

# Chemisches Zentralblatt.

1922 Band III.

Nr. 21.

22. November.

(Wiss. Tell.)

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Erich Schmid, *Notiz zur Frage des elektrischen Elementarquantums*. In einer früheren Arbeit (Wien. Anz. 1920. 204; C. 1921. I. 758) hat Vf. sich über die Ladungen der von ihm beobachteten Selenteilchen nicht explizite ausgesprochen; dies bolt er nun nach. An der Hand von Diagrammen zeigt er, daß die aus Fall- und Steigzeit und dem mittleren Verschiebungsquadrat der BROWNSchen Bewegung ermittelten Werte von Ne unter Berücksichtigung des SCHRÖDINGERSchen Fehlerintervalls sich in befriedigender Weise um den aus der Elektrolyse bekannten Wert gruppieren, jedoch je nach dem benutzten Kondensator um zwei deutlich verschiedene Mittelwerte 81170 und 95950 Coulomb, eine noch nicht aufgeklärte Diskrepanz. Die aus dem Widerstandsgesetz (KNUDSEN-WEBER) berechneten Ladungen zeigen eine größere Streuung, wodurch Vf. zu der Vermutung geführt wird, die D. der Selenteilchen könnte variabel sein. (Ztschr. f. Physik 5. 27—30. 1921.)

K. PRZIBRAM.\*

J. Franck und W. Grotrian, *Über den Einfluß eines Magnetfeldes auf die Dissoziation angeregter Moleküle*. Wird einem Molekül durch Lichtabsorption oder Elektronenstoß ein größerer Energiebetrag zugeführt, als zu seiner Dissoziation notwendig ist, so muß das Molekül nicht zerfallen, sondern kann vom Normalzustand in einen angeregten Zustand übergehen, aus dem es, wenn keine Störung erfolgt, unter Ausstrahlung in den Normalzustand zurückkehrt. Bei höheren Drucken hingegen wird die Wahrscheinlichkeit für einen Zusammenstoß des angeregten Moleküls, ehe die Ausstrahlung erfolgt, groß, und diese Störung kann eine Umlagerung bei gleichbleibender Energie und damit den Eintritt des Zerfalls der angeregten Moleküle bewirken. Es wird gezeigt, daß ebenso wie die vermehrten Zusammenstöße ein starkes magnetisches Feld eine dissoziierende Wrkg. auf angeregte Moleküle ausübt. Da die von den Vff. in diesem Sinne gedeutete von STEUBING (Ann. der Physik [4] 58. 55; C. 1919. I. 425) u. WOOD (Philos. Magazine [6] 27. 1016; C. 1914. II. 456) beobachtete magnetische Auslöschung der Jodfluoreszenz noch nicht eindeutig erkennen läßt, ob das Magnetfeld direkt den Zerfall der angeregten Moleküle bewirkt oder ob es nur die Lebensdauer des angeregten Zustandes und somit die Wahrscheinlichkeit für Zusammenstöße mit erregten Molekülen vergrößert, haben die Vff. untersucht, ob bei dem von ihnen früher beschriebenen (Ztschr. f. Physik 4. 89; C. 1922. I. 795) metastabilen Hg<sub>2</sub>-Molekül der Zerfall, der mit einer grünen Bandenemission verbunden ist, auch ohne Zusammenstöße durch ein Magnetfeld sich hervorrufen läßt. Sie konnten das grüne Zerfallsleuchten in der Tat nachweisen, sobald sie den oberen Teil des (l. c.) beschriebenen Versuchesgefäßes in ein Magnetfeld von ungefähr 15000 Gauß brachten. Daß der durch die Wrkg. des Magnetfeldes eingeleitete Zerfall in Richtung des Dampfstrahles bis in Teile des Rohres geht, in denen kein Magnetfeld herrscht, bringen Vff. mit dem stufenweise eintretenden Zerfall in Zusammenhang. (Ztschr. f. Physik 6. 35—39. Physikal. Ber. 3. 197. Ref. SPONER.)

PFLÜCKE.

P. Lenard, *Über die Lichtwirkung auf Zinksulfid*. Vf. teilt die Resultate einer schon 1915 ausgeführten Unters. mit, die die Folgerungen von LOEB u. SCHMIEDESKAMP (Proc. National Acad. Sc. Washington 7. 202; C. 1922. I. 847) bzgl. des

Phosphoreszenzvorganges als unzutreffend erweist. Die Schwärzung von ZnS — benutzt wurden meist Zn-Cu- $\alpha$ -Phosphore — durch Hg-Licht erfolgt nur in Ggw. von W. u. wird durch O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> in Ggw. von W. wieder rückgängig gemacht. Um den Einfluß des O<sub>2</sub> in der Umgebung der Hg-Lampe auszuschalten, wurden die Präparate in eine mit Quarzfenster versehene und mit etwas Formalinlg. beschickte Kammer eingeschlossen. Die Schwärzung im vollen Licht der Hg-Lampe erfolgt sehr rasch; die starke Wrkg. des Quarzultravioletts erleidet gegen 334  $\mu\mu$  einen steilen Abfall, Licht des sichtbaren Gebietes ist wirkungslos. Die Schwärzungserscheinung hat demnach eine ganz andere spektrale Verteilung als die Phosphorescenzexcitation (vgl. LENARD, Ann. der Physik [4] 31. 641; C. 1910. I. 1406. TOMASCHEK, Ann. der Physik [4] 65. 209; C. 1921. III. 854). Daß sie mit der Phosphorescenz nichts zu tun hat, geht auch daraus hervor, daß die Erscheinung mit der gleichen spektralen Verteilung bei Zn-Cu- $\alpha$ , Zn-Cu- $\beta$ , Zn-Cu- $\gamma$ , Zn-Mn- $\alpha$ , Zn-Ag- $\beta$ , Zn-Bi- $\alpha$  und ferner auch bei metallfreiem, nicht phosphorescenzfähigem ZnS auftritt. Bei stark gefärbten Phosphoren (Zn-Bi- $\gamma$ , Zn-Ni) erfolgte die Schwärzung infolge Absorption des schwärzenden Lichtes nur in geringem Grade. Eine Entschwärzung durch Licht irgendwelcher Wellenlängen findet nicht statt. Da eine Vorerhitzung des Sulfids Bedingung für die Schwärzung ist, wird angenommen, daß der Einw. dieselben polymerisierten Sulfidmoleküle unterliegen, die als „Zentrenmoleküle“ aus der Phosphorescenztheorie bekannt sind. Durch Verreiben im Achatmörser werden sie wie die letzteren zerstört und zeigen dann im Licht keine Schwärzung. Bei ZnO, MgS und den Erdalkaliphosphoren konnten ähnliche bleibende Veränderungen durch Lichtwrkg. nicht konstatiert werden. Dagegen zeigten die Borsäurephosphore dauernde Verfärbungen, die, wie am Beispiel des Borsäurephenanthrenphosphors gezeigt wird, in engerer Beziehung zur Phosphorescenzfähigkeit zu stehen scheinen, jedenfalls aber nur als eine die Phosphorescenz begleitende Nebenerscheinung aufzufassen sind (nähere Unters. bei TOMASCHEK, Ann. der Physik [4] 67. 612; C. 1922. III. 979). Die Entschwärzung von ZnS erfolgt durch Oxydationsmittel, langsam schon durch den O<sub>2</sub> der Luft. Auch CH<sub>2</sub>O scheint entsprechend seiner Doppelstellung als Oxydationsmittel fungieren zu können, da die Entschwärzung im Dunkeln auffallend rasch vor sich geht. Erhitzen beseitigt ebenfalls die Schwärzung.

Auffällig ist, daß durch alle genannten Einflüsse bei Phosphoren die ursprüngliche Phosphorescenzfähigkeit quantitativ wieder hergestellt wird. Die Abnahme der lichtelektrisch gemessenen Phosphorescenzhelligkeit ist nicht größer als bei nicht geschwärzten Phosphoren, die im übrigen der gleichen Behandlung ausgesetzt worden waren. Nimmt man an, daß die Schwärzung auf der Ausscheidung oder Lockerung von Zn-Atomen beruht, so bewirken demnach die Oxydationsmittel nicht den Übergang dieser Atome in neue Bindungen, sondern befördern nur katalytisch die Rückvereinigung mit den S-Atomen, wodurch zugleich erklärt wird, daß wiederholt geschwärzte und entschwärzte Teilchen der Schwärzung ebenso zugänglich sind wie noch nie geschwärzte Partikeln. Daß zur Erzielung der Schwärzung relativ viel W. (mit Wasserdampf gesätt. Luft) erforderlich ist, während die katalytische Wrkg. bei Gaskk. schon durch sehr geringe Mengen hervorgerufen wird, hängt vielleicht damit zusammen, daß bei einem festen Körper viel mehr Moleküle in der Raumeinheit vorhanden sind. Vielleicht lagern sich die Wassermoleküle an die S-Atome der Zentrenmoleküle in der Oberfläche des Sulfids an und befördern so — analog der elektrolytischen Dissoziation — die Trennung von Zn und S, oder die Anlagerung hat eine Förderung der Lichtabsorption, die in jedem Falle die Energie zur Abtrennung liefert, zur Folge. Daß nur Zentrenmoleküle die Lichtschwärzung erfahren, ist so zu erklären, daß nur diejenigen S-Atome der Wrkg. von W. und Licht zugänglich sind, die auch zur Vermittlung der Anlage-

rung fremder Metallatome (Cu im Zn-Cu- $\alpha$ -Phosphor) befähigt sind. (Ann. der Physik [4] 68. 553—73. 4/10. [19/4.] Heidelberg, Radiolog. Inst.) RICHTER.

