab bei Extraktion mit Bzl. 1,1% *Kautschuk*, auf Ausgangsmaterial berechnet. Aus dem alkoh. Extrakt fiel beim Abkühlen der größte Teil des gel. *Wachses*, F. 52—58°, aus. Aus 12 g Ausgangsmaterial wurden 8,35 g Wachs erhalten. Dieses wurde mit alkoh. KOH verseift und aus dem Verseifungsrückstand ein nicht näher definiertes *Phytosterin* vom F. 199—203° nebst dem K-Salz der Stearinsäure isoliert. Das Wachs ist nicht mit dem von Ficus elastica identisch. (Bull du Jardin Botan. de Buitenzorg [3] **5**. 105—6. Juni. Sep. v. Vf.) LANGER.

J. Dekker, *Brasilianische Ölsaaten.* Auf Grund neuerer und älterer Literatur-

angaben wird eine Beschreibung der Ölgewächse Brasiliens und ihrer Samen nebst den Kennzahlen der *Öle* gegeben. So werden besprochen: *Couepia grandiflora Benth*, *Lecythis Ollaria L.*, andere *Lecythisarten*, *Erisma Calcaratum Link.*, *Fevillea*, *Omphalea megacarpa Hemsl.*, andere *Omphaleaarten*, *Caryocar butyrosum Willd.* und deren Abarten, *Platonia insignis Mart.*, *Carapaarten*, *Ucuhuba*, und andere Fette von *Myristicaarten*, verschiedene *Palmfette*. (Pharm. Weekblad 59. 749—62. 22/7. 777—87. 29/7. 842—55. 12/8. 870—76. 19/8. 883—904. 26/8. [Mai] Nijmegen.) GROSZFELD.

Efisio Mameli, *Über die Extraktion der wirksamen Bestandteile aus Digitalisblättern.* 50 g lufttrockne und gepulverte Blätter werden im SOXHLETschen App. mit 500 g absol. A. 20 Stdn. extrahiert, die Lsg. abgegossen und erneut 15—20 Stdn. mit der gleichen Menge A. extrahiert. Extraktionsrückstände mit W. anfeuchten und 20—25 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. stehen lassen. Absaugen, wss. Lsg. bei 30° im Vakuum einengen auf 50 ccm, mit dem ebenfalls bei 30° im Vakuum eingeengten alkoh. Extrakte mischen und auf 100 ccm bringen. Grünliche Fl. ausfällen mit Bleiessig (D. 1,24), einige Stdn. stehen lassen. Filtrat mit H_2S entbleien, PbS mit 100 ccm 60%ig. A. auswaschen und vereinigte Fll. bei 30° im Vakuum zur Trockne verdampfen. Rückstand zweimal unter Umschütteln mit 100 ccm Chlf. ausziehen (*A*). In Lsg. geht der größte Teil von *Digitoxin* und *Gitalin*. Ausschütteln mit 100 ccm W., wodurch Gitalin gel. wird, welches durch Abdampfen gewonnen wird. In Chlf. unl. Rückstand (*B*) mit 100 ccm W. aufnehmen und mit 50 ccm Chlf. ausschütteln. Chlf.-Lsg. mit gitalinfreiem Chlf. *A* vereinigen, trocknen mit wasserfreiem Na_2SO_4, abdest., Rückstand trocknen und wägen, *Digitoxin*. Wss. Ausschüttelung (*C*) enthält Digitoxin, Digitalin und Digitalein. Abdampfen, Rückstand mit 50 ccm absol. A. und zweimal mit 10 ccm W. ausziehen. In Lsg. geht Rohdigitalein, welches durch Abdampfen gewonnen wird. Will man genauer arbeiten, so sättigt man *C* mit NaCl, schüttelt mit 50 ccm Aceton aus, welches *Digitalin* löst, wss. Lsg. bei 30° im Vakuum abdampfen und mit 50 ccm absol. A. ausziehn (*D*), mit gleichem Vol. Ä. behandeln; es fällt *Digitonin*. Gel. bleibt *Digitalein*, welches durch Abdampfen gewonnen wird. Zur Reinigung des aus *C* gewonnenen Digitoxins kann man in Chlf. lösen und entweder mit PAe. oder einer Mischung von 1 Ä. + 7 PAe. fällen. Umkrystallisieren aus A. + W. (2 : 1). (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 4. 355—58. Aug. 1922. [Juni 1921.*] GRIMME.

Friedrich Springer, *Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie.* III. *Über Campanula rotundifolia L.* (II. vgl. NOWAK u. ZELLNER, Monatshefte f. Chemie 42. 293; C. 1922. III. 730.) Unters. der Stengel und Blätter der in Redl-Zipf (Oberösterreich) im Juli und August gesammelten Pflanze. Quantitatives Verh. vgl. die Tabelle. Mit PAe. aus dem alkoh. Auszug dunkelgrüne, breiige M. von hohem Chlorophyllgehalt extrahierbar. Rohfett; SZ. 78,7 bezw. 77,6; VZ. 130,9 bezw. 130,6; Jodzahl 88; Unverseifbares 48,27%. Nach der Verseifung mit PAe. aus der Lauge gelbrote, fadenziehende M. hauptsächlich harzartiger Verbb. Mit konz. HNO_3 gelbliche Verb. Mit Ä. aus der Lauge braungrünes, sprödes Harz mit den typischen Rkk. Die Pflanze enthält einen im wesentlichen aus harzigen Stoffen bestehenden Milchsaft. Aus der wss. Seifenlsg. mit H_2SO_4 freie Fettsäuren, blaugrüne, nach rotviolett fluoreszierende Mutterlauge. Darin H_3PO_4 (Lecithin). In den freien Säuren neben Fett- auch Harzsäuren, mit h. A. abgetrennt. Fettsäuregemisch F. 60—70°. — In Ä. l. Anteil des alkoh. Auszuges: grüne, bröcklige M. Bei Einw. von Zinkstaub u. HCl in sd. A. kleine runde Körnchen, Zus. $C_{22}H_{40}O_2$, F. 214—215°, stark elektrisch beim Reiben; zeigte die LIEBERMANNsche Cholestolrk., bei der HESSE-SALKOWSKI-Rk. nur braunrote Färbung. Unl. in W., wss. Laugen u. Säuren, swl. in PAe., ll. in Trichloräthylen, Xylol, h. Amylalkohol, A., CH_3OH,

Aceton, Phenol, Ä., k. Chlf. Alkalihydroxyd vermehrt, Mineralsäuren vermindern die Löslichkeit. [α] = +36,33° (in Ä.), +39,12° (in A.), Mol.-Gew. in schm. Phenol 341. Entfärbt Bromwasser. Mit $KMnO_4$ Prod. mit starker LIEBERMANNscher Phytosterinrk., F. über 232° (Zers.). Es wird geschlossen, daß die Verb. nicht fettartiger, sondern cyclischer Natur ist und den harzartigen Verbb. nahesteht. Es wird auf die Ähnlichkeit mit dem Polyporol (ZELLNER, Monatshefte f. Ch. 34. 322; C. 1913 I. 1611) hingewiesen. In den Mutterlaugen fand sich ein chemisch ähnlicher, aber gut krystallisierender Stoff. — Im alkoh. Extrakt reichlich Gerbstoffe, mit basischem Pb-Acetat gefällt. Nd. mit H_2S zers. Rkk. der Lsg. vgl. im Original. Im Filtrat der Pb-Fällung Invertzucker, überwiegend Lävulose. Im wss. Auszug reichlich kolloide Kohlehydrate, größtenteils mit basischem Pb-Acetat fällbar. Im Filtrat wenig Inulin. Eiweißartige Verbb. sehr wenig, Stärke nur in Spuren, Membranstoffe beträchtlich. In der Asche neben wenig Cl, SO_3, PO_4, SiO_2, besonders Ca, Mn, Mg, Fe, K.

In PAe. l. (Fett, Chlorophyll, Phytosterin, Lecithine, Harzsäuren	6,09 %
In Ä. l. (Harze)	2,01 „
In A. l. (Zucker, Gerbstoffe etc.)	17,39 „
Gerbstoffe	6,35 „
Zucker	2,10 „
In W. l. (Mineralstoffe, Kohlehydrate, in A. l. Verbb.)	24,87 „
Durch A. fällbare Kohlehydrate	2,62 „
Freie Säuren	1,19 „
L. Stickstoff	0,66 „
Extraktasche	3,46 „
Unl.: Pentosane	12,89 „
„ Rohfaser	35,50 „
„ Gesamt-N	2,80 „
„ Gesamtasche	4,428 „
Rest Hemicellulosen	Differenz auf 100.

Die Zus. stimmt ziemlich genau mit der anderer krautiger Pflanzen überein. Infolge des Milchsaftgehaltes sind die Zahlen für Harze und harzähnliche Verbb. höher als durchschnittlich. (Monatshefte f. Chemie 43. 13—21. 30/5. 1922. [14/7. 1921.].) BENARY.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Harvey C. Brill und **Robert E. Brown**, *Die Wirksamkeit von Philippinen-Papain.* Das Eiweißspaltungsvermögen der Präparate von Papain wurde nach der von PRATT (Phillipine Journ. of Science 10. 1; C. 1915. II. 414) angegebenen Methode untersucht mit dem Unterschied, daß als Substrat nicht kondensierte Milch, sondern Trockenmilch in 10%ig. Lsg. angewandt wurde. — Bereits bei 0° wird innerhalb 17 Stdn. ein beträchtlicher Teil des Fermentes in wss. Lsg. durch Autolyse zerstört. Lufttrockene Proben von Papain, die unter Luftabschluß aufbewahrt worden waren, hatten nach 7 Jahren ihre ganze Wirksamkeit eingebüßt. — *NaCl* hat in verd. Lsg. einen schwach aktivierenden Einfluß auf das Enzym, der aber bei konz. Lsgg. in eine Hemmung umschlägt. *Na_2CO_3*, *$NaHCO_3$*, *$CaCl_2$*, *$MgSO_4$* und *Borsäure* sind wirkungslos, *KCl* und *Na-Citrat* verstärkten deutlich die Wirksamkeit des Papains, während *Essigsäure* und *Milchsäure* eine starke Hemmung hervorriefen. (Philippine Journ. of Science 20. 185—91. Febr. Oxford [Ohio], Miami Univ.) OHLE.