Walter T. Whitney, *Der Poleffekt in einem Calcumbogen*. Der Poleffekt wird am Ca-Spektrum in der zweiten Ordnung eines großen Konkavgitters unter verschiedenen Vorsichtsmaßregeln untersucht. Der Lichtbogen zwischen Ca-Elektroden mit wassergekühlter Anode brennt horizontal. Die Ergebnisse werden in Tabellen mitgeteilt. Die Linienverschiebung ist am negativen Pol entgegengesetzt und kleiner als am positiven, im Gegensatz zum Eisenlichtbogen. Sie ist für die erste Nebenserie umgekehrt wie für die zweite. Für die zweite Nebenserie ist die Linienverschiebung  $\Delta\lambda$  der dritten Wurzel aus  $\lambda$  nahezu proportional. Durchweg tritt der Effekt gleichzeitig auf mit einem starken Intensitätsgradienten der Linie längs des Lichtbogens. Vf. schließt hieraus, daß die Amplitude der Elektronenschwingung maßgeblich für den Poleffekt ist. (Astrophys. Journ. 44. 65—75.) OLDENBERG.\*

W. Ewart Williams und B. L. Worsnop, *Absorption der X-Strahlen*. Vf. stellen auf Grund von Versuchsergebnissen von RICHTMYER (Physical Review [2] 18. 13—30) und von HULL und RICE (Physical Review [2] 8. 326 [1916]) folgende Tabelle auf:

Element	Pb	Ag	Mo
$R = \frac{\left(\frac{\tau}{\rho}\right) \nu_k + \delta \nu}{\left(\frac{\tau}{\rho}\right) \nu_k - \delta \nu}$	3,5	6,76	7,06
Kritische Frequenz $\nu_k$	$21,58 \times 10^{18} \text{ sec}^{-1}$	$6,186 \times 10^{18} \text{ sec}^{-1}$	$4,854 \times 10^{18} \text{ sec}^{-1}$

Hierin bedeutet  $\tau$  den Absorptionskoeffizienten,  $\rho$  die Dichte,  $\nu_k$  die Frequenz der K-Absorptionskante.  $R$  ist also ein Maß für die Größe des Absorptionssprunges bei  $\nu_k$ . Auf Grund dieser von ihnen selbst als unvollständig bezeichneten Daten stellen die Verf. eine lineare Beziehung zwischen  $R$  und  $\nu_k$  auf:

$$R = 0,212 \times 10^{-18} (38,1 \times 10^{18} - \nu_k).$$

(Nature 108. 306—7.)

BEHNKEN.\*

## B. Anorganische Chemie.

Peter Pringsheim, *Über die Polarisation und Intensität der Joddampf-Fluorescenz in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur*. Die partielle Polarisation der Joddampf-Fluorescenz ist innerhalb weiter Grenzen von der Temp. unabhängig, was trotz der Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit der Moleküle theoretisch auch zu erwarten ist. Die Intensität der Jodfluorescenz nimmt bei Erwärmung relativ wenig ab, so daß die Schwächung der Fluorescenz bei Erhöhung der DD. nicht nur durch Verkürzung der mittleren Stoßzeiten erklärt werden kann. (Ztschr. f. Physik 4. 52—60. 1921. [November 1920.] Berlin, Univ.) PFLÜCKE.

Jean Piccard und E. Herrmann, *Die Farbe von Jodlösungen bei tiefer Temperatur*. (Vgl. Helv. chim. Acta 5. 243; C. 1922. IV. 476.) Eine Lsg. von ca. 1 mg J in 10 ccm Lg., die bei gewöhnlicher Temp. violett ist, nimmt bei  $-15$  bis  $-20^\circ$  eine tiefbraune Farbe an, die bei weiterer Zufügung von Jod durch Violett wieder verdeckt wird. Sehr sorgfältig gereinigtes Lg. zeigt diese Erscheinung nicht. Hinzufügung von 0,2% A. läßt die braune Farbe, wenn auch schwächer, wieder hervortreten. Ebenso wirkt A. auf die Färbung der Jodlsg. in  $\text{Chl}_f$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$  und Toluol. Die Braunfärbung beruht auf der B. einer Additionsverb. mit einer geringfügigen Verunreinigung des Lg., die ein koordinativ ungesättigtes Atom, wahrscheinlich Sauerstoff enthält. Bei Zimmertemp. ist diese Verb. bereits dissoziiert. (Helv. chim. Acta 5. 625—26. [31/5.] Lausanne, Univ.) WOHL.

**R. Ladenburg**, *Das Verhältnis der beiden D-Linien des Natriumdampfes*. Das Verhältnis der Zahl der Dispersionselektronen für die beiden D-Linien ergibt sich innerhalb der Meßfehler gleich 20, und zwar unabhängig von Temp. (zwischen 170 und 1800°), DD. (variiert im Verhältnis 1 : 10<sup>5</sup>) und Druck (zwischen 10<sup>-6</sup> und 3 at). Die Messungen betreffen Absorption, Intensität, Dispersion und Magnetrotation. (Ztschr. f. Physik 4. 469—71. 1921.) LADENBURG.\*

**Günther-Schulze**, *Kationenvolumina im Permutit*. Die Molvolumina einer Anzahl reiner Permutite mit verschiedenen Basen u. daraus der von den Kationen im Permutit beanspruchte Raum, das Kationenvolumen, sowie die Kationenradien werden ermittelt. Die erhaltenen Werte sind tabellarisch zusammengefaßt.

Kation	Kationenvolumen ccm	Atomradius cm	Kationenradius cm
Li . . . . .	11,7	1,72 · 10 <sup>-8</sup>	1,63 · 10 <sup>-8</sup>
Na . . . . .	18,3	2,10	1,89
K . . . . .	26,8	2,62	2,15
NH <sub>4</sub> . . . . .	26,4	2,62	2,14
Rb . . . . .	36,1	2,81	2,37
Ag . . . . .	15,3	1,58	1,78
Mg . . . . .	8,5	1,73	1,46
Ca . . . . .	13,1	2,16	1,69
Sr . . . . .	16,7	2,37	1,83
Ba . . . . .	23,9	2,41	2,07
Cd . . . . .	25,9	1,74	2,12
Tl . . . . .	30,9	1,89	2,25
Pb . . . . .	30,5	1,92	2,24
UO <sub>2</sub> . . . . .	28,9	2,38	2,20

Bei den meisten untersuchten Kationen ist das so ermittelte Kationenvolumen kleiner als das Atomvolumen, nur bei den vier Elementen höheren At.-Gew. Ag, Cd, Pb, Tl ist das Umgekehrte der Fall. Bei Li, K, Rb stimmen die gefundenen Ionenradien sehr nahe mit den von LORENZ (Ztschr. f. Physik 2. 175; C. 1922. III. 1034) aus Diffusionsverss. im Quecksilber abgeleiteten Werten überein. (Ztschr. f. Physik 5. 324—30. 25/7. [11/5.] 1921. Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) PFLÜCKE.

### D. Organische Chemie.

**Franz Fischer und Hans Schrader**, *Über die trockene Destillation von Lignin und Cellulose*. Bei der Cellulose ist die bei der Dest. entstehende Menge W. mehr als doppelt so groß als beim Lignin (33 : 13), die Urteermenge nahezu doppelt so groß (23 : 12). Da ferner die Gasmenge etwa die gleiche ist (37 : 34), so liefert die Cellulose weniger als die Hälfte Halbkoks als das Lignin (25 : 57). Von den Bestandteilen des Urteers überwiegen bei Cellulose der neutralen Anteile die sauren, bei Lignin umgekehrt. Bei Cellulose machten die neutralen Bestandteile 31% des Urteers aus, während nur 8% Phenole und 9% Soda zersetzende Bestandteile gefunden wurden, beim Lignin betragen die neutralen Anteile 13%, die Phenole 34% u. die stärker sauren Verb. 16%. Die hohen Verluste sind durch die Löslichkeit eines Teils des Urteers in W. bedingt. Die Teerausbeute aus Cellulose ist sehr hoch (21 bzw. 24%). (Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle 5. 106—16. Mülheim-Ruhr. Sep. v. Vff.) ROSENTHAL.

**Franz Fischer und Hans Schrader**, *Über die Druckerhitzung von Cellulose und Lignin in Gegenwart von Wasser und wässrigen Alkalien*. Die Cellulose zerfällt beim Erhitzen unter Druck in Ggw. von W. mit steigender Temp. in steigendem Maße in in W. l. Verb., darunter Säuren, und in Gas, hauptsächlich CO<sub>2</sub>; schließlich hinterläßt sie nur noch verhältnismäßig wenig festen

Rückstand. Der von  $\text{CO}_2$  befreite Gasanteil besteht wahrscheinlich aus  $\text{H}_2$ . Bei  $200^\circ$  ist die Zers. noch schwach, bei  $300^\circ$  dagegen bereits recht weitgehend, so daß die gebildeten festen, dunkelbraunen Reaktionsprodd. nur noch etwa  $\frac{1}{4}$  der Menge der angewandten Cellulose ausmachen. Das Lignin liefert zwar auch etwas  $\text{CO}_2$ , bei weitem die Hauptmenge des Stoffes geht jedoch in kohleartige schwarze Körper über. Erhitzt man Sulfitlauge auf  $300^\circ$ , so wird offenbar durch Zusammenschluß zu größeren Molekülen ein großer Teil der Stoffe unl. und fällt als schwarzes Pulver aus. In Alkalien l. Huminsäuren sind in den dunklen Reaktionsprodd. sowohl bei der Cellulose als auch beim Lignin nur in geringer Menge vorhanden. — In Ggw. von Alkalien unter Druck erhitzt, zeigt sich die Cellulose zunächst bei  $200^\circ$  widerstandsfähiger als das Lignin; bei  $300^\circ$  aber wird sie tiefgreifend verändert und unter reichlicher  $\text{CO}_2$ -Abspaltung in Lsg. gebracht. Dabei bilden sich geringe Mengen eines stark riechenden Öles, ternärer Ameisensäure, Essigsäure und andere Umwandlungsprodd. der Cellulose. Ganz anders verhält sich das Lignin. Es geht schon bei  $200^\circ$  vollständig in Lsg. unter B. huminsäureartiger Stoffe. Die Lsg. ist tiefbraun und besitzt einen eigentümlichen Geruch. Erhitzt man diese Lsg. auf  $300^\circ$ , so treten die l. Huminsäuren zu größeren Gruppen zusammen und scheiden sich als schwarzbraune bis schwarze MM. aus. — Holz, Torf, Braunkohle und Steinkohle verhalten sich bei der Druckerhitzung mit  $\text{KOH}$  ihrer Zus. entsprechend. Schließlich behandeln Vff. die B. von Humussäuren aus Lignin und die Verseifung der Methoxylgruppen des Lignins. (Ges. Abh. z. Kenntnis der Koble 5. 332—59. [März 1921.] Mülheim-Ruhr. Sep. v. Vff.) ROSENTHAL.