Gladys M. Redfern, *Über die Ionenabsorption durch Wurzeln lebender Pflanzen. I. Die Absorption der Ionen von Calciumchlorid durch Erbse und Mais.* Aus $^1/_{10}$- und auch noch aus $^1/_{100}$-n. $CaCl_2$-Lsg. wird Ca durch die Wurzeln der genannten

Pflanzen im Überschuß absorbiert. Die [H'] in der Nährlsg. nimmt dabei nicht merklich zu, da K und Mg aus den Wurzeln in die Außenflüssigkeit abgegeben werden. Periodizität (PANTANELLI) läßt sich dabei nicht feststellen. Aus sehr verd. $CaCl_2$-Lsgg. ($^1/_{1000}$-n.) läßt sich kein Unterschied in der Aufnahme von Ca" und Cl' nachweisen. (Ann. of botany **36**. 167—74; Ber. ges. Physiol. **14**. 217. Ref. BRUNSWIK.) SPIEGEL.

Luigi Manzoni, *Eine bakterielle Ursache der Kümmerkrankheit von Wiesenklee.* Vf. konnte als Erreger der Kümmerkrankheit von Klee eine Bakterie isolieren, deren Reinkultur und Best. bis jetzt noch nicht gelungen ist. (Staz. sperim. agrar. ital. **55**. 136—44. [April] Conegliano, Weinbauschule.) GRIMME.

Ralph R. Mellon, *Spontanagglutination von Bakterien in Beziehung zur antagonistischen Wirkung gewisser Kationen.* Die Spontanagglutination von fünf aus Einzellkulturen hervorgegangenen Stämmen von Diphtheroiden wird als eine Funktion der Entwicklungsphase betrachtet. Die bacilläre, bei 37° wachsende Phase wird sofort und vollständig von jeder geprüften Lsg. agglutiniert. Die Kokkenphase (bei 20°) blieb in NaCl- und anderen Salzlsgg. stabil. Umkehrung der Wachstumstempp. führt zu Umwandlung in Morphologie und Agglutinabilität Manchen Salzlsgg. gegenüber verhalten sich auch agglutinable Bakterien stabil. Das beruht auf einem wechselseitigen Antagonismus der Na-, K- und Ca-Ionen. (Proc of the soc. f. exp. biol. and med. **19**. 247. Rochester [N. Y.], Highland Hosp.) SELIGMANN.**

Oskar Bail, *Elementarbakteriophagen des Shigabacillus.* (Vgl. BAIL u. WATANABE, Wien. klin. Wchschr. **35**. 362; C. **1922**. I. 1301.) Als Elementarbakteriophage des Shigabacillus wäre jeder rein und ständig weiterzüchtbare Bakteriophage anzusehen, der durch kein Mittel weiter zerlegbar ist und ausschließlich oder doch besonders kennzeichnend sich nur mit wachsenden Shigabacillen fortführen läßt. Wenn die Anschauung richtig ist, daß jeder Bakteriophage einem Bacillus selbst entstammt, so käme als weiteres Merkmal eines Elementarbakteriophagen seine Abstammung von dem betreffenden Bacillus in Betracht. — Der Teilbakteriophage „Lauda groß" konnte in 2 Formen zerlegt werden, von denen die eine dem großen, die andere dem mittleren Teilbakteriophagen von „Krato" entsprach. Die gleichen Teilbakteriophagen wurden aus 3 weiteren Stuhlfiltraten gewonnen und werden als Elementarbakteriophagen betrachtet. Der eine (große Löcher auf der Shigaplatte, Shiga wächst in wirksamer Brüheverdünnung in Flöckchen) wird als „g", der andere (große Löcher, Wachstum in Brühe verzögert, dann gleichmäßige Trübung) als „γ" bezeichnet. Die in Brühe mit dem γ-Bakteriophagen wachsenden Shigabacillen sind γ-fest, die Flöckchen mit dem g-Bakteriophagen aber nicht g-fest, sondern unterliegen in verschiedenem Grade der Auflösung durch ihn. g und γ wirkten gar nicht auf Staphylo- und Streptokokken, Milzbrand, Schweineseuche, Proteus, Cholera (je 1 Stamm); g vermochte in abgeschwächter Weise auch auf Flexner- und Singerbacillen auf der Agarplatte zu wirken, γ auf Flexner und Coli „Cord", beide aber vermochten nur mit Shiga sich zu vermehren. Festgewordene Shigastämme lassen jedenfalls nur eine geringere Vermehrung des entsprechenden Elementarbakteriophagen zu.

Unter den kleinen Teilbakteriophagen finden sich im Stuhle häufig solche, die auf Shiga nur übergreifen, andere gehören wohl zu Shiga, haben aber größere Wirkungs- und Vermehrungsbreite als die großen. Diese Verhältnisse werden an einer Anzahl von Beispielen geschildert. — Schließlich werden die Ansichten des Vfs. und D'HERELLEs im Lichte der neueren Feststellungen erörtert und jene dahin erweitert, daß es Teile der Chromatinsubstanz des Ursprungsbacillus sein dürften, die die verschiedenen Bakteriophagen bilden, und daß ihre Wrkg. in erster Linie in einer Veränderung der Nachkommenschaft besteht. (Wien. klin. Wchschr. **35**. 722—24. 31/8. 743—46. 21/9. 765—68. 28/9. Prag, Hygien. Inst. d. Dtsch. Univ.) SP.

J. Mendel, *Beitrag zum Studium der experimentellen Streptokokkeninfektion.* Streptokokkenstämme, die in der mittleren Dosis von 0,1 ccm stets tödliche Septikämie bei der Maus erzeugen, sind ziemlich selten, von manchen töten selbst 0,25 bis 0,5 ccm der 24-stg. Kultur in Ascitesbouillon die Tiere nicht, während andere in dieser Dosis, wohl je nach der individuellen Empfindlichkeit der Tiere, eine in 2—3 Tagen tötende Septikämie mit mehr oder weniger reichlichem Streptokokkenbefund in Blut und Organen oder Tod nach 5—20 oder mehr Tagen mit erheblicher Abmagerung ohne Streptokokkenbefund herbeiführen. Dies gilt für subcutane und intraperitoneale Injektion. Bei direkter Injektion in das Gehirn haben sich dagegen mit einer einzigen Ausnahme alle bisher geprüften Stämme wirksam gezeigt, und es fanden sich dann, auch wenn der Tod erst nach mehreren Wochen eingetreten war, die Keime in Reinkultur nicht nur im Gehirn, sondern auch im Blut und in den inneren Organen. (C. r. soc. de biologie 87. 131—32. 17/6.* Paris, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

Rudolf Hasenöhrl und **Julius Zellner**, *Zur Chemie der höheren Pilze.* XV. Mitteilung *Chemische Beziehungen zwischen höheren Pilzen und ihrem Substrat.* II. (XIV. Mitt. vgl. ZELLNER, Monatshefte f. Chemie 41. 443; C. 1921. III. 669.) Die Unters. erstreckte sich zunächst auf die Übertragbarbeit der früher bei den heterotrophen Phanerogamen festgestellten Regelmäßigkeiten auf den Chemismus der Pilze mit dem Ergebnis, daß diese in ausgeprägter Weise auch für die höheren Pilze gelten. 1. Der W.-Gehalt der fleischigen Pilze ist sehr hoch, 90% und mehr, bei holzigen und ledrigen ca. 50—70%, über den der Kleinformen ist nichts bekannt, der der Mutterkornarten (Claviceps) mit ca. 5% steht vereinzelt da. In der Regel ist der W.-Gehalt der Pilze höher, als der ihres Substrats (vgl. Tabelle I). Eine Ausnahme bildet *Polyporus igniarius*, der ähnlich dem Hausschwamm zur B. von W. aus dem angegriffenen Holz befähigt zu sein scheint, indem er Cellulose und andere Membranstoffe veratmet.

2. Die Zus. der Mineralstoffe bei holzigen und ledrigen Pilzformen ist wesentlich anders u. weniger einheitlich, wie bei den fleischigen (vgl. ZELLNER, Monatshefte f. Chemie 29. 46; C. 1908. I. 1471 u. Tabelle II). K tritt zurück, CaO tritt hervor, P_2O_5 zeigt mittlere Werte. Bisweilen zeigt sich eine bemerkenswerte Anhäufung von nicht allgemein verbreiteten Mineralstoffen, z. B. $CaSO_4$, bei Trametes

Tabelle I.

Pilz	W.-Gehalt	Substrat	W.-Gehalt	Wetter, Jahreszeit
Daetalea quercina	52,13	modernder Eichenstrunk	31,30	trocken, Juli
Polyporus hirsutus	78,55	abgestorbener, noch aufrechter Stamm von Alnus incana	60,93	heiter, August. Standort feucht
Pholiota mutabilis	92,99	modernder Buchenstrunk	68,44	trübe, Juli
Hypholoma fasciculare	90,22	angegriffene, aber noch feste Fichtenwurzel	38,66	trocken, Juli
Russula alutacea	90,23	Fichtenwaldboden	48,87	trübe, trocken, August
Polyporus ignarius	55,55	Angegriffenes Holz aus dem Innern eines noch lebenden Eichenbaumes	70,01	trocken, Juli
	49,98		81,25	trocken, Februar

Tabelle II.