Franz Fischer, Hans Schrader und Wilhelm Treibs, *Über den chemischen Abbau von Cellulose durch Druckoxydation*. Durch Druckoxydation der Cellulose bei  $200^\circ$  in Sodalslg. wurden etwa 42% des angewandten Gewichts in Form von Säuren gewonnen. Von diesen war nur ein kleiner Teil, nämlich  $\frac{1}{3}$ , Oxalsäure, dafür aber über die Hälfte Essigsäure. Ameisensäure war nur in geringen Mengen vorhanden. Nahezu  $\frac{1}{4}$  der gesamten Menge waren durch Ä. extrahierbare, nicht flüchtige Säuren, das sind 9% der angewandten trockenen Cellulose. Aus diesen Säuren wurden Fumarsäure und Bernsteinsäure isoliert. Die Ergebnisse der Druckerhitzung weisen darauf hin, daß sich auch Furmarcarbonsäuren darunter befinden. Unter den Prodd. der Oxydation wurden auch geringe Mengen Formaldehyd beobachtet, der als Vorstufe der Ameisensäure auftritt. Die Wrkg. der Druckoxydation bei  $200^\circ$  ist einmal hydrolysierend und dann oxydierend, so daß möglicherweise z. T. Zuckerarten gebildet werden, die dann weiterer Oxydation unterliegen. (Ges. Abh. z. Kenntnis der Koble 5. 211—20. [Jan. 1921.] Mülheim Ruhr. Sep. v. Vff.) ROS.

Franz Fischer, Hanz Schrader und Wilhelm Treibs, *Über den chemischen Abbau von Lignin durch Druckoxydation*. Das nach den Angaben von WILSTÄTTER u. ZECHMEISTER durch Behandeln von Holz mit hochkonz.  $\text{HCl}$  dargestellte Lignin hatte 60,6% C, 4,5% H, 12,6%  $\text{H}_2\text{O}$  und 3,3% Asche. Es wurde 3mal 2—3 Stdn. bei  $200^\circ$  mit Luft in 2,5-n. Sodalslg. geschüttelt. Das Reaktionsprod. war eine tiefbraune, auch in dünnen Schichten undurchsichtige Lsg. von ziemlich starkem, eigentümlichem Geruch; 44% des Lignins waren ungel. Im übrigen wurden erhalten: 0,101 Äquivalente Säuren insgesamt, davon mit Dampf flüchtig 0,0185, C als  $\text{CO}_2$  entwichen 8,4%, neutrales Öl 0,60%, Methylalkohol nicht bestimmt, Huminsäuren 9,6%, in Ä. l. nicht flüchtige Säuren 4,2%. — Durch 40 Stdg. Druckoxydation bei  $200^\circ$  in Ggw. von 2,5-n. Sodalslg. wurden erhalten: 0,55 Äquivalente insgesamt gebildete Säuren, davon 0,18 mit Wasserdampf flüchtige Säuren, 0,16 Oxalsäure. 18,9% nicht flüchtige Säuren, durch Ausäthern erhalten, 0,31% Mellithsäure, 4,2% in W. l. Ca-Salze, 4,5% Säuren aus den in Essigsäure l. Ca-Salzen, 4,7% Säuren aus den in der Hitze unl. Ca-Salzen (Benzolpentacarbonsäure), ferner 7,5% durch Ausziehen mit A. erhaltene Säuren (darin u. a. Mellithsäure und Oxalsäure). (Ges.

Abb. z. Kenntnis der Kohle 5. 221—29. [März 1921]. Mülheim-Rubr. Sep. v. Vff.) ROSENTHAL.

Franz Fischer, Hans Schrader und Wilhelm Treibs, *Druckerhitzung der alkalischen Lösungen, die bei der Druckoxydation von Cellulose und Lignin erhalten werden*. Aus den Na-Salzen organischer Säuren, die durch Druckoxydation von 100 g trockener Cellulose in Ggw. von Sodalsg. bei 200° gebildet waren, wurden durch Druckerhitzung auf 400° erhalten: Gase 6,5 l, Öle 1,5 g, teerartige Stoffe 2,7 g, flüchtige Säuren (*Essig- und Ameisensäure*) 0,28 Äquivalente, andere Säuren 1,2 g oder 0,014 Äquivalente. Aus den durch die gleiche Behandlung von Lignin erhaltenen Na-Salzen entstanden bei der Druckerhitzung auf 400°: Gase 3,4 l, Öl 1,6 g, flüchtige Säuren 0,17 Äquivalente, davon *Benzoessäure* 0,7 g, ferner *Huminsäuren* 2,0 g, *Isophthalsäure* 1,8 g, ausätherbare Säuren 1,1 g. (Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle 5. 311—18. [März.] 1921. Mülheim-Rubr. Sep. v. Vff.) ROSENTHAL.

Franz Fischer, Hans Schrader und Wilhelm Treibs, *Druckoxydation und Druckerhitzung von Huminstoffen aus Rohrzucker*. Nach dem Verf. von CONRAD und GUTHZEIT gewonnene Huminstoffe wurden  $8\frac{3}{4}$  Stde. der Druckoxydation bei 200° unterworfen. Die CO<sub>2</sub>-Zahl war nach dieser Zeit fast 0 geworden; es waren also im ganzen etwa 2,2 Äquivalente Säuren gebildet. Die erhaltene Lsg. war rotbraun und klar. Sie wurde angesäuert und die flüchtigen Säuren (0,27 Äquivalente) mit Dampf abgetrieben (*Essigsäure*). Aus dem Rückstand wurde durch Ausäthern ein zähes Öl in verhältnismäßig geringer Menge gewonnen, dessen Verarbeitung schwierig schien; er wurde deshalb zur Trockne verdampft und der braune, harte, hygroskopische Rückstand mit 20 ccm W. einer 3-std. Druckerhitzung bei 400° unterworfen. Die entweichenden Gase enthielten CO<sub>2</sub> und eine mit größter Wahrscheinlichkeit als Furan anzusprechende Substanz. Das feste Reaktionsprod. war ziemlich hell und roch schwach teerartig. Bei der W.-Dampfdest. ging ein halbfest werdendes, basisch riechendes Öl über. Aus dem Rückstand wurden nach dem Abfiltrieren u. Ansäuern die flüchtigen Säuren abdest. Sie enthielten niedere Fettsäuren und *Benzoessäure*. Der aus dem h. filtrierten Rückstand der W.-Dampfdest. beim Erkalten abgeschiedene weiße Körper wurde bei 200° sublimiert; er erwies sich als ein Gemisch von *Iso- und Terephthalsäure*. (Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle 5. 230—34. [Januar.] Mülheim-Rubr. Sep. v. Vff.) ROSENTHAL.

Wilhelm Treibs, *Über die Eigenschaften der Benzolcarbonsäuren*. Literaturzusammenstellung nachstehender Säuren: *Mellithsäure, Benzolpentacarbonsäure, Mellophansäure, Prehnitsäure, Pyromellithsäure, Hemimellithsäure, Trimellithsäure, Trimesinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Benzoessäure*. (Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle 5. 577—619. [März 1921.] Mülheim-Rubr. Sep. v. Vff.) ROSENTHAL.

P. H. Beyer, *Die Nitrierung, Chloricrung und Bromierung der m-Oxybenzoessäure*. I. Die Nitrierung der m-Oxybenzoessäure. Bei der Nitrierung der m-Oxybenzoessäure in wss. Lsg. sollen nach GRIESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 403) die 3 Isomeren: *4-Nitro-m-oxybenzoessäure* vom F. 234—235°, *2-Nitro-m-oxybenzoessäure* vom F. 181—182° und *5-Nitro-m-oxybenzoessäure* vom F. 171—172° entstehen. Vf. hat nun die *5-Nitro-m-oxybenzoessäure* aus der *s-Dinitrobenzoessäure* durch partielle Red. ihres Methylresters mittels H<sub>2</sub>S in alkoh.-ammoniakalischer Lsg. und darauffolgende Behandlung des reduzierten und verseiften Esters mit HNO<sub>3</sub> dargestellt. Die so erhaltene Säure ist nicht identisch mit der von GRIESS. Sie bildet blaßgelbe Krystalle vom F. 194—195°. Dagegen wurde die Säure vom F. 171—172° als *6-Nitro-m-oxybenzoessäure* erkannt. Sie wurde auf folgendem Wege gewonnen: *m-Acetylaminobenzoessäure* wurde in bekannter Weise zur *6-Nitro-m-acetylaminobenzoessäure* (F. 208°) nitriert und diese durch Kochen mit NaOH in die *6-Nitro-m-oxybenzoessäure* verwandelt.

II. Die Chlorierung der *m*-Oxybenzoesäure. Die Einw. von Cl auf eine Lsg. der Säure in  $CS_2$  nach MERCK liefert neben einfachen auch eine große Menge höher chlorierter Derivv. Die Chlorierung wurde daher in Eg.-Lsg. mit nur 1 Mol  $Cl_2$  ausgeführt. Dabei bilden sich nur 2 Isomere, die *2*-Chlor-*m*-oxybenzoesäure vom F. 156,5—157,5° und die *6*-Chlor-*m*-oxybenzoesäure vom F. 178—179°, die über ihre Methylester leicht getrennt werden können. Die *4*-Chlor-*m*-oxybenzoesäure entsteht nicht in nachweisbarer Menge. Sie wurde aus der *4*-Aminosäure in üblicher Weise bereitet und hat den F. 219,5—220,5°. Die Konst. der beiden oben genannten Isomeren wurde in analoger Weise bewiesen.

III. Die Bromierung der *m*-Oxybenzoesäure. Auch für diese Operation eignet sich als Lösungsm. Eg. besser als  $CS_2$ . Man erhält nur ein einziges Reaktionsprod. vom F. 226,5—227,5°, das als *4*-Brom-*m*-oxybenzoesäure erkannt wurde. Zu der gleichen Säure gelangt man nämlich auch von der bekannten *4*-Amino-*m*-oxybenzoesäure EINHORNs (LIEBIGs Ann. 311. 26; C. 1900 II. 184). Die *6*-Brom-*m*-oxybenzoesäure wurde aus der entsprechenden Nitroverb. dargestellt. Ihr F. ist infolge Zers. unscharf; bei 185° ist sie vollständig geschmolzen. — Die untersuchten Rkk. verlaufen also im Einklang mit den Forderungen der Substitutionstheorie. (Rec. trav. chim. Pays-Bas [4] 40. II. 621—31. 15/11. [13/9.] 1921. Amsterdam, Universität Riva.)  
OEHLE.

P. Sisley, *Gegenwärtiger Stand unserer Kenntnisse über die Konstitution des Tannins*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 273—81. April 1922. [16/12. 1921.] — C. 1922. III. 924.)  
SIELSCH.

Franz Fischer und Hans Schrader, *Über die Entcarboxylierung organischer Säuren*. Durch 3-std. Druckerhitzung auf 400° in Ggw. überschüssiger Sodalg. wurden aus 3,3 g *Phthalsäure* 0,7 ccm *Bzl.* und 0,44 g *Benzoessäure*, daneben Spuren von *Phthalsäureanhydrid* erhalten. Der Fehlbetrag ist zu Lasten des *Bzl.* zu schreiben, von dem ein Teil bei der Aufarbeitung verdampfte. (Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle 5. 307—10. [Sept.] 1920. Mülheim-Ruhr. Sep. v. Vf.) Ro.

Gustav Heller, Hilde Lauth und Arnold Buchwaldt, *Notiz über Cinnamoylameisensäuren*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 483; C. 1922. I. 817.) Den Vff. war die Darst. von *m*- u. *p*-Nitrocinnamoylameisensäure durch CIUSA (Gazz. chim. ital. 49. I. 168; C. 1919. III. 756) mittels Kondensation in alkal. Lsg. entgangen; ihr Vers. war in saurem Medium erfolgt. Damit bleibt aber der Unterschied in der Kondensationsfähigkeit der 3 Nitrobenzaldehyde für diesen Fall bestehen. Benzaldehyd läßt sich mit Brenztraubensäure in Ggw. von HCl kondensieren (vgl. CLAISEN u. CLAPARÈDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 2472), anscheinend unter B. eines Gemisches von Stereoisomeren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2679. 16/9. [14/7.] Leipzig, Lab. f. angew. Chem. u. Pharm. d. Univ.)  
BENARY.

Sri Krishna und Frank George Pope, *Die Wirkung von Kaliumjodid und -jodat auf einige Oxyssäuren*. Bei der Anwendung von KUXs Methode der Carbonylbeat. (Ztschr. f. anal. Ch. 32. 129) auf *Salicylsäure* stellte sich heraus, daß die Gleichung  $6R \cdot CO_2H + 5KJ + KJO_3 = 6R \cdot CO_2K + 3J_2 + 3H_2O$  nicht erfüllt wurde, sondern daß — ebenso wie aus *p*-Oxybenzoesäure — unter Abspaltung von  $CO_2$  *2,4,6*-Trijodphenol, F. 158°, sich bildete. Analog geben die *3*- und *5*-Nitrosalicylsäuren anscheinend das *2,4(5),6*-Trijodnitro-*3*-phenol, gelbe Platten aus *Bzl.*, F. 148°, und *3,5*-Dinitrosalicylsäure ebenso ein *Trijoddinitrophenol*, glänzende Platten aus *Bzl.*, F. 165°. Keine Eliminierung der  $CO_2$ -Gruppe erfolgt bei *Anthranilsäure*, die in ( $\beta$ -)*3*-Jod-*2*-aminobenzoessäure, F. 208—209°, und *Acetylanthranilsäure*, die in eine *Jodacetylanthranilsäure*,  $C_9H_5O_2NJ$ , vom F. 175°, glänzende Platten, übergang. (Journ. Chem. Soc. London 121. 798—800. Mai. [1/4.] London, Univ.)  
BEHRLE.

S. C. J. Olivier, *Über die Konstitutionsformel des Kautschuks nach Harries*. Das bei der Behandlung einer Lsg. von Kautschuk in Chlf. mit Ozon entstehende *Ozonid* ist keine einheitliche Substanz. Sie enthält noch nach öfterem Umfällen mittels PAc. 0,48% Cl und nimmt nach längerem Trocknen im Vakuum über CaCl<sub>2</sub> und KOH bezw. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beträchtlich an Gewicht ab. Unter den flüchtigen Substanzen wurde *Lävulindehyd* durch die Farbenrk. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und KOH nachgewiesen. Beim Trocknen über CaCl<sub>2</sub> und NaOH steigt das Mol.-Gew., während es beim Aufbewahren über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abnimmt. — Wendet man einen Überschuß von Ozon an, so erhält man einen Nd., dem man mit h W. eine Substanz entziehen kann, die in Nadeln oder Blättchen kristallisiert und bei 196—197° unter Zers. schm. Sie erwies sich als das *Diperoxyd des Lävulindehyds*. Das daneben gewonnene Ozonid hatte ein beträchtlich geringeres Mol.-Gew. (325—490), das ebenfalls beim Trocknen zunahm, auch über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bzgl. seiner Zus. nähert sich dieses Prod., das im Vakuum nicht erstarrt, dem *Dioxozonid* von HARRIES. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß bei der Einw. des Ozons das Kautschukmolekül abgebaut wird. — Auch die Zers. des *Chlorhydrates des Kautschuk* führt zu keinen einheitlichen Stoffen. — Die von HARRIES aufgestellte Konstitutionsformel (5 zu einem Ring geschlossene Isoprenkomplexe) wird zugunsten der WEBERschen Ansicht (lange, offene Kette) abgelehnt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. [4] 40. II. 665—76. 15/11. [30/9] 1921. Wageningen, Landw. Hochschule.)  
OHLE.

E. Kleucker, *Bemerkung zur gegenseitigen Beeinflussung von Substituenten in mehrfach substituierten Benzolen*. Bezüglich einer Bemerkung in seiner Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1636; C. 1922. III. 508) gibt Vf. an, daß ANGELI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 344; C. 1922. III. 40) bereits darauf hingewiesen hat, daß die gegenseitige Beeinflussung von Substituenten in o- und p-disubstituierten Benzolen ebenso zu erklären ist, wie die zwischen Gruppen am Ende offener ungesätt. Bindungen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2941. 16/9. [30/7.]  
BENARY.

Gustav Heller, *Neue Isomerien in der Isatinreihe*. (V. Mitteilung.) (Vgl. HELLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1547; C. 1920. III. 666. HELLER u. BENADE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1006; C. 1922. I. 1295.) Das Verh. weiterer substituierter Isatine bei den isomerisierenden Rk. wurde untersucht. — Einw. von Benzoylchlorid auf 5,7-Dibromisatinsilber ergab nur geringe Mengen einer isomeren Form, und zwar der alkaliunl. (vgl. HELLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2221; C. 1921. III. 537), hauptsächlich N-Benzoyldibromisatinsäure, die mit sd. Essigsäureanhydrid N-Benzoyldibromisatin liefert. Mit Acetylchlorid entstand aus dem Ag-Salz N-Acetyldibromisatin, durch Acetylieren von Dibromisatin nicht erhältlich. Dibromisatinlactimäther entsteht aus dem Ag-Salz mit CH<sub>3</sub>J; im Gegensatz zu den lichtempfindlichen O-Alkyläthern des Isatins u. 5-Bromisatins ist er sehr beständig. Die Alkalisalze des Dibromisatins sind weit beständiger als die des einfachen Isatins, auch bei Ggw. von W. scheiden sie sich fast völlig ab und die Ringaufspaltung erfolgt viel langsamer. Auch hier wurde ein farbloses Prod., anscheinend eine labile Anlagerungsverb., selbst in 50%ig. A. beobachtet. Einw. von Benzoylchlorid auf 4-Chlor-5-bromisatinsilber ergab hauptsächlich N-Benzoylchlorbromisatin neben geringen Mengen einer dunklen, nicht kristallisierenden alkaliunl. Verb., die als zu der vierten Reihe der Isatinisomeren gehörig betrachtet wird. Bei analoger Rk. lieferte 5,7-Dichlorisatin N-Benzoyldichlorisatinsäure neben wenig N-Benzoyldichlorisatin u. etwas Dichlorisatol, vom Verh. des Isatols. In organischer Lsg. ist es auch unbeständig und geht schon beim Umkristallisieren aus Eg. entsprechend dem Dimethylisatol in ein Isomeres, einstweilen 5,7-Dichlorisatin IV genannt, über (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 188. 1279; C. 1918. I. 541. 1919. I. 643). Die Verb. findet sich auch unter den Prodd. der Rk. Dichlorisatin-O-methyläther ent-

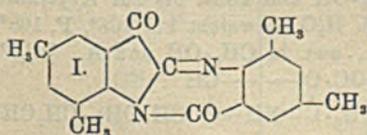
steht in n. Rk. aus dem Ag-Salz mit  $\text{CH}_3\text{J}$ . Gegen Licht sehr beständig, wird er verhältnismäßig leicht durch Essigsäureanhydrid in ein Isatoid verwandelt, das beim Erhitzen mit Eg. + HBr unter B. von Dichlorisatin gespalten wird. Die Resultate von HELLER u. BAUMGARTEN beim 5,7-Dimethylisatin wurden hinsichtlich der Isomeren bestätigt. Das primär entstehende Dimethylisatinlactim löst sich in Bzl. mit derselben roten Farbe wie der Lactimäther. Bei der Umlagerung mit Alkali wurde in der Mutterlauge N-Benzoyldimethylisatinsäure aufgefunden. Die Darst. des O-Methyläthers gelang beim Erwärmen des Ag-Salzes mit  $\text{CH}_3\text{J}$  in Bzl. nicht über  $70^\circ$ , da beim Erhitzen Umwandlung in ein Isatoid erfolgt. Daher ist der durch Rk. bei  $100^\circ$  von HELLER und BAUMGARTEN erhaltene Lactimäther das zugehörige Isatoid. [Entsprechend zu korrigieren ist die B. von 5,7-Dimethylmethylisatoid statt Dimethylactimäther aus Dimethylisatolmethyläther (l. c.)] Das Isatoid geht am Licht in eine wahrscheinlich als das Anthranilid (I.) anzusehende Verb. über. 7-Methylisatin gab in A. mit Ag-Acetat kein Salz von n. Zus., es gab mit Benzoyl- oder Acetylchlorid in Bzl. nur Methylisatin zurück. Die Verb. war auch sonst sehr indifferent, nur die Darst. des Acetylderiv. ging gut von statten.