	Polystictus microloma (Lévièr) gesammelt von E. SIKORA auf Baumstrünken unbekannter Art in Madagaskar. Best. v. BRESADOLA	Polyporus fomentarius L. auf Buchen, Pilsko in den polnischen Beskiden	Polyporus borealis Aussee, Steiermark	Auricularia mesenterica Fr. Aussee, Steiermark
Gesamtasche in W.-freiem Material	1,29%	3,55%	11,25%	3,13%
K_2O	23,12	25,22	56,59	20,23
Na_2O	12 29	0,40	Spuren	Spuren
MgO	8,33	7,72	4,61	8,04
CaO	12,32	28,06	1,65	29,88
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	3,35	1,21	1,34	11,51
Mn_3O_4	0,55	0,68	0 31	Spuren
Cl	10,55	0,36	0,57	0,28
SO_3	4,69	20,87	2,30	2,45
P_2O_5	18,65	2,62	23,93	7,24
SiO_2	6,83	2,35	1,09	15.26
CO_2	1,76	11,31	4,38	4,49
C	—	—	3,87	0,81
Der dem Cl entsprechende O	2,38	0,08	0,13	0,07

Tabelle III.

	Polyporus ignarius Fr.		Lebendes, vom Pilz angegriffenes Holz einer noch lebenden Eiche		Gesundes Eichenholz eines in unmittelbarer Nähe stehenden Baumes	
W. im frischen Material	55.55		70.01		39,38	
	in der Trockensubstanz	c	in der Trockensubstanz	c	in der Trockensubstanz	c
In W. l. Verbb.	4,85	3,88	3.34	1.43	8,01	12,32
L. Mineralstoffe	0,98	0,78	0,40	0,17	0.69	1,06
Reduzierender Zucker	Spuren	—	0,00	—	0 38	0,59
L. Stickstoff	0,12	0,09	0,08	0,03.	0,07	0,11
Gesamtsäuren als KOH	0,45	0,36	0,10	0,04	0,26	0,40
Gerbstoffe	0,00	—	0,00	—	4,10	6,31

suaveolus, Polyporus ignarius u. fomentarius; Polyporus borealis zeigt in der Zus. der Asche Übereinstimmung mit den fleischigen Pilzen. Auffallend ist der hohe NaCl-Gehalt von Polystictus microloma. Im allgemeinen sind die Pilze reich an Mineralstoffen, so daß das Verhältnis Extraktasche zu Gesamtasche ein hohes ist. Bei den Analysen wurden nur die Fruchtkörper in Betracht gezogen, bei den Mycelien scheinen die Verhältnisse anders zu sein.

3. Hinsichtlich des Gehalts an organischen Verbb. wurde kein neues Material gesammelt. — 4. Zwecks Klärung der osmotischen Verhältnisse erfolgte die Best. der W.-Gehalte und Prozentsätze der osmotisch wirksamen Verbb., daraus wurde die ursprüngliche Konz. (c) berechnet (vgl. die Tabellen III—VI). Nach einem zweiten Verf. wurde das Material mit h. W. erschöpft, der Auszug auf ein be-

Tabelle IV.

	Polyporus hirsutus Fr.		Alnus incana, Stamm noch aufrecht, aber tot	
W. im frischen Material . . .	78.55		60,93	
	in der Trockensubstanz	c	in der Trockensubstanz	c
In W. l. Stoffe	20,31	5,54	7,21	4,62
L. Mineralstoffe	3,00	0,82	0,63	0,40
Reduzierender Zucker	1,08	0,29	0,00	—
L. Stickstoff	0,12	0,03	0,16	0,10
Gesamtsäuren als KOH	0,62	0,17	0,09	0,06
Gerbstoffe	—	—	—	—

Tabelle V.

	Russula alutacea A. S.		Fichtenwaldhumus, auf dem Russula alutacea wuchs	
W. im frischen Material . . .	90,23		48,87	
	in der Trockensubstanz	c	in der Trockensubstanz	c
In W. l. Stoffe	37,63	4,06	3,50	3,66
L. Mineralstoffe	6,92	0,75	0,25	0,26
Reduzierender Zucker	Spuren	—	0,00	—
L. Stickstoff	1,54	0,16	0,09	0,09
Gesamtsäuren als KOH	3,22	0,35	0,06	0,06
Mannit	8,21	0,88	0,00	—
Gerbstoffe	—	—	—	—

Tabelle VI.

	Hypholoma fasciculare Huds.		Befallene, aber noch intakt erscheinende Wurzel eines Fichtenstrunks	
W. im frischen Material. . . .	90,22		38,66	
	in der Trockensubstanz	c	in der Trockensubstanz	c
In W. l. Stoffe	42,02	4,55	7,11	11,28
L. Mineralstoffe	6,87	0,74	0,05	0.08
Reduzierender Zucker	Spuren	—	0,00	—
L. Stickstoff	1.88	0,20	0,05	0,08
Gesamtsäuren als KOH	3,64	0,39	0,28	0,45
Mannit	1,60	0,17	0,00	—
Gerbstoffe	0,00	—	0,00	—

stimmtes Vol. gebracht, in einem aliquoten Teil der Gehalt an gel. Verbb. bestimmt, eine größere gemessene Menge der Fl. eingedampft und durch W.-Zusatz auf die Konz. gebracht, die sich aus dem ursprünglichen W.-Gehalt u. der Extraktmenge berechnet und die gleich der des natürlichen Pilzsaftes sein soll. In der Fl. wurde die Gefrierpunktserniedrigung gegenüber reinem W. ermittelt (vgl. die Tabelle im Original). Nach beiden Verff. ergibt sich, daß in der weitaus größeren Zahl der Fälle die Konzz. der osmotisch wirksamen Verbb. bei den Pilzen größer als bei ihren Substraten ist. Endlich wurden von einer Reihe fleischiger Pilze Gefrierpunktserniedrigungen direkt im Preßsaft ermittelt und gleichzeitig im Saft die

Konzz. der gesamten festen Verbb. und der Mineralstoffe bestimmt. Die beiden letztgenannten Verff. ergaben auffallenderweise wesentlich abweichende Erniedrigungswerte für den Gefrierpunkt, die möglicherweise auf Quellungserscheinungen zurückzuführen sind. — 5. Bezüglich der N-Verbb. wurden keine neuen Verss. angestellt.

Tabelle VII.

		Eichenholz gesund	Eichenholz befallen, gelblichweiß, stark brüchig u. leicht	Polyporus ignarius
Gewicht von 1 cm Holz	in % der Trockensubstanz	0,740	0.191	—
In W. l. Stoffe		8.01	3,34	4,85
L. Mineralstoffe		0,69	0,40	0,98
Reduzierender Zucker		0,38	0,00	Spuren
L. Stickstoff		0,07	0,08	0,12
Gesamtsäuren als KOH		0,26	0,10	0,45
Gerbstoffe		4,10	0,00	0,00
Rohfaser		62,26	60,49	—
Asche		1,14	1,21	3,69
K_2O	in % der Gesamtasche	23,45	als K_2O 23,02	29,35
Na_2O		2,44		0,96
MgO		7,15	2,64	7,13
CaO		32,71	31,00	19,50
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$		0,30	4,12	3,47
Mn_2O_3		0,86	1,68	2,85
Cl		0,15	0,76	0,02
SO_3		2,93	Spuren	13,51
P_2O_5		1,31	6,94	1,53
SiO_2		1,77	7,31	3,03
CO_2		—	22,53	17,89
C		0,45	—	0,76

Die Unters. über den Chemismus der Vorgänge, die sich bei der Stoffentnahme aus den organisierten Substraten abspielen, erstreckte sich nur auf die holzbewohnenden Pilze. Verss. zum Nachweis von Tannasen im Mycel der Armillaria mellea verliefen ergebnislos, ebenso solche zum Nachweis celluloselösender und ligninspaltender Fermente. Auffallend sind die außerordentlich großen Gewichtsverluste, die unter Umständen das Holz befallener Bäume erleidet. Ein solcher Fall wurde quantitativ untersucht (vgl. Tabelle VII, die Zahlen beziehen sich auf vollkommen trocknes Material) Bei der Best. fällt auf, daß das Holz nahezu $^3/_4$ seines ursprünglichen Gewichtes verloren hat; trotzdem zeigt der Rückstand keine hervorragende Verschiedenheit in der chemischen Zus. des Holzes. Das beweist, daß der Angriff auf verschiedenen Wegen erfolgen und alle vorhandenen Stoffe ziemlich gleichmäßig treffen muß. Die chemische Analyse stimmt mit dem mkr. Bilde (nach G. Klein, vgl. im Original) überein. Das zers. Holz ist aller Inhaltsstoffe beraubt, die Stärke in den Markstrahlzellen und im Holzparenchym, sowie die Gerbstoffballen in den Markstrahlen sind völlig verschwunden und die Verdickungsm. der Zellwände größtenteils gel., sodaß nur die Mittellamelle übrig bleibt. Die von Polek an Merulius lacrimans u. dem von ihm befallenen Holz von Pinus silvestris gefundenen Werte (Goeppert-Polek, Der Hausschwamm, seine Entw. und Bekämpfung) werden entsprechend umgerechnet wiedergegeben. Die Verhältnisse liegen bei diesem fleischigen Pilz anders, wie bei dem holzigen in Tabelle VII. (Monatshefte f. Chemie 43. 21—41. 30/5. 1922. [15/12. 1921.].) Benary.