Verss. gemeinsam mit Walter Benade und Otto Hochmuth. *N*-5,7-Dibromisatinsilber,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{NBr}_2\text{Ag}$ , aus Dibromisatin in h. W. mit Ag-Acetat. Grauvioletter Nd., mit A. u. Ä. gewaschen, ll. in Pyridin rötlich. Reinigung von technischem Dibromisatin durch Erwärmen mit wss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  unter B. von dibromisatinsäurem Na. F. 248—249°; gibt eine wl. Disulfidverb. — *N*-Benzoyl-5,7-dibromisatinsäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{NBr}_2$ , aus Ag-Salz mit Benzoylchlorid in sd. Bzl. Filtrierter Lsg. eingeeengt. Daraus abgeschiedenes Rohprod. mit Na-Acetat in W. verrührt. Säure aus dem Filtrat beim Ansäuern. Ll. in h. Eg., A., Essigester, Aceton, wl. in Bzl. u. Lg. Aus Essigester + Lg. Nadelbüschel, F. 207—208° unter Gasentw. Aus dem in Na-Acetat unl. Rückstand Dibromisatin mit verd. NaOH entfernt. Ungel. ziegelrote Verb.,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{NBr}_2$  (?), aus viel Toluol feine Nadelchen, F. oberhalb  $300^\circ$ , aus Xylol nicht unverändert, unl. in Säuren u. Alkalien. — *N*-Benzoyl-5,7-dibromisatin,  $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{O}_3\text{NBr}_2$ , aus der Säure mit rd. Essigsäureanhydrid in 5 bis 10 Minuten. Ll. in Aceton, h. A. u. Essigester, wl. in Ä. u. Lg. Aus Essigester + PAc. gelbe Krystalle, F. 161—162°. Langsam l. in k. verd. Alkalien, rascher beim Erwärmen, auch mit W. unter B. von 5,7-Dibromisatinsäure. — *N*-Acetyl-5,7-dibromisatin,  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3\text{NBr}_2$ , aus Ag-Salz mit Acetylchlorid u. Bzl. auf dem Wasserbade. Gelbe Tafeln, F. 133°, im allgemeinen ll. Beim Lösen in verd. NaOH B. von *N*-Acetyl-5,7-dibromisatinsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{NBr}_2$ , farblose Nadelbüschel, F. 204° aus Essigester + PAc. — 5,7-Dibromisatinlactimäther,  $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4\text{NBr}_2$ , Darst. in Bzl. Mit Lg. rote Krystalle, F. 164—165°. Gegen Bzl. bei  $200^\circ$  u. sd. Essigsäureanhydrid beständig, auch intensive Bestrahlung veränderte kaum. — 5,7-Dibromisatin- $\alpha$ -phenylhydrazon,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ON}_3\text{Br}_2$ , aus dem Äther mit Phenylhydrazin beim Erwärmen in Lg. Dunkelrote Nadeln, wl. in h. A., leichter in Bzl., Aceton und Essigester; aus Eg. F. 218° unter Gasentw.. Aus dem Lactimäther in k. Bzl. mit Phenylhydrazin. Entfärbung unter B. eines Additionsprod., dann intensive Rotfärbung; nicht in h. Bzl. Beim Erhitzen des Hydrazons mit Zinkstaub und NaOH Red., beim Stehen des Filtrats B. von Tetrabromindigo. — 5,7-Dibromisatin- $\alpha$ -anilid u. -anil,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Br}_2$ , aus dem Lactimäther mit h. Lg., bis die Farbe über Braun nach Blau übergegangen. Wl. in h. A., Bzl., Lg., ll. in Eg., Aceton u. Essigester. Aus Lg. metallglänzende bräunliche Stäbchen des Anilids, F. 189°, aus A. hellblaue Nadeln des Anils, F. 174—175° (vgl. PUMMERER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 338; C. 1911. I. 815). Mit Zn u. NaOH Entfärbung, an der Luft wieder Oxydation. In A. mit Na-Äthylat blaues Na-Salz, mit wss. Ag-Acetat in A. blaues Ag-Salz, beide als N-Salze aufzufassen. — 5,7-Dibromisatinanil,  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Br}_2$ , aus Anilid mit Anilin auf dem Wasserbade. Aus Bzl. tiefrote Nadeln, F. 236—237°, swl. in h. A.

Eg. u. Lg., ll. in Bzl., Essigester, Aceton. Mit h. HCl Spaltung: gegen Alkalien sehr beständig, mit Na in A. nur B. eines N-Salzes. — *Ag-Salz*,  $C_{10}H_7N_3Br_2Ag$ , aus Dianil in A. mit h. wss. Ag-Acetat blauer Nd, mit A. u. Ä. gewaschen. Unl. in  $NH_3$ , ll. in Pyridin mit blauer Farbe — *N-5,7-Dibromisatinnatrium*,  $C_8H_5O_2NBr_2Na$ , aus Dibromisatin in A. mit 8%ig. NaOH sofort dunkelvioletter Nd. Bei Zugabe von Na in A. zu Dibromisatin in A. zwar Violettfärbung, hauptsächlich aber B. einer farblosen, flockigen Verb., anscheinend eines Additionsprod., das sich an der Luft rasch dunkel färbt. Auch beim K-Salz war ein derartiges Zwischenprod. erkennbar. Hinsichtlich der Beständigkeit der Salze und ihres Überganges in dibromisatinsäure Salze vgl. die Tabelle im Original. — *4-Chlor-5-bromisatinsilber*,  $C_8H_5O_2NClBrAg$ , blaugrau, in k. Pyridin rotviolett l. Darst. in A. mit Ag-Acetat aus dem Isatin, dessen Reinigung aus technischem mit A. + Aceton (1:1) geachab, F. 265–266° (höher nach GRANDMOUGIN u. SEYDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2367; C. 1914. II. 881). — *N-Benzoyl-4-chlor-5-bromisatin*,  $C_{15}H_9O_3NClBr$ , aus dem Salz mit Benzoylchlorid in Bzl. auf dem Wasserbade. Im Filtrat erst fast schwarzer, amorpher Nd., wl. in organischen Mitteln, in alkoh. Kali dunkel l., beständig gegen h. wss. Alkalien, dann gelbe, plattenförmige Krystalle des Benzoylderiv., F. 196°, ll. in h. Bzl. u. Essigester, wl. in h. A., Eg. u. Lg. Mit w. verd. Alkali Aufspaltung zur *N-Benzoyl-4-chlor-5-bromisatinsäure*, F. 186°. — *4-Chlor-5-bromisatin-2-phenylhydraxon*,  $C_{14}H_9ON_2ClBr$ , aus Ag-Salz mit  $CH_3J$  in Bzl. *O-Methyläther*, aus Bzl. u. Lg. schwer von Halogenisatin befrei-bar, F. unscharf 173°. *α-Hydraxon*, B. in Bzl.; aus A. feine dunkelrote Nadeln, wl. in h. A., Aceton, Bzl., Lg., leichter in Eg. u. Essigester, F. 235° (Zers.). Beim Stehen mit Zinkstaub u. NaOH, dann Erwärmen der Lsg. B. von Halogenindigo. — *Anilid*, aus dem Lactimäther und Anilin in Bzl., im allgemeinen wl., aus A. F. 276–277° (Zers.). — *5,7-Dichlorisatinsilber*,  $C_8H_5O_2NCl_2Ag$ , violett mit Stich ins Graue, ll. in Pyridin mit intensiver, blautüchtig roter Farbe; mittels Ag-Acetat aus Dichlorisatin, Reinigung über das in k. W. mäßig l. dichlorisatinsäure Na. — *N-Acetyl-5,7-dichlorisatinsäure*,  $C_{10}H_7O_4NCl_2$ , aus Ag-Salz mit sd. Acetylchlorid und Bzl. Braune Krystalle, in Na-Acetatlg. und organischen Mitteln ll., außer PAe. Aus Eg. schwach fleischfarbene Prismen, F. 204° unter geringer Gasentw. und Zers. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Rückbildung von Dichlorisatin. — Einw. von *Benzoylchlorid* auf *5,7-Dichlorisatinsilber*, in Bzl. auf dem Wasserbade liefert ein braunes Filtrat, aus diesem fällt zuerst Dichlorisatin aus, dann ein Gemisch von *Dichlorisatin IV* und *5,7-Dichlorisatol*, trennbar mit wss. Na-Acetatlg., in der letzteres l. Fällt beim Ansäuern als gelbe Verb. F. 205° unter geringer Gasentw.; l. in konz.  $H_2SO_4$  schwach rötlich. Keine Indophenlnrk. L. in verd. NaOH mit carminroter Farbe, die in einigen Stdn. verblaßt, darnach beim Ansäuern Dichlorisatin. Beim Umkrystallisieren Umwandlung in *Dichlorisatin IV*,  $C_8H_5O_2NCl_2$  (vgl. oben) von etwas Dichlorisatin mit k. Aceton befreit. Im allgemeinen wl., unl. in wss. Alkalien. Aus Eg. rote Krystalle, F. 313°. Reagiert nicht mit Diazomethan. In A. u. Phenylhydrazin beim Erwärmen l., mit Essigsäure rötliche Verb., unl. in Alkali F. 205°. In konz. alkoh. Kali mit schwach roter Farbe l., die sich durch W. vertieft. Allmählich Verblässen der Lsg., Nd. schwach gelb gefärbter Nadeln in geringer Menge, chlorhaltig. Aus Eg. F. 119°. L. in konz. HCl, mit W. wieder fällbar. In alkoh. KOH farblos l.

*N-Benzoyl-5,7-dichlorisatinsäure*,  $C_{15}H_9O_4NCl_2$ , in den Benzolmutterlaugen bei Darst. der beiden vorigen Verb. neben dem zugehörigen Isatin, trennbar mit wss. Na-Acetat, worin die Säure l. ist. Nach dem Ansäuern aus Eg. farblose Nadelbüschel, F. 215° unter Rötung u. lebhafter Gasentw., ll. in A., Aceton, Essigester, wl. in Bzl. — *N-Benzoyl-5,7-dichlorisatin*,  $C_{15}H_7O_3NCl_2$ , aus h. Lg. gelbe Platten, F. 146°, im allgemeinen ll. Geht mit Alkali in die Säure über, diese mit Essig-

säureanhydrid ins Isatin. — *5,7-Dichlorisatinlactimäther*,  $C_9H_5O_4NCl_2$ , aus Ag-Salz mit  $CH_3J$  in sd. Bzl. Aus PAe. rote, ll. Prismen, F. 158°, allmählich l. in Alkali zu Dichlorisatinsäure. — *5,7-Dichlorisatin- $\alpha$ -phenylhydrazon*,  $C_{14}H_9ON_2Cl_2$ , mit Phenylhydrazin Entfärbung der alkoh. Lsg. des Lactimäthers unter B. eines Additionsprod., dann Dunkelrotfärbung. Aus Eg. dunkelrote Nadelchen, F. 217 bis 218° unter Aufschäumen. Wl. in Aceton, Essigester, etwas leichter in Bzl., A. u. Eg. Beim Erwärmen mit NaOH und Zinkstaub Entfärbung, beim Stehen an der Luft B. blauer Flocken (Tetrachlorindigo). — *Tetrachlormethylisatoid*,  $C_{17}H_9O_4N_2Cl_4$ , aus Dichlorisatinlactimäther bei Belichtung in geringer Menge als Sublimat; beim Erwärmen des Äthers mit Essigsäureanhydrid auf 50–60°. Aus Lg. F. 127°, wird gegen 180° wieder fest und schm. wieder gegen 222°. Nur schwach braune Indopheninrk. L. in w. NaOH unter vorübergehender rötlichbrauner Färbung, k. nur sehr langsam; beim Ansäuern Nd. von 5,7-Dichlorisatin. Die Verb. scheint zur  $\gamma$ -Reihe gehörig. Mit h. Eg. und HBr keine analoge Rk. wie beim einfachsten Methylisatoid (HELLER und BENADE, l. c.), sondern Spaltung zu Dichlorisatin. — *N-Benzoyl-5,7-dimethylisatinsäure*,  $C_{17}H_{15}O_4N$ , erhalten bei Rk. von 5,7-Dimethylisatinsilber mit Benzoylchlorid nach HELLER und BAUMGARTEN, es entstand bei Umlagerung des ungereinigten Dimethylisatinlactims in Dimethylisatolnatrium im Filtrat auf Zusatz von HCl eine milchige Trübung, dann allmählich farblose Kristalle. Zur Reinigung mit  $Na_2CO_3$ -Lsg. umgel. Aus Eg. Tetraeder, F. 208° unter Gasentw. u. Zers. Ll. in A., Aceton u. Essigester, wl. in Bzl. u. Lg. Bei kurzem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid mit W. Nd. von *Benzoyldimethylisatin*, gelbe Plättchen aus Eg, F. 172°, ll. in Bzl, Aceton, Chlf., Essigester. Mit Alkali Regenerierung der Säure. — *5,7-Dimethylisatinlactimäther*,  $C_{11}H_{11}O_4N$  (Darst. vgl. oben). Aus Lg. ll. dunkelrote, verwachsene Prismen, F. 140–141°. Gegen Licht sehr beständig. Gibt durch Lösen in Alkali und Ausfällen 5,7-Dimethylisatin. — *5,7-Dimethylisatin- $\alpha$ -phenylhydrazon*,  $C_{16}H_{15}ON_2$ , aus dem Äther in A. nach vorübergehender Entfärbung. Aus Eg. rote Stäbchen, F. 234° unter Gasentw. und Zers., wl. in Bzl., Lg., leichter in A. u. Aceton. Red. beim Erwärmen mit Zn u. NaOH. Im Filtrat an der Luft indigblaue Flocken. — *5,7-Dimethylmethylisatoid*, beim Erwärmen des Äthers mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade oder Erhitzen mit 4-facher Menge Toluol (in verd. Lsg. keine Rk.). Nach Verrühren mit verd. Alkali aus  $CH_3OH$  rote Kristallplatten, F. 237° (Aufschäumen und Dunkelfärbung). Wl., keine Indopheninrk., l. in konz. HCl orangerot, identisch mit der als Dimethylisatin-II-methyläther beschriebenen Verb. Beim Verreiben mit stark verd. Alkali



am Sonnenlicht Übergang der Farbe in Gelb, vermutlich unter B. von *Anhydro- $\alpha$ -dimethylisatindimethylanthranilid* (L). — *N-Acetyl-7-methylisatin*,  $O_{11}H_9O_3N$ , aus 7-Methylisatin mit sd. Essigsäureanhydrid in Ggw. von 2 bis 3 Tropfen konz.  $H_2SO_4$  ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. Aus Bzl., dann Lg. gelbe Plättchen, F. 163°, im allgemeinen ll. Mit sd. HCl Rückbildung von Methylisatin. Aus alkal. Lsg. beim Fällen *N-Acetyl-7-methylisatinsäure*, aus Eg. farblose Nadeln, F. 175°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2681–97. 16/9. [14/7.] Leipzig, Lab. f. angew. Chem. u. Pharm. d. Univ.)

BENARY.

Gustav Heller, *Notiz über 3-Oxy-2-phenylindazol*. Seine Ansicht, daß die Verb. in zwei isomeren Formen existiert (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2769; C. 1917. I. 211), hält Vf. entgegen der Meinung von v. AUWERS u. HÜTTENES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1120; C. 1922. III. 264), daß beide gleich sind, aufrecht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2680. 16/9. [14/7.] Leipzig, Lab. f. angew. Chem. u. Pharm. d. Univ.)

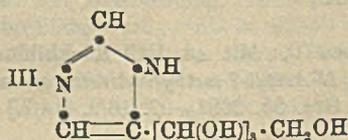
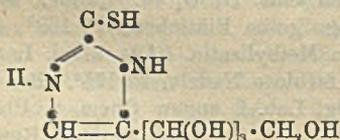
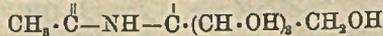
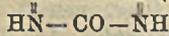
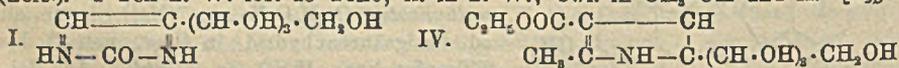
BENARY.

H. Pauly und E. Ludwig, *Imidazoldicarbonensäure zur Kennzeichnung und Trennung von organischen Basen*. Die Imidazoldicarbonensäure ist eine 2-basische Säure, welche in der ersten Dissoziationsstufe HCOOH an Stärke übertrifft. Die Dissoziationskonstante  $K (= 100 k)$  beträgt im Mittel 0,00285, bei der zweiten Dissoziationsstufe ist  $K = 6,44 \cdot 10^{-8}$ . Die Imidazoldicarbonensäure ist in k. W. unl. und bildet mit Basen wl. saure Salze, die in verschiedenen Fällen zur Isolierung und Trennung von Basengemischen verwendet werden können. 1000 Tle. W. lösen bei 100° 1,46 g Imidazoldicarbonensäure, bei 20° 0,29 g. In A. ist sie unl. Über die Löslichkeit und Eigenschaften verschiedener Salze orientiert nachstehende Tabelle:

Imidazoldicarbonsaure Salze von	Löslichkeit		F.	Krystallart
	in 1000 Tln. W.	in A.		
NH <sub>4</sub> . . . . .	4,0 (20°)	unl.	275° zers.	Prismen
H <sub>2</sub> N—H <sub>2</sub> N . . .	6,1 (20°)	fast unl.	über 260°	filzige Nadeln
CH <sub>3</sub> ·NH <sub>2</sub> . . . .	96,4 (20°)	ll.	240—245°	Prismen
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH . . . .	351 (20°)	ll.	238—239°	prismatische Tafeln
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N . . . . .	127 (20°)	ll.	264—265°	Nadeln
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·NH <sub>2</sub> . . . .	178 (20°)	ll.	253—254°	Tafeln
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ·NH . . . .	449 (20°)	ll.	180°	Prismen
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·NH <sub>2</sub> . . . .	273 (20°)	ll.	212°	Prismen
n-Butylamin . . . .	105 (20°)	ll.	225—227°	Tafeln
Guanidin . . . . .	4,9 (20°)	unl.	241—242°	feine Nadeln
Imidazol . . . . .	14,0 (20°)	wl.	245°	lange Nadeln
Piperidin . . . . .	18,7 (20°)	l.	221—222°	längliche Tafeln
d-Coniin . . . . .	36,0 (20°)	l.	208—209°	Tafeln
Atropin . . . . .	73,3 (20°)	l.	93°	derbe Prismen
l-Histidin . . . . .	6,7 (20°)	unl.	253—254° zers.	Nadeln

Die Eigenschaften der Salze des Nicotins, Arginins und Lysins sind wenig bemerkenswert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 121. 165—69. 24/8. [21/3.] Würzburg.) GU.

Herm. Pauly und Ernst Ludwig, *Glucosamin als Bildner heterocyclischer Verbindungen*. *Glucimidazol*, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>· $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O (I). Aus 5 g Glucosaminchlorhydrat und 4 g mit 40 ccm W. aufgeschlämmtem AgOCN. Aus dem konz. Filtrat krystallisiert das Prod. in Nadeln vom F. 130—135°, rascher beim Aufnehmen in CH<sub>3</sub>·OH und Zugabe von A. ll. in W. und CH<sub>3</sub>·OH, wl. in A., unl. in Ä. und anderen organischen Lösungsm. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> in W. = -49,36°. —  *$\mu$ -Thiolglucimidazol*, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S + H<sub>2</sub>O (II). Man erhitzt 10 g Glucosaminchlorhydrat und 5 g KCNS in konz. wss. Leg. 1—2 Stdn., löst in CH<sub>3</sub>·OH und konz. bis zur Krystallisation. Kleine, verfilzte Nadeln aus h. W., 1 Mol. H<sub>2</sub>O entweicht bei 105°, F. 168° (Zers.). 1 Teil k. W. löst 15 Teile, ll. in h. W., swl. in CH<sub>3</sub>·OH und A. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup>

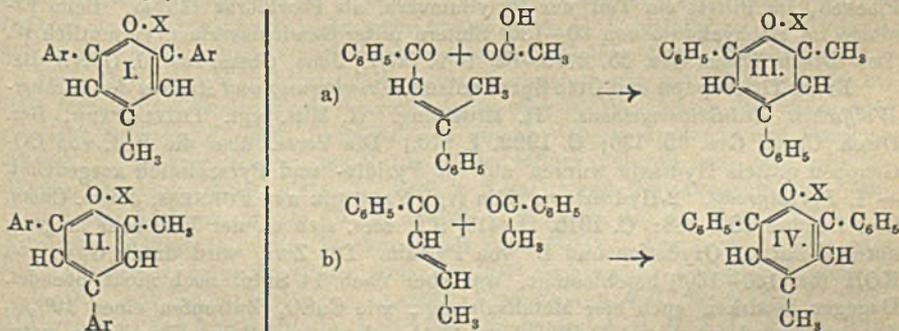


in W. = -17,94°. Mit Hinblick auf das im Mutterkorn vorkommende Thiohistidinbetain (Ergothionein) halten es Vf. für möglich, daß die B. des Imidazolkerns in der Natur analog der beschriebenen Synthese verläuft. — *Glucimidazol* (III). 5 g Thiol, gel. in w. W., werden mit 30 ccm 3% ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1 Stde. auf 60° erwärmt, bis kein SO<sub>2</sub> mehr entweicht, die gebildete H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entfernt, mit HgCl<sub>2</sub> + Soda gefällt und der Nd. zerlegt. Aus der konz. Leg. krystallisiert das Chlorhydrat, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>·HCl,

büschelige Nadeln, F. 162° (Zers.), sl. in W., wl. in A. Auch die anderen Salze sind in W. l. Nur das Imidazoldicarbonsäuresalz ist weniger l., dissoziiert aber leicht. Die freie Base konnte nicht kristallisiert erhalten werden. Bei der Oxydation des Thiols mit  $\text{HNO}_3$  wurde nach Entfernung der gebildeten  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{AgNO}_3$  ein amorphes Ag-Salz von annähernd der Zus.  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Ag}$ ,  $\text{AgNO}_3$  erhalten. Mit stärkerer  $\text{HNO}_3$  entsteht aus dem Thiol, wie aus dem Glucimidazol Imidazolcarbon säure. —  $\alpha$ -Methylglucopyrrol- $\beta$ -carbon säureäthylester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$  (IV.). Aus 5 g Glucosaminbase u. 4 g Acetessigester beim Erhitzen auf dem Wasserbade. Die über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz. M. kristallisiert aus h. A. Sternförmig gruppierte Nadeln, F. 120°. L. in W. und h. A., unl. in Ä. und Chlf. Beim Erhitzen mit Zn-Staub Entw. von Pyrroldämpfen.  $[\alpha]_D^{20}$  in W. = +49,68°. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -acetylglucopyrrol,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$ . Darst analog wie IV. aus Acetylaceton u. Glucosamin. Feine Nadeln aus A., F. 98°. Pyrrolrk. positiv.  $[\alpha]_D^{20}$  in W. = -25,14°. — Beim Erhitzen von Glucosaminchlorhydrat mit  $\text{ZnCl}_2$  entstehen beträchtliche Mengen von Pyrrol oder Pyrrolen. Die bei der trockenen Dest. der Knochen gebildeten Pyrrolbasen entstehen wahrscheinlich in ähnlicher Weise aus dem Glucosamin des Chondromucosins. (Ztschr. f. physiol. Ch. 121. 170—76. 24/8. [21/3] Würzburg.)