G. Boyer, *Über Kulturversuche von Holzpilzen auf sterilisierten Medien. Erfolg von Kulturen von Pholiota squarrosa Müll.* Im Gegensatze zu vielen anderen

holzbewohnenden Pilzen vermag sich die genannte Art auf sterilen Nährböden gut zu entwickeln. Dies bestätigt die Anschauung, die Vf. früher (Thèse de Bordeaux, 1918) über den Zusammenhang dieser Eigenschaft mit der symbiontischen bezw. saprophytischen Lebensweise der höheren Pilze geäußert hat. (C. r. soc. de biologie **87**. 186—88. 17/6. [13/6.*] Bordeaux.) SPIEGEL.

Söncke Knudsen, *Über Hefe und Schimmel in gezuckerter kondensierter Milch.* Diejenigen Pilzarten, die der Vf. in amerikanischer u. in dänischer gezuckerter Kondensmilch gefunden hat, werden aufgezählt und charakterisiert. (D. Kong. Vet.-og Landsbehejskole Aarskrift **1922**. 282—95. Kopenhagen, Veterinär- und Landwirtschaftshochschule.) GÜNTHER.

4. Tierphysiologie.

Marion Bell und **Lafayette B. Mendel**, *Die Verteilung von Vitamin B im Weizenkorn.* (Vgl. OSBORNE und MENDEL, Journ. of the Amer. med. assoc. **78**. 1121; C. **1922**. III. 932.) Bei Handelsprodd. aus Weizen zeigte sich der Gehalt an Vitamin B in Fütterungsverss. um so höher, je kleiereicher sie sind. In der Tat ist im Keimling der Gehalt mehrfach höher als im Endosperm, doch beträgt bei dem geringen Umfange des Keimlings das in ihm enthaltene Vitamin nicht mehr als $^1/_6$ des gesamten Gehaltes im ganzen Korn, so daß bei Querteilung des Kornes die keimhaltige Hälfte auch nicht merklich anders wirkt als die keimfreie. (Amer. Journ. Physiol. **62**. 145—61. September. [30/6.] New Haven [Conn.], Yale Univ.) SPIEGEL.

Hermann Strauss, *Über die Wirkung der Aufnahme großer Wassermengen auf den Organismus.* Vf. wiederholte die Trinkverss. von REGNIER (vgl. Ztschr. f exper. Path. u. Ther. **18**. 139; C. **1916**. II. 666) und VEIL (vgl. Biochem. Ztschr. **91**. 267. 317; C. **1919**. I. 192. 194), wobei er sich möglichst genau an die Angaben VEILs hielt. Bei länger dauernder Flüssigkeitsüberschwemmung zeigten sich die Nieren des Gesunden der großen Wasserbelastung völlig gewachsen. Nach Aufhören des erhöhten Wasserangebots sinkt die Harnmenge, und der Urin wird wieder konz. Dabei wurde gelegentlich die renale Wasserausscheidung vorübergehend vermehrt gefunden. Ferner findet eine vermehrte NaCl-Ausscheidung statt, gelegentlich die auch von VEIL hervorgehobene Erhöhung des osmotischen Blutdrucks. Im Gegensatz zu VEIL beobachtete Vf. eine Verdünnung des Blutes und eine beträchtliche, die Trinkperiode überdauernde Anämie. Es fehlten die Erscheinungen der Wasserverarmung des Körpers, die einen Vergleich mit der Polydipsie des Diabetes insipidus erlaubten. (Klin. Wchschr. **1**. 1302—5. 24/6. Halle, Med. Klinik.) FRANK.

Richard Prigge, *Die Wirkung der intravenösen Zufuhr großer NaCl-Mengen bei Pneumonie und beim Gesunden. (Zugleich ein Beitrag zur Frage der NaCl-Retention bei Pneumonie.)* Nach Injektion von 20—38 g NaCl in hypertonischer Lsg. verschwindet jenes sehr rasch aus dem Blute, wobei es im Gewebe zurückgehalten werden muß, da es im Harn zunächst nicht erscheint. Beim Gesunden wird die zugeführte Menge meist im Verlauf von 2 Tagen allmählich wieder ausgeschieden, beim Pneumoniekranken zu beträchtlichem Teile erst am 3. oder 4. Tage. Die Zunahme des „hydrämischen Index" ist stets viel größer, als der Zunahme des Gesamtblutgewichtes entspricht; eine solche ist aber immerhin deutlich und weist auf osmotische Vorgänge zwischen Blut und Gewebe hin. Das Gewicht der Blutkörperchen nimmt nach der Injektion immer ab unter Zunahme ihrer D. — Unter den klinischen Symptomen ist die mächtige und langsam absinkende Blutdrucksteigerung von Interesse, die bei Infusion isotonischer NaCl-Lsg. selbst nach höheren absol. NaCl-Mengen nicht entfernt so auftritt. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. **139**. 1—32. Frankfurt a. M., Bürgerhosp.; Ber. ges. Physiol. **14**. 235—36. Ref. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

N. Messerli, *Über den Einfluß der einer einseitigen Kost zugesetzten adsorbierenden Stoffe auf die Entwicklung des Avitaminosezustandes.* Aufschwemmungen von Bolus oder Blutkohle wirkten nicht günstig, sondern sogar deutlich ungünstig. Dies spricht gegen die Ansicht, daß die bei einseitiger Ernährung auftretenden Krankheitserscheinungen auf Wrkg. von (im Stoffwechsel oder durch bakterielle Zers. gebildeten) Giften zurückzuführen wären. (Arch. internat. de physiol. **19**. 103—14. Zürich, Physiol. Inst; Ber. ges. Physiol. **14**. 220—21. Ref. Wieland.) Spiegel.

J. Carles, H. Blanc und **Fr. Leuret**, *Ausscheidung der Medikamente durch die Darmschleimhaut.* Verss. mit KJ, KBr, Fe-Citrat, Atropin, Eserin, Methylenblau beweisen Ausscheidung der intramuskulär zugeführten Stoffe durch den Darm, wobei Dünndarm und Dickdarm selbständig und für gewisse Stoffe elektiv, der Dickdarm meist stärker beteiligt zu sein scheinen. (C. r. soc. de biologie **87**. 181 bis 183. 17/6. [2/5.*] Bordeaux, Lab. de thérap. de la Fac. de méd.) Spiegel.

J. Carles, F. Leuret und **H. Blanc**, *Das Schicksal der in den Organismus injizierten Medikamente, ihre Ausscheidung, ihr Verbleiben an der Injektionsstelle* (Vgl. vorst. Ref.) Die Prüfung des Harnes und verschiedener Organe nach den vorher erwähnten Injektionen zeigte schnelle Assimilation der intramuskulär verabreichten Medikamente, da schon nach kurzer Zeit nur noch geringe Spuren an der Injektionsstelle gefunden wurden. Außer der Darmschleimhaut scheint auch die Bauchspeicheldrüse als Ausscheidungsweg wesentlich in Betracht zu kommen. (C. r. soc. de biologie **87**. 184—85. 17/6. [2/5.*] Bordeaux, Lab. de thérap. de la Fac. de méd.) Spiegel.

Karl Jakob Huber, *Über die Ausscheidung subcutan einverleibter Alkaloide durch die Magenschleimhaut und die Speicheldrüsen.* Auf Grund von Literaturangaben und eigenen Verss. ergibt sich, daß die Art und Menge der Ausscheidung von Alkaloiden in den Magen nach parenteraler Zufuhr bei den einzelnen Tierarten verschieden ist. Die Ausscheidung von *Morphin* erfolgt in den Magen bis zu 50, bei Hunden und Kaninchen auch in den Harn bis zu 39%, von *Cocain* bei Katzen in den Magen, bei Kaninchen in den Harn (5%). *Coffein* geht durch die Magenschleimhaut und die Nieren (25%), *Theobromin* in den Harn (33%). *Chinin* wird im Magen, Kot und Harn ausgeschieden. *Chinidin* geht in den Harn über. *Strychnin* wird beim Hund durch die Magenschleimhaut, die Speicheldrüsen, die Nieren und die Schweißdrüsen eliminiert. *Brucin* und *Antipyrin* werden im Magen wiedergefunden. *Atropin* findet sich bei der Katze im Harn nur in sehr geringen Mengen, beim Kaninchen zu 15%, beim Hund zu 33,4% des injizierten Alkaloids. Beim Frosch kommt eine Ausscheidung angeblich überhaupt kaum in Betracht, sein entgiftendes Organ ist die Leber. Beim Kaninchen wird der größte Teil des Atropins durch das Blut zerstört. Atropin und *Physostigmin* konnten beim Hund nach subcutaner Verabreichung nicht im Speichel oder im Magen in großen Dosen nachgewiesen werden. *Papaverin* und *Veratrin* werden im Magen ausgeschieden. Vf. schließt, daß für die Entgiftung in den meisten Fällen nicht die Ausscheidung, sondern die Zerstörung der Gifte maßgebend in Betracht kommt. Die Ausscheidung, welche nur eine sekundäre Rolle spielt, erfolgt meist durch die Nieren und den Darm, dagegen in geringem Maße durch den Magen und die Speicheldrüsen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **94**. 327—51. 11/8. Würzburg, Pharmakol. Inst. der Univ.) Guggenheim.

F. Dévé und **A. Billiard**, *Hydatischer Sand und Radiotherapie.* Echinokokkenlarven im Sande erwiesen sich gegen die bisher benutzten X-Strahlen durchaus widerstandsfähig. (C. r. soc. de biologie **87**. 127—28. 17/6.* Rouen, Clin. chirurg. de l'Hôtel-Dieu.) Spiegel.