GUGGENHEIM.

Wilhelm Schneider und Albert Ross, Über Pyranhydrone. 3. Mitteilung. Zur Konstitution der Methyl-diarylprryliumverbindungen. (Vgl. SCHNEIDER und MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1484; C. 1921. III. 474. SCHNEIDER u. SEEBACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2285; C. 1922. I. 40.) Die von DILTHEY aus aromatischen Aldehyden und Methylketonen mit Essigsäureanhydrid und  $\text{FeCl}_3$  erhaltenen, als Methyl-4-diaryl-2,6-pyryliumsalze aufgefaßten Kondensationsprodd. (Journ. f. prakt. Ch. 94. 53; C. 1916. II. 1028), die auch bei Einw. von Essigsäureanhydrid und Sulfoessigsäure auf aromatische Methylketone entstehen (SCHNEIDER u. SEEBACH, l. c.), haben in Wahrheit nicht die s. Struktur (I.), sondern sind als a. gemäß II. konstituiert aufzufassen. Dies geht daraus hervor, daß Dypnon mit Essigsäureanhydrid u. Sulfoessigsäure das gleiche Pyryliumderiv. (III.) liefert, wie es direkt aus Acetophenon erhalten wird. Demnach muß letzteres unter der Einw. des Kondensationsgemisches zunächst Dypnon bilden, das sich dann nach Schema a) zur Pyryliumverb. zusammenschließt. Andererseits gelang die Darst. einer anderen wirklich s. Pyryliumverb. (IV.) bei Einw. von Essigsäureanhydrid und  $\text{FeCl}_3$  auf



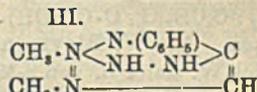
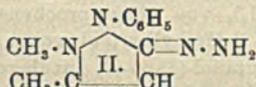
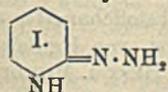
ein Gemenge von  $\omega$ -Äthylidenacetophenon und Acetophenon, die gemäß Schema b) entstanden sein muß. Die neue Verb. ist im Verh. gegenüber Na-Acetat im Vergleich zu den früheren charakteristisch verschieden. Während diese blauviolette Pyranhydrone liefern, gibt das s. zwar auch ein stark farbiges, amorphes Prod. an Stelle der eigentlichen Pseudobase, jedoch von roter Farbe. Höchstwahrscheinlich handelt es sich auch hier um ein Pyranhydrone, dem dann die für die blauviolette

Verb. aus den as. Pyryliumsalzen angenommene Konst. zukommen würde. Die Formel für die blauviolettten Pyranhydrone ist so abzuändern, daß ein Molekül einer benzoiden Methyl-2-diaryl-4,6-oxoniumbase mit einem o-chinoiden  $\alpha$ -Methylenpyran verknüpft erscheint. Im übrigen sind alle bisher beschriebenen Methyl-diarylpyryliumsalze entgegen der früheren Bezifferung als Methyl-2-diaryl-4,6-deriv. zu formulieren.

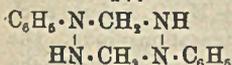
*Methyl-2-diphenyl-4,6-pyryliumsulfoacetat*, aus Dypnon mit sulfoessigsäurehaltigem Essigsäureanhydrid bei ca. 24-std. Stehen, ist identisch mit dem Prod. aus Acetophenon. Das rote Jodid, F. 222°, ist eine metastabile Form. Einmal wurde es in einer hellgelben vom gleichen F. erhalten, die beim Erkalten der h. Lsg. in angesäuertem W. die roten Kristalle lieferte, die jedoch beim Stehen sich in die gelbe Form zurückverwandeln. — *Methyl-4-diphenyl-2,6-pyryliumchlorideisenchloriddoppelsalz*,  $C_{18}H_{15}OCl, FeCl_3$ , aus  $\omega$ -Äthylidenacetophenon, Acetophenon, Essigsäureanhydrid und sublimiertem  $FeCl_3$  unter lebhafter Erwärmung. Salz mit Eg. gewaschen, aus W. mit HCl oder aus der Lsg. in Essigsäureanhydrid mit A. oder Eg. F. 205,5° (unkorr.). Lsg. zeigt in stärkerer Verdünnung starke, hellblaue Fluorescenz. Papier wird beim Filtrieren der nicht zu verd. Lsg. lilart gefärbt. Mit HCl kein Nd. des Chlorids, es scheint zu leicht l. — *Bromid*, mit 2%ig. HCl und KBr-Lsg. Glitzernde, prismatische, gelbe Nadeln, sl. in angesäuertem W. u. A., mit reinem W. teilweise Hydrolyse. Verkohlt bei höherer Temp. ohne F. — *Jodid*,  $C_{18}H_{15}OJ$ , orangefarbene Nadelchen, zers. sich oberhalb 240° allmählich ohne F., swl. in den gebräuchlichen Lösungsm., nur in h. Eg. und 2%ig. HCl ll. Saure, wss. Lsg. nur schwach gelblich. — *Perchlorat*,  $C_{18}H_{15}O_5Cl$ , citronengelbe Nadelchen, F. 273° (Zers., unkor.), fast unl. in W. u. A., wl. in h. Eg. u. Essigsäureanhydrid. — *Pyranhydrone* (?), aus der wss. Lsg. des Eisenchloridsalzes oder des Bromids mit konz. Na-Acetatlg. Amorphes, mattrotes, ein wenig blautichiges Pulver, beginnt oberhalb 70° zu schwinden, färbt sich von ca. 95° ab dunkel und schm. unscharf zwischen 155—160°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., nicht in Lg. Lsgg. in starker Verdünnung braun, in konz. braunrot, in starker Konz. rot. Farbe beständiger als die der violettten Pyranhydrone. Beim Abkühlen der bei Zimmertemp. rötlichbraunen Chlf.-Lsg. mit Ä.-CO<sub>2</sub>-Schnee, Farbvertiefung nach rot, beim Kochen schwache Aufhellung nach hellbraun. Aus der Lsg. in k. Eg. mit W. hellgelbbraune, stark fluoreszierende Lsg., daraus mit etwas HCl Nd. amorpher, brauner, voluminöser Flocken, im Filtrat ein Teil der Pyryliumverb. als Perchlorat fällbar. Beim Erhitzen im Hochvakuum von 80—130° Sintern unter Gewichtsverlust, vermutlich W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2775—82. 16/9. [31/7.] Jena, Chem. Inst. d. Univ.) BE.

Ernst Thielepape und Otto Spreckelsen, *Erweiterung und Ausbau der Kishner-Wolffschen Reduktionsmethode*. II. Mitteilung. (I. Mitt. vgl. THIELEPAPE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 136; C. 1922. I. 570.) Die Verss. über die Red. von CO-Gruppen mittels Hydrazin wurden auf die Pyridin- und Pyrazolreihe ausgedehnt. — I. *Pyridinreihe*. 2-Hydrazinopyridin (vgl. FARGHER und FURNESS, Journ. Chem. Soc. London 107. 688; C. 1915. II. 412) (I.), zers. sich an der Luft sehr langsam unter N-Entw., Oxydation und B. von Pyridin. Die Zers. wird durch Ggw. von KOH (bei 140—160°) beschleunigt, war aber nach 14 Stdn. noch nicht beendet. Dagegen bewirken auch hier Metallsalzlsgg., wie  $CuSO_4$  (Zutropfen einer 10%ig. Lsg. zu der sd. wss.) und  $FeCl_3$ , glatte N-Abspaltung und B. von Pyridin in guter Ausbeute. In gleicher Weise wurde die Citrazinsäure (2,6-Dioxypyridin-4-carbonsäure) über die 2,6-Dichlorpyridin-4-carbonsäure (BITTNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2933; C. 1902. II. 1055) hydrazinisiert und mit  $CuSO_4$  N herausgespalten. Bei Hydrazinierung bei Wasserbadtemp. und folgender N-Abspaltung entstand die 2-Chlorpyridin-4-carbonsäure,  $C_6H_4O_2NCl$ , nach der Rk. mit HCl gefällt. Im Vakuum sublimierbar. Kristalle, F. 245° (Zers.). Ll. in h., wl. in k. W., spielend in A.

Dagegen entstand bei 7-std. Kochen mit Hydrazinhydrat Isonicotinsäure. — II. *Pyrazolreihe*. Hier führte das Verf. nicht zum gewünschten Ziel. Bei der Hydrazinierung erfolgten zum Teil Verdrängungserscheinungen; beim Antipyrin gelang zwar die Darst. des Hydrazons, jedoch zers. es sich in anderer Richtung. Hydrazinhydrat spaltet beim Erhitzen mit 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-5 unter Rückfluß Phenylhydrazin heraus unter B. von 3-Methylpyrazolon, das beim weiteren Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 150–160° 4,4'-Bis-3-methylpyrazolon-5 liefert. Ähnlich verhält sich Antipyrin, das von sd. Hydrazinhydrat noch nicht angegriffen wird. Im Rohr bei 180° (Temp. ist genau einzuhalten) liefert es damit das gleiche Bispyrazolon neben s. Methylphenylhydrazin. — Zur Darst. von Hydrazinprodd. erfolgte dann die Einw. von Hydrazinhydrat auf die entsprechenden Chlorderivv. Mit 1 Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol trat selbst bis 220° im Rohr keine Rk. ein.