Otto Girndt, *Die Schwefelwasserstoffwirkung an Fröschen unter besonderer Berücksichtigung der dabei je nach der Froschart auftretenden verschiedenartigen*

Krampfformen. Rana temporaria und esculenta verhielten sich gegenüber H_2S verschieden. Bei letzteren gelang es, durch kleine Dosen eine Steigerung der Reflexerregbarkeit nachzuweisen, die sich aber nicht zum Tetanus steigerte. An Temporarien zeigten sich schon nach Injektion von 0,03—0,04 mg H_2S pro g, welche in Form von Na_2S, H_2S oder NaHS in die Lymphsäcke injiziert wurden, die ersten spezifischen Allgemeinwrkgg. in Form krampfhafter Steifigkeit der Bewegungen bei allgemein erhöhter Erregbarkeit, aber ohne daß sich Andeutungen wirklich gesteigerter Reflexerregbarkeit geltend machen. Bei 0,047—0,055 mg kommt es zu einem eigenartigen, Tage und Wochen anhaltenden Dauerkrampf, der sich von einem gewöhnlichen Tetanus durch das Fehlen der Reflexerregbarkeit unterscheidet. Die Krämpfe besitzen Ähnlichkeit mit den Pikrotoxin- und Carbolsäurekrämpfen, welche durch ihren medullaren Ursprung charakterisiert sind, und verschwinden wie diese nach Abtrennung der Medulla. Bei 0,06—0,07 mg pro g Frosch treten nur noch Lähmungserscheinungen hervor. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **94.** 277—313. 11/8. Tübingen, Pharmakol. Inst.) Guggenheim.

H. Elias und **St. Weiss**, *Die Wirkung des Phosphorsäureions auf den Blut- und Harnzucker des Menschen.* Über das Verh. bei n. Menschen und bei alimentärer Hyperglykämie ist bereits früher (Berl. klin. Wchschr. **58.** 959; C. **1921.** III. 965) berichtet. Wie bei dieser wird auch bei Diabetikern durch Phosphatinjektionen meist der Gehalt an Zucker in Blut und Harn herabgesetzt, durch rasch hintereinander folgende Injektionen scheint die Wrkg., besonders bzgl. des Harnzuckers, gesteigert zu werden, auf diesen ist sie auch anhaltender. Beeinflussung der Acetonausscheidung war nicht erkennbar. Sekundäres Phosphat war ca. 3-mal wirksamer als primäres, kleinste wirksame Dosis von jenem etwa 30 ccm $^1/_2$-n. Lsg. Als Ursachen der Wrkg. lassen sich vorherige Hypophosphorämie, Vermehrung der Blutflüssigkeit, Steigerung der oxydativen Zuckerzerstörung, sowie Überführung des Zuckers in gebundene Form ausschließen. Eine befriedigende Erklärung fehlt noch. (Wien. Arch. f. inn. Med. **4.** 29—58. Wien, I. med. Univ.-Klin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **14.** 240—41. Ref. Schmitz.) Spiegel.

S. Loewe, *Resorptionsbedingungen der Kieselsäure. Betrachtungen zur neueren Kieselsäureliteratur.* Kurze Erörterung der chemischen und physikalisch-chemischen Verhältnisse der Kieselsäuren, Besprechung und Kritik der vorliegenden Angaben über ihre Resorbierbarkeit. Soweit aus ihnen Folgerungen gezogen werden können, läßt sich sagen, daß der Auswahl des darzureichenden Präparates hier vielleicht noch mehr als bei anderen wirksamen Prinzipien besondere Sorgfalt gewidmet werden muß. Eine günstige Prognose kann besonders den echten molekularen Lsgg. der Kieselsäure und den feindispersen Kieselsäuresolen gestellt werden. Für letztere scheint besonders die Darst. aus Kieselsäureestern geeignet, über die noch eingehendere Unterss. erforderlich sind. (Klin. Wchschr. **1.** 278—81. 4/2. Dorpat, Pharmakol. Inst.) Spiegel.

Karl Hilz, *Vergleichende experimentelle Untersuchungen über die Einwirkung von p-Oxyphenyläthylamin (Tyramin) und Suprarenin auf den überlebenden Darm und Uterus verschiedener Säugetiere.* Adrenalin wirkt auf den überlebenden Darm verschiedener Tierarten (Meerschweinchen, Katzen, Hunde, Kaninchen) erschlaffend. Vorbehandlung mit Tyramin ist ohne Einfluß. Tyramin wirkt am Meerschweinchen- und Hundedarm in Konz. 1 : 20000 erregend, am Kaninchendarm ist die Wrkg. wechselnd, bald hemmend, bald erregend. Am Katzendarm verursacht schon eine Konz. von 1 : 400000 Erschlaffung. An den Uteri der verschiedenen Tierarten bewirkt Tyramin motorische und tonische Erregung. Der gravide Meerschweinchenuterus wird durch Adrenalin gehemmt und erschlafft, der gravide Kaninchenuterus stark erregt, am nichtgraviden Kaninchenuterus tritt erst Erregung, dann Erschlaffung ein, am virginellen Katzenuterus Erschlaffung, am Hundeuterus bald

Erschlaffung und bald Erregung. Vorbehandlung mit Tyramin war auch hier ohne Einfluß. Das wechselnde Verh. wird auf die verschiedenen Innervationsverhältnisse (fördernde, hemmende, sympathische und autonome Nerven) der glattmuskulären Organe zurückgeführt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **94**. 129—48. 11/8. München, Pharmakol. Inst. der tierärztl. Fakultät d. Univ.) GUGGENHEIM.

Paul Martin, *Die Wirkung von Emetinhydrochlorid auf den Uterus.* Zufällige Beobachtung einer Abortivwrkg. führte zu systematischer Unters. Am überlebenden Tieruterus verminderte das Mittel die Amplitude, vermehrte die Frequenz der Kontraktionen und verminderte außer im nichtgraviden Zustand den Tonus. Beigabe von Chinin hat keine Veränderung in der Wrkg. zur Folge. Am lebenden Tier (Ratte und Hund) konnte nur eine Tonussteigerung festgestellt werden. Bei Ratten konnte selbst durch nahezu tödliche Dosen kein Abort ausgelöst werden, nur in einem Falle starb das Tier u. es fand sich bei der Sektion Abortus. (Amer. Journ. of obstetr. and gynecol. **3**. 241—49. New Haven, Yale Univ.; Ber. ges. Physiol. **14**. 288. Ref. BINZ.) SPIEGEL.

Otto Riesser und **S. M. Neuschloß**, *Physiologische und kolloidchemische Untersuchungen über den Mechanismus der durch Gifte bewirkten Kontraktur quergestreifter Muskeln. V. Die Wirkung spezifischer Muskelgifte auf leblose Kolloide.* (IV. vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **93**. 179; C. **1922**. III. 739.) Der Quellungszustand von Gelatine wurde bei wechselnder $[H^{\cdot}]$ — P_H = 8,4, 7,8, 7,0, 6,1, 5,5 und 4,9 —, welche durch geeignete Pufferlsgg. herbeigeführt wurde, der Einw. verschiedener Muskelgifte — Veratrin, Strophantin, Digitalin, Chinin, Coffein, Nicotin, Atropin und Novocain — in Konzz. von 1 : 1000 = 1 : 128000 unterworfen. Die untersuchten Muskelgifte beinflussen die Viscosität von Gelatinelsgg. auf charakteristische Weise, welche bei Giften mit verschiedenen biologischen Wrkgg. außerordentlich verschieden, für solche mit ähnlichen biologischen Wrkgg. ähnlich ist. Aus der sowohl quellenden, wie entquellenden Wrkg. des Veratrins auf das Gelatinesol, läßt sich die charakteristische Wrkg. des Giftes auf die Muskelfibrille ableiten. Gifte, die keine Beziehungen zur kontraktilen Substanz aufweisen, lassen auch die Viscosität der Gelatinelsg. unbeeinflußt. Zwischen Veratrin einerseits und Novocain und Atropin andererseits konnte entsprechend deren physiologischem Verh. auch ein Antagonismus in ihrem Einfluß auf die Viscosität der Gelatinelsg. nachgewiesen werden, dessen Mechanismus aber bei den beiden Giften Atropin und Novocain ein verschiedener ist. Morphium ist ohne Einw. auf den Muskel und läßt auch die Wrkg. des Veratrins auf das Gelatinesol unbeeinflußt. Nach diesen Feststellungen ist es möglich, spezifische und elektive Giftwrkgg. auf kolloidchemische Erscheinungen zurückzuführen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **94**. 190—221. 11/8. Frankfurt a. M., Inst. f. vegetat. Physiol.; Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Martin Brann, *Studien über die Einwirkung der Digitalis, des Calcium und des Barium auf Herzmuskelstreifen (Löwe) und ihre antagonistische Beeinflussung durch Cocain, Magnesium und Kalium.* Im Gegensatz zu der Behauptung LÖWEs lassen sich durch Digitalislsgg. an Kammerstreifen, die frei von Vorhofselementen sind, Kontrakturen hervorrufen, die durch Cocain und KCl zu beseitigen sind. Es handelt sich um eine Muskelwrkg., die peripher von der Nervenendigung, aber zentral von der eigentlichen Muskelzelle angreift. Auch $CaCl_2$ hat wahrscheinlich denselben Angriffspunkt, da $MgCl_2$, KCl und Cocain die Ca-Kontraktur ebenfalls lösen. Die tonisierende Wrkg. von Ba läßt sich nur durch Mg u. K aufheben. Die Kammertätigkeit wird durch K fast immer gelähmt, der Vorhof gefördert. Bei Anwendung von Ca konnte ausnahmsweise jedoch auch an den Kammern eine Kontraktion ausgelöst werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **94**. 222—34. 11/8. Breslau, Med. Klinik der Univ.) GUGGENHEIM.

U. G. Bijlsma und **M. J. Roessingh**, *Die Dynamik des Säugetierherzens unter dem Einfluß von Stoffen der Digitalisgruppe.* Das Studium der Dynamik der Strophanthinwrkg. an dem nach STARLING isolierten Herz-Lungenkreislauf führte zur Auffassung, daß die therapeutische Wrkg. des Strophanthins auf einer Änderung der physiologischen Eigenschaften des Herzmuskels beruht, wodurch der gleiche mechanische Effekt bei kleinerer Anfangslänge erzielt wird. Daraus folgt eine Verkleinerung des Herzvolumens, wodurch das Herz weiter von seiner physiologischen Dilatationsgrenze entfernt wird. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **94**. 235—76. 11/8. Utrecht, Pharmakol. Inst. der Reichsuniv.) GUGGENHEIM.

Gertrud Rohde, *Lokale spezifische Vaccinetherapie.* Mischvaccinen erweisen sich nur dann als generelle spezifische Mittel, wenn die Krankheitserreger den gewöhnlich mit uns existierenden Bakterien entsprechen, wie dies z. B. bei Hämorrhoidalerkrankungen der Fall ist. Diesem Umstand ist bei dem Mittel *Dr. Kades Posterisan* Rechnung getragen, welches eine sehr konz., nach Keimzahl genau dosierte Mischvaccine von Coliarten darstellt, als Salbe oder Suppositorium zur Anwendung gelangt und sofortige starke lokale Wrkg. zeigt. (Pharm. Zentralhalle **63**. 347—48. 6/7. Berlin.) MANZ.

Henry Gilman, *Lokalanaesthetica.* Bericht über Ersatz von Cocain durch *Procain* und *Butyn*, Anwendung von Anästhesin und Benzylalkohol zur örtlichen Betäubung, neuere Anaesthetica. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **14**. 812—14. Sept. Ames [Jowa], State College.) GRIMME.

R. E. Liesegang, *Studien über Novocain und Suprarenin.* Die überraschende Tatsache, daß bei den mit $NaHCO_3$ versetzten Novocain-Suprareninpräparaten durch Kombination mit K_2SO_4 eine Herabminderung der Suprareninmengen nicht erzielt werden kann, läßt einerseits die Verstärkung oder Abschwächung der eigentlichen pharmakologischen Wrkg. und andererseits die Beschleunigung oder Verzögerung des Diffundierens zum Orte der Wrkg. unterscheiden. Steigerung der Diffusionsgeschwindigkeit befördert zwar den Eintritt der pharmakologischen Wrkg., verkürzt aber auch durch das rasche Wegdiffundieren ihre Dauer. (Pharm. Zentralhalle **63**. 324—27. 22/6. Frankfurt a. M.) MANZ.

Géronne, *Über Novasurol.* Das Mittel übertrifft bei Wassersüchtigen an diuretischer Kraft die besten bisher bekannten Diuretica, kann intraglutaeal bei Wahl der richtigen Stelle und intravenös völlig schmerzfrei einverleibt werden. Schädigung der Nieren wurde niemals beobachtet. In einem Falle, wo vorher Stuhlverstopfung bestand, trat nach der Anwendung von Novasurol leichter, bald vorübergehender Dickdarmkatarrh mit schleimigen Absonderungen auf. In einigen Fällen übten die gebräuchlichen Diuretica u. Herzmittel, die vorher versagt hatten, nach Anwendung von Novasurol wieder gute Wrkg. aus. — Bei 3 Kranken mit Pleuritis exsudativa bezw. Hydrothorax ohne Ödeme zeigte Novasurol keinen nennenswerten Einfluß. (Therapie d. Gegenwart **1922**. 2 Seiten. Februar. Potsdam. Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

Norbert Cassel und **Leopold Lilienthal**, *Über ambulante Behandlung der Gonorrhoe des Weibes.* In der Behandlung riefen Protargolstäbchen, die sich sehr schwer lösen, häufig Reizungen hervor. Besser bewährten sich die 10% Protargol enthaltenden *Delegonstäbchen* der Firma BAYER, bei deren Anwendung die Behandlungsdauer bedeutend abgekürzt wurde. (Med. Klinik **1922**. Nr. 26. 2 Seiten. 18/9. Berlin. Sep. v. Vff.) SPIEGEL.

Martin Mayer, *Richtlinien für die Anwendung von „Bayer 205" bei Trypanosomenkrankheiten.* Kurze Angaben über Herst. der Lsg., Art der Einverleibung, erträgliche Gaben, Nebenwrkgg., allgemeine Gesichtspunkte für die Dosierung, Kontrolle der Wrkg. usw. (Arch. f. Schiffs- u. Tropenhygiene **26**. 33—37. 18/9 Hamburg, Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankh. Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

Walther, *Optarson in der gynäkologischen Praxis.* Empfohlen wird die Anwendung bei subjektiven Beschwerden, wie Mattigkeit usw. im Gefolge gynäkologischer Erkrankungen, bei allen sekundären Anämien mit geringem Hämoglobingehalt, allgemeinen Schwächezuständen, besonders neurasthenischen Beschwerden, bei Komplikationen gynäkologischer Erkrankungen, sowie der Schwangerschaft mit Lungentuberkulose und bei schweren nervösen Zuständen, auch toxischen (Hyperemesis) und bei allen septischen Prozessen im Wochenbett. Zu eingehenderer Prüfung fordern Wrkgg. auf Blutbild, Körpergewichtszunahme, Einfluß auf innere Drüsen auf. (Med. Klinik **1922**. Nr. 29. 4 Seiten. 18/9. Gießen. Sep. v. Vf.) Sp.

D. Daniélopolu, S. Draganesco und **P. Copaceano**, *Die Herz- und Gefäßwirkung der Calciumsalze beim Menschen. (Untersuchungen am Normalen, bei Hypertension und Asystolie.)* Am Gesunden nach 0,5—0,75 g $CaCl_2$ in 10%ig. Lsg. intravenös geringe Pulsbeschleunigung, nahezu unveränderter Blutdruck, bei Hypertonie Erhöhung des Blutdruckmaximums. In einigen Fällen von Herzerkrankungen rapide Besserung der Dekompensationserscheinungen, Verkleinerung des Herzens, gute Diurese, Verringerung der Empfindlichkeit der Leber, in anderen Fällen bleibt jede Wrkg. aus. Wo Ca anspricht, gleicht die Wrkg. derjenigen der Digitalissubstanzen; wo diese wirkungslos bleiben, ist dies meist auch mit Ca der Fall. Wegen der zuweilen auftretenden Nebenerscheinungen sollte Anwendung von $CaCl_2$-Injektionen bei Herzkranken auf die gegen Digitalis und Strophanthin refraktären Fälle beschränkt bleiben. (Bull. et mém. de la soc. méd. des hôp. de Bucarest **4**. 41—70; Ber. ges. Physiol. **14**. 243. Ref. Oppenheimer.) Spiegel.

G. Schkawera, *Die Wirkung verschiedener Gifte auf die isolierten Gefäße der menschlichen Milz bei Infektionskrankheiten.* (Vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **28**. 305; C. **1922**. III. 896.) Auf die Gefäße n. Hunde- oder Menschenmilz wirken Adrenalin, $BaCl_2$ und Strophanthin verengend, Kaffein erweiternd. Akute Infektionskrankheiten beeinträchtigen die funktionelle Leistungsfähigkeit der Milz in hohem Grade, wobei in erster Linie, besonders bei Rückfallfieber, der gefäßverengende App. angegriffen wird, während die erweiternde Wrkg. des Kaffeins meist gut erhalten bleibt. (Sitzungsber. d. Ges. f. inn. Med., St. Petersburg **1922**. 14/2. St. Petersburg, Pharmakol. Inst. der Milit.-med. Akad.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **14**. 287. Ref. König.) Spiegel.

G. Schkawera, *Von der Wirkung der Gifte auf die isolierte menschliche Niere bei Rückfallfieber.* An den Nierengefäßen wird die Rk. der gefäßverengenden Stoffe bei Rückfallfieber in gleicher Weise wie an denen der Milz (vgl. vorst. Ref.) beeinflußt. (Sitzungsber. d. Milit.-med. Akad., St. Petersburg **1922**. 30/3.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **14**. 287—88. Ref. König.) Spiegel.

Karl Hilbert, *Zur Frage der Reizkörpertherapie (Phlogetan) mit besonderer Berücksichtigung ihrer neurologischpsychiatrischen Heilanzeigen.* Besprechung der Phlogetantherapie. (Pharm. Monatsh. **3**. 79—81. Juni. Prag.) Manz.

J. Kochs, *Über die Giftwirkung des Meerrettichs.* Bei einem durch Arbeiten mit größeren Mengen Meerrettich hervorgerufenen Vergiftungsfall traten folgende Symptome auf: erst starkes Augentränen, heftige Kopfschmerzen u. Husten, Mattigkeit, an den folgenden Tagen heftige Gliederschmerzen u. eine fast an Erblindung grenzende Reizung der Augen, Magenstörungen u. Schlaflosigkeit. Der Bronchialkatarrh, die Bindehautentzündung und die Dämpfung des Gehörs hielten über $2^1/_2$ Wochen, die Kopfschmerzen und Appetitlosigkeit über 7 Wochen an; nach diesem Zeitpunkt war noch starke Abmagerung vorhanden. (Angew. Botanik **4**. 90—92. März—April. Berlin-Dahlem.) Manz.