IV.



Dagegen gab Antipyrinchlorid (MICHAELIS und BEHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2595; C. 1900. II. 975) leicht das Hydrazinopyrin, dem die Konst. II. oder die betainartige Struktur III. (vgl. MICHAELIS, LIEBIGS Ann. 339. 122; C. 1905. I. 1398) zukommt. Zers. des Prod. in gewünschtem

Sinne gelang nicht. Vielmehr entstand bei den Spaltverss. stets eine Verb. der Zus.  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4$ , die auch mit sd. W. oder beim Erhitzen auf 150° sich bildet, wahrscheinlich aus zwei Spaltstücken,  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aufgebaut, vielleicht von der

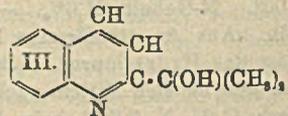
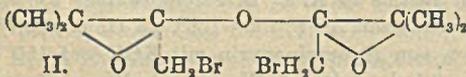
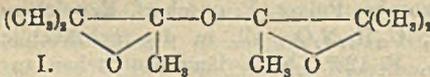
Konst. IV. — *Hydrazinopyrin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_4$ , aus Antipyrinchlorid beim Zutropfen von überschüssigem Hydrazinhydrat unter Kühlung, dann Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach Zusatz von NaOH mit Dampf dest. Zähes, gelbes Öl, erstarrt in fl. Luft zu hellgelber, spröder, glasiger M. Beim Stehen an der Luft langsam Zers., rasch beim Vers. der Dest. im Vakuum. Gegen Lackmus neutral. L. in verd. Säuren, mit Basen wieder fällbar.  $\text{KMnO}_4$  entfärbt schon k. Mit Bromwasser violetter Nd. Beim Zutropfen von 10%ig.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. zu der sd. Lsg. grauweißer, Cu-haltiger Nd., mit  $\text{H}_2\text{S}$  grauweißes, amorphes Pulver, F. unscharf, Erweichen bei ca. 100°. N-Gehalt 21,6%. — *Pikrat*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_7\text{O}_7$ , sll. in den gebräuchlichen Mitteln. Aus A. sternförmige Krystalle, F. 126°. Nach längerem Stehen an der Luft ist das Hydrazinprod. nicht mehr restlos in Ä. l. B. gelblichweißer Flocken, unl. in den meisten Mitteln nach Auskochen mit A. F. 155–156°. (N-Gehalt 22,7%) — *Verb.*  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4$  (IV.?), beim Erhitzen von Hydrazinopyrin mit KOH auf 150 bis 160°, ferner beim Erhitzen mit Natriumäthylat oder sd. W. Aus h. W. weiße oder gelbliche Prismen, F. 130°, ll. in Bzl., A. und Ä. Gegen Lackmus und Curcuma neutral. L. in verd. Säuren, mit Basen wieder fällbar. Gegen konz. HCl sehr beständig. In konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  violett l. Red. k.  $\text{KMnO}_4$ - und FEHLINGScher Lsg. Mit Bromwasser flockiger, grüner Nd. — *Pikrat*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{O}_7$ , aus A. F. 195° (Zers.). — *Nitroderiv.*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$ , beim Erwärmen mit konz.  $\text{HNO}_3$ . Aus verd. A., Eg. oder Nitrobenzol mkr. gelbe Krystalle, schm. bei 280° noch nicht. — *Monobenzoylderiv.*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{ON}_4$ , mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in Ä. (vgl. CLAISEN, LIEBIGS Ann. 291. 58; C. 96. I. 1192). Aus wenig A. farblose Krystalle, F. 90°. — *Dijodmethylat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{J}_2$ , Aus A. Krystalle, F. 188°, vorher Sintern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2929–39. 16/9. [12/8.] Hamburg. Zuckerfabrik Maltsh [Schlesien].) BENARY.

Helmut Scheibler und Arthur Fischer, *Synthetische Versuche mit Äthynylcarbinolen*. I. Mitteilung. *Überführung von 3-Methylbutinol in 3-Methylbutenin, 3-Methylbutanonol und dessen Kondensationsprodukte*. Es gelang die Darst. von reinem 3-Methylbutin-(1)-ol-(3),  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C} : \text{CH}$ . Als Nebenprod. bei dessen B.

aus Acetylen und der Na-Verb. des Acetons (vgl. Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co., D.R.PP. 280226, 285770, 286920, 288271; C. 1914. II. 1370. 1915. II. 508. 932. 1223) entsteht 2,5-Dimethylhexin-(3)-diol-(2,5),  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}:\text{C}:(\text{HO})\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , F. 94° (Jozirsch, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 30. 210) durch Rk. der Komponenten im Verhältnis 1:2 (im Nachlauf). Die Wasserabspaltung des ersteren zum Isopropenylacetylen,  $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}:\text{CH}$  (vgl. Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co., DRP. 290558; C. 1916. I. 644) ließ sich verbessern. Der KW-stoff zeigt infolge der dreifachen Bindung eine erhebliche spezifische Exaltation des Brechungsvermögens. Seine Metallverbb. lassen sich mit Säurechloriden zu Ketonen kondensieren, ferner entsteht mit Magnesiumhalogenalkylen unter Entw. von  $\text{C}_2\text{H}_2$  eine Halogenmagnesiumverb. des KW-stoffes, die mit Aldehyden und Ketonen zur Rk. gebracht werden kann. So wurde mit Isobutyraldehyd der sekundäre Alkohol,  $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  von ausgesprochenem Riechstoffcharakter erhalten. (Mit W. Bleymann.) — 3-Methylbutinol vermag in Ggw. von Hg-Salzen 1 Mol. W. unter B. von 3-Methylbutanol-(3)-on-(2) anzulagern (vgl. HESZ u. MUNDERLOH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 381; C. 1918. I. 1140), bei Abwesenheit z. B. mit sd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht letzteres nicht, sondern Isopropenylacetylen und wahrscheinlich weiterhin Methylisopropenylketon,  $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ . Eg. +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liefert auch zunächst Isopropenylacetylen, beim Stehen ein harzartiges Kondensationsprodd. Die Wrkg. der Hg-Salze ist durch B. Hg-haltiger Additionsprodd. an die dreifache Bindung zu erklären, die Abspaltung von W. bei Abwesenheit vielleicht durch B. einer tautomeren halbacetalartigen Form:  $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2$  (vg. KLING, BEILSTEINS



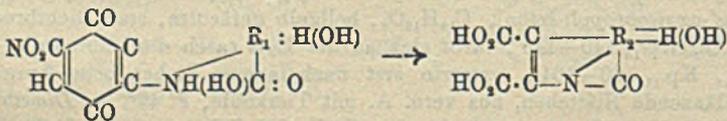
Handbuch, 4. Aufl. I. 821. 826. 827.) Die refraktometrische Unters. ergab allerdings das Vorliegen der Ketoform. Mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  ist es in ein Anhydrid überführbar, dem auf Grund des refraktometrischen Verh., der Hydrolyse mit verd. Mineralsäure und Verh. gegen Br die Konst. I. zugeschrieben wird, dem Br-Deriv. die Konst. II. Demnach reagiert das Methylbutanolon in Ggw. saurer Agenzien in der Acetalform, in Ggw. von Alkalien in der Ketoform. Mittels letzteren ist es mit aromatischen Aldehyden kondensierbar; mit o-Aminobenzaldehyd entsteht das Chinolin-deriv. (III).



3-Methylbutin-(1)-ol-(3), aus  $\text{NaNH}_2$  in Ä.,  $\text{CH}:\text{CH}$  und Aceton. Reinigung durch Zugabe der Fraktion, Kp. 95–100° in W. zu überschüssiger  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. Ag-Salz, dicker, voluminöser, weißer Nd. mit verd.  $\text{HCl}$  zers., Fl. ausgeäthert und dest. Kp. 103–104°.  $D_{25}^{25}$  0,8651,  $n_D^{15,5}$  = 1,41867,  $D_{20}^{15,5}$  0,8678,  $n_a$  = 1,4136,  $n_\beta$  = 1,42446,  $M_a$  = 24,28,  $M_D$  = 24,52,  $M_\beta$  = 24,74,  $M_\beta - M_a$  = 0,46.  $E\Sigma_a$  = 0,44,  $E\Sigma_D$  = -0,35,  $E\Sigma_\beta$  = -0,49,  $E\Sigma_\beta - a$  = +2,2%. Leicht bewegliche Fl. von eigentümlichem Geruch, mit W. mischbar, reduziert stark  $\text{KMnO}_4$  in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. — Ag-Salz, trocken beim Erhitzen sehr explosiv, wl in  $\text{NH}_3$ , daraus mit Eg fällbar, im Überschuß l. Mit alkoh.  $\text{AgNO}_3$  kein Nd. Beim Eindampfen im Vakuum farbloses, explosives Salz, färbt sich an der Luft rötlich, dann braun, zerfließlich. — Mit  $\text{HgCl}_2$ , Nd. weißer Blättchen, l. in A. u. h. W., zers. sich über 240°, ohne bis 300° zu schm. — Mit konz.  $\text{KOH}$  an der Luft zerfließliches K-Salz. Mit Cuprosalzlsgg. kein Nd. — 3-Methylbutinolacetat,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ , mit Na-Acetat u. sd. Essigsäureanhydrid, Öl, Kp. 133 bis 135°, reduzierte  $\text{KMnO}_4$  in sodaalkal. Lsg. stark, mit ammoniakal. Ag-Lsg.

weißer Nd. — *3-Methylbuten-(3)-in-(1)*, (*Isopropenylacetylen*), aus 3-Methylbutinol beim Auftropfen auf wasserfreies  $MgSO_4$  bei  $250^\circ$  (App. in Original). Destillat mit konz. Disulfidlg. geschüttelt, dann fraktioniert. Leicht bewegliche Fl. von durchdringendem Geruch, Kp.  $32-35^\circ$ ; stark flüchtig. In W. fast unl., ll. in organischen Lösungsm. Beim Stehen Gelbfärbung infolge teilweiser Polymerisation. Mit ammoniakal.  $AgNO_3$ -Lsg. weißer Nd. Citronengelbe Cuproverb.  $D_{20}^{25} 0,6801$ ,  $n_D = 1,41666$ ,  $n_B = 1,43046$ ,  $M_\alpha = 24,40$ ,  $M_\beta = 25,11$ ,  $M_{\beta-\alpha} = 0,71$ .  $E\Sigma_\alpha = +2,68$ ,  $E\Sigma_\beta = +2,88$ ,  $E\Sigma_{\beta-\alpha} = +31,5$ . Kondensation mit