Th. Sabalitschka, *Die Giftwirkung des Fliegenpilzes (Amanita muscaria) und ihre Ursache.* Eingehende Besprechung der physiologischen Wrkg. des Fliegen-

pilzes an Hand bekannt gewordener Vergiftungsfälle durch Pilzgerichte und die aus dem Pilz bereiteten narkotischen Getränke, welche eine Deutung der Art des Giftstoffes nicht zuläßt. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **62.** 276—78. 23/6. 282—83. 27/6. 288—90. 30/6. 1922. [7/11. 1921.*] Berlin.) Manz.

J. Stanley White, *Botulismus und die Vergiftungsfälle zu Loch Maree.* Es sind einige Fälle von Botulismus, einer der Wurstvergiftung ähnlichen Krankheit, die meistens durch schlechtes Fleisch hervorgerufen wird, bekannt geworden, die auf den Genuß verdorbener vegetabilischer Nahrung zurückgeführt werden. (Pharmaceutical Journ. **109.** 248. 9/7.) Langer.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Sozo Hirayama, *Experimentelle Untersuchungen über die Absorption von Fett im Magen.* Sowohl bei Säugetieren als auch bei Kaltblütern beginnt einige Stdn. nach Einführung von Öl in den nüchternen Magen das Fett in den Epithelien der Schleimhaut sich zu vermehren, erst in der obersten Schicht, dann allmählich in die Tiefe des Gewebes vordringend. Diese Aufsaugefähigkeit der Magenschleimhaut vermindert sich bei Säugetieren mit dem Wachstum; bei ihnen absorbiert am stärksten die Pylorus-, bei Kaltblütern die Fundusschleimhaut, bei jenen tritt die Absorption früher auf und klingt sie auch früher wieder ab. (Japan med. world **2.** 101—9. Chiba, Chiba med. coll.; Ber. ges. Physiol. **14.** 230. Ref. Scheunert.) Sp.

Noël Fiessinger und **René Clogne**, *Die Rolle der Leber im Eiweißstoffwechsel.* Nach dem gegenwärtigen Stande der Kenntnis hat die Leber im Eiweißstoffwechsel dreifache Funktion, Bindung, B. von Harnstoff und Synthese. Die Art, in der sich diese Funktionen abspielen, ihre Veränderungen bei gewissen Erkrankungen und die Prüfung der verschiedenen Funktionen werden erörtert. (Journ. méd. franç. **11.** 64—71; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **14.** 222—24. Ref. Schmitz.) Sp.

Giovanni Battista Facchini, *Quantität und Qualität der Gehirnlipoide bei der Tollwut.* Im Gehirn tollwütiger Hunde wurde der Gehalt an Gesamtlipoiden durchschnittlich etwas geringer gefunden, als von Novi für n. Hunde angegeben. Deutlich verringert sind die Phosphatide, während die Summe Cholesterin + Fett erhöht ist. (Bull. di scienze med. **10.** 82—90. Bologna, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **14.** 201—2. Ref. Schmitz.) Spiegel.

Gudzent und **Keeser**, *Experimentelle Beiträge zur Pathogenese der Gicht.* II. Mitteilung. (Vgl. Gudzent, Berl. klin. Wchschr. **58.** 1401; C. **1922.** I. 302.) Beststt. der Gesamtharnsäure und des Rest-N in Auszügen verschiedener menschlicher Organe ergaben bzgl. des Gehaltes an Harnsäure folgende aufsteigende Reihenfolge: Fettgewebe, Schilddrüse, Muskel, Blut und Lunge, Hoden und Galle, Niere und Gehirn, Leber, Milz und Pankreas. Einfluß des Alters war nicht zu erkennen. Bei Nierenschädigungen (Unterbindung der Ureteren, $K_2Cr_2O_7$) stiegen die Werte in Blut und Muskeln, während sie in Leber, Milz und Niere im wesentlichen unverändert blieben. Vergleichende Beststt. wurden in Vogelorganen vorgenommen. (Ztschr. f. klin. Med. **94.** 1—11. Berlin, I. med. Univ.-Klin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **14.** 228—29. Ref. Külz.) Spiegel.

M. Schmidtmann, *Experimentelle Studien zur Pathogenese der Arteriosklerose.* Durch Fütterung von Kaninchen mit Leberpulver können Arterienveränderungen hervorgerufen werden, die denen der Atherosklerose sehr gleichen, ferner erhebliche Blutdrucksteigerung, die bei Aussetzen der Fütterung ausbleibt. Vf. führt die Erscheinungen auf den reichlichen Gehalt an Cholesterin zurück. (Virchows Arch. f. Anat. u. Phys. **237.** 1—21. Berlin, Pathol. Inst. d. Univ.; Ber. ges. Physiol. **14.** 244—45. Ref. Versé.) Spiegel.

A. Gottschalk und **E. Pohle**, *Untersuchungen über den Mechanismus der Adrenalinhyperglykämie.* Vff. stellten Kaninchenverss. über das Verh. der Wasser-

stoffionen im Leberstromgebiete nach Adrenalininjektion und ihre Beziehungen zur Hyperglykämie an. Intravenöser Dauereinlauf und subcutane Injektion von Adrenalin in hyperglykämieerzeugender Dosis bewirkten beim Kaninchen eine deutliche Steigerung der [H'] im Blute der Vena portarum und hepatica, im abführenden Lebervenenblut beträchtlicher als im zuführenden. Eine durch zeitliche Abklemmung der Vena portarum in derselben bedingte Erhöhung der [H'] war von einer deutlichen Hyperglykämie gefolgt, die auf die lokale Acidosis zu beziehen ist. Durch vorherige Alkaligabe per os gelang es, die Adrenalinhyperglykämie in ihrer Intensität und Dauerwrkg. zu hemmen, eine Erhöhung der [H'] im Leberstromgebiet blieb in diesen Fällen aus. Vff. schließen mit einigem Vorbehalt, daß die gesteigerte [H'] des Leberstromgebietes eine der Bedingungen darstellt, die nach Adrenalininjektionen zur Hyperglykämie führt, einmal durch Schaffen der optimalen Reaktionsbedingungen für das diastatische Ferment in der Leber und fernerhin durch Quellung der Leberzellenmembran, wodurch dem Adrenalin erst Wirkungsmöglichkeit im Innern der Zelle gegeben wird. (Klin. Wchschr. 1. 1310—11. 24/6. Frankfurt a/M., Med. Univ.-Klinik; Inst. f. animal. Physiologie.) Frank.

M. S. Tongs, *Wirkungen des Pneumococcus des Typus I auf Leukocyten und blutbildende Organe.* Impfung von Pneumokokkenkulturen in Luftröhre oder Blutgefäße von Kaninchen hat bei geringer Virulenz Zunahme, bei hoher Abnahme der weißen Blutkörperchen zur Folge. Bei Einbringung der Kokken in die Bauchhöhle zeigen die Leukocyten gewöhnlich Freßtätigkeit, deren gelegentliches Ausbleiben bei hoher Virulenz ebenso wie die oben erwähnte Abnahme auf Entartung durch Giftwrkg. bezogen wird. (Journ. of infect. dis. **30**. 323—32. Chicago, John Mc Cormick Inst. f. infect. dis.; Ber. ges. Physiol. **14**. 279. Ref. Globig.) Spiegel.

P. J. Moloney und **L. O. Hanna**, *Agglutinationsphänomene mit Diphtherieantitoxin.* Mit Antitoxin beladene, dann 1 Stde. bebrütete Diphtheriebacillen sind sowohl gegenüber spezifischem Serum als auch gegenüber Säure inagglutinabel, mit anderen Immun- oder Normalseren beladene nicht. Beladung mit agglutinierendem Diphtherieserum hebt die Agglutinierbarkeit für Serum, nicht für Säure auf. Ggw. von Toxin im Überschuß macht die agglutinationshindernde Kraft des Antitoxinserums und des agglutinierenden Serums unwirksam. Praktische Verwertung der Rk. zur Auswertung von Diphtherieantitoxin gelang bisher nicht. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **19**. 231—34. Toronto [Canada], Univ. of Toronto; Ber. ges. Physiol. **14**. 278. Ref. Seligmann.) Spiegel.

Vald. Adsersen, *Kann der Streptokokkenpyämie der Fohlen durch eine Serumbehandlung vorgebeugt werden?* Nach Verss. des Vfs. mit 3 Serumpräparaten an großem Tiermaterial scheint es nicht möglich zu sein, der Streptokokkenpyämie der Fohlen durch eine Serumbehandlung vorzubeugen. (D. Kong. Vet.-og Landsbehejskole Aarskrift **1922**. 110—32. Kopenhagen, Veterinär- und Landwirtschaftshochschule.) Günther.

Oluf Bang und **A. J. Velling**, *Tuberkulinproben beim Vieh.* Es wurden mit menschlichem und mit Rindertuberkulin Verss. an Rindern angestellt. Die Arbeit enthält ausführliche Einzelheiten über die Statistik des Ausfalls und über das klinische Bild der Rk. (D. Kong. Vet.-og Landsbehejskole Aarskrift **1922**. 191—281. Kopenhagen, Veterinär- und Landwirtschaftshochschule.) Günther.

H. J. Corper, **Louisa T. Black** und **Mary Moore**, *Der Einfluß der Röntgenstrahlung und des Senfgases (Dichloräthylsulfids) auf die aktive Anaphylaxie des Meerschweinchens.* (Vgl. Hektoen und Corper, Journ. of infect. dis. **28**. 279. Corper und Rensch, ebenda **28**. 286; C. **1921**. III. 494. 889.) Weder durch Behandlung mit Röntgenstrahlen, von denen sehr schwache Dosen sogar die Intensität der anaphylaktischen Rk. steigerten, noch durch Anwendung von mit physiologischer NaCl-Lsg. verd. Glycerinlsg. von Senfgas vor oder während der Incubationszeit

konnte die Intensität der bei sensibilisierten Meerschweinchen durch die spätere Injektion des artfremden Proteins (Eiereiweiß bezw. Pferdeserum) ausgelösten anaphylaktischen Rk. herabgesetzt werden. (Journ. of infect. dis. **30.** 50—57. Denver, Jewish Hosp. f. consumpt.; Ber. ges. Physiol. **14.** 282. Ref. Lasnitzki.) Spiegel.

S. Edlbacher, *Bemerkung zu dem Aufsatz über die Oxyproteinsäure.* Es stellte sich heraus, daß die früher (Ztschr. f. physiol. Ch. **120.** 71; C. **1922.** III. 750) erwähnte Substanz $C_{16}H_{18}O_2N_4$, in der ein Tetroseosazon vermutet worden war, mit Acetylphenylhydrazin identisch ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **121.** 164. 29/7. [20/6.].) Guggenheim.

Robert Ehrström, *Wassermangel der Gewebe und Ausscheidung von Acetonkörpern.* Vf. führt Belege an, daß auch Flüssigkeitsmangel bei nichtdiabetischen wie bei diabetischen Menschen zur Acidose führen kann. (Acta med. scandinav. **56.** 507—9. Helsingfors, II. med. Poliklin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **14.** 227. Ref. Schmitz.) Spiegel.

A. Gaviati und **T. Pavolini**, *Über das Reduktionsvermögen des Harns von Patienten, die mit Arsenbenzolen behandelt werden.* Die gegen Syphilis angewendeten Derivv. des Arsenobenzols reduzieren in wss. Lsg. leicht alkal. Bi- und Cu-Lsgg. Löst man die Arsenobenzolverbb. dagegen in Urin, so reduzieren sie alkal. Cu-Lsgg. nur schwach. Die Abelinsche Rk. auf die NH_2-Gruppen ist stets positiv. Bei Verwendung von *Neosalvarsan* und *Sulfarsenol* läßt sich die Ggw. von *Formaldehyd* immer nachweisen. — Urin, der von mit Arsenobenzolen behandelten Personen stammt, gibt mit jenen Reagenzien wohl Farbenumschläge, aber eine Ausscheidung der charakteristischen Ndd. bleibt aus. Behandelt man den Urin vorher mit basischem Bleiacetat, so zeigt das Filtrat vom Pb-Nd. kein Reduktionsvermögen, obgleich die Abelinsche Probe positiv ausfällt. — Zuweilen tritt während der Behandlung mit *Silbersalvarsan Albuminurie*, *Glucosurie* oder *Urobilinurie* vorübergehend auf. (Arch. Farmacologia sperim. **32.** 1—10. 1/7. 17—26. 15/7. 1921. Sassari, Univ.) Ohle.

Frederick M. Allen, *Experimentelle Studien über Diabetes.* Reihe II. *Die innere Pankreasfunktion in Beziehung zu Körpermasse und Stoffwechsel.* 10. *Der Einfluß der Schilddrüse auf den Diabetes.* (9. vgl. Amer. Journ. Physiol. **54.** 451; C. **1921.** I. 751. Vgl. auch Journ. Metabol. Res. **1.** 5 ff.; C. **1922.** III. 193—95.) Eine kritische Betrachtung der im Schrifttum vorliegenden Angaben zeigt bereits, daß die früher angenommene Bedeutung der Schilddrüse für den Diabetes sehr viel geringer zu veranschlagen ist. Im gleichen Sinne fielen auch die Verss. des Vfs. aus, bei denen an pankreasdiabetischen Tieren die Wrkgg. von Schilddrüsenfütterung einerseits, Entfernung der Schilddrüse andererseits verfolgt wurden. Überschuß von Schilddrüsensubstanz vermag zwar die Symptome eines bestehenden Diabetes zu verstärken, doch findet sich kein Beweis, daß er als Ursache in Betracht kommen kann. Andererseits kann Schilddrüsenmangel wohl die diabetische Glykosurie und Hyperglykämie teilweise oder ganz unterdrücken; doch läßt sich diese Wrkg. als Folge des Eingriffs oder der Kachexie deuten. Es findet sich kein Anzeichen, daß die eigentliche Schwere des Diabetes vermindert wird oder daß der eine Mangel den anderen ausgleichen kann. Weder die eine noch die andere Versuchsreihe kann zugunsten eines Antagonismus zwischen dem Pankreas und der Schilddrüse oder einem Bestandteil derselben ausgelegt werden. (Journ. Metabol. Res. **1.** 619—65. Mai. New York, Hosp. of the Rockefeller Inst. f. med. res.) Sp.

Ernst Pohle und **Erich Strebinger**, *Über die Wasserstoffionenkonzentration der menschlichen Mundflüssigkeit.* Bei gesunden Menschen mit möglichst n. Gebiß wurde p_H des Speichels (mittels Gaskette gemessen) bei demselben Menschen zwischen 5,25 und 7,54 gefunden, im übrigen individuell von ausgesprochen saurer bis zu ausgesprochen alkal. Rk. schwankend. Allgemein war die Rk. im Nüchternzustand

meist sauer oder minimal alkal., nach Mundreinigung fast stets nach der alkal. Seite verschoben, ebenso nach der Mahlzeit. Diese Änderungen scheinen in gewisser Beziehung zu solchen der D. zu stehen. Die Pufferung der Mundfl. scheint — im Gegensatze zu MICHAELIS und PECHSTEIN — sehr gering zu sein, was in der Salzarmut des Speichels seine Erklärung findet. (Dtsch. Monatsschr. f. Zahnheilk. 40. 306—9. Frankfurt a. M., Inst. f. animal. Physiol. der Univ.; Ber. ges. Physiol. 14. 229—30. Ref. POHLE.) SPIEGEL.

Rudolf Strisower, *Über den Gesamtstickstoff- und Reststickstoffgehalt der Ödemflüssigkeit.* Gehalt an Rest-N geht demjenigen an Gesamt-N parallel und schwankt in den niedrigen Werten zwischen 0,02 und 0,05%, meist höher als im Blute. Vermehrung (über 0,06%) wurde bei Herzinsufficienz, Nierensklerose und chronisch-parenchymatöser Nephritis gefunden ohne direkte Beziehung zur Urämie. (Wien. Arch. f. inn. Med. 4. 115—20. Wien, Allg. Krankenh.; Ber. ges. Physiol. 14. 242. Ref. v. KRÜGER.) SPIEGEL.

6. Agrikulturchemie.

Arnold Rowsby Tankard, *Die Chemie im Dienste der Allgemeinheit.* I. Die Bedeutung der Chemie für die Landwirtschaft, der Synthese der N-Verbb., der Eiweißchemie und die Synthese der Kohlenhydrate in der Pflanze werden erörtert. (Chem. Age 7. 306—7. 2/9. Hull.) JUNG.

Th. Remy, *Die Wiese als Vermittler der Kaliversorgung des Gesamtbetriebes.* Auf Grund theoretischer und wirtschaftlicher Erwägungen folgert Vf., daß die Möglichkeit, den Acker und die Ackergewächse über die Wiese hinweg mit K zu versorgen, durchaus gegeben ist. Den Leistungen der Wiese wird stärkste K-Düngung bei Beobachtung einiger Vorsicht durchweg keinen Abbruch tun, sondern eher vorteilhaft sein. Dagegen kann starke K-Anreicherung des Wiesenfutters die gesundheitliche Wrkg. des Heues in ungünstigem Sinne beeinflussen. Die K-Versorgung der Ackergewächse ausschließlich durch Vermittlung der Wiese ist nach den Berechnungen des Vfs. nicht zu empfehlen. (Ernährung d. Pflanze 18. 113 bis 115. 1/8. Bonn.) BERJU.

Gilch, *Ergebnisse eines Hederichvertilgungsversuches.* Aus den Verss. der Jahre 1920 und 1921 geht hervor, daß ein Gemisch von Kainit und Kalkstickstoff dem Kainit allein überlegen war, und daß das alleinige Eggen in beiden Jahren nur einen mangelhaften Erfolg hatte. Die bessere Wrkg. des Gemisches war weniger auf die intensivere Wrkg. der Unkrautabtötung, als auf die N-Wrkg. zurückzuführen. (Ernährung d. Pflanze 18. 89—90. 15/6. Leonberg [Württemberg], Landw. Winterschule.) BERJU.

A. Gehring und **G. Brothuhn**, *Über die Wirkung verschiedener Beizmittel auf Rüben.* I. *Beizversuche mit Germisan.* Sowohl die Keimverss. wie die Best. der Triebkraft im Sand der mit Germisan gebeizten Zuckerrüben zeigten, daß die Keimung der Knäule durch das Beizen mit 0,10—1,00%ig. Lsgg. deutlich verzögert wird. Bei Triebkraftbestst. im gewöhnlichen Boden wurde dagegen die Keimung nicht verzögert. Vff. erklären den Unterschied der Wrkg. in Sand u. Erde dadurch, daß sich im Boden eine Abschwächung der Germisanwrkg. vollzieht, so daß eine Keimschädigung bei den schwachen Konzz. der Beize nicht mehr in Erscheinung tritt. Vergleichende Unterss. mit Uspulum und Segetan ergaben, daß Germisan und Uspulum die Beseitigung des Wurzelbrandes in befriedigender Weise bewirken, während Segetan in der einen Versuchsreihe einen deutlichen Befall von Wurzelbrand erkennen ließ. (Landw. Ztg. 71. 281—89. 1.—15/8. Braunschweig, Landw. Vers.-Stat.) BERJU.

Schluß der Redaktion: den 2. Oktober 1922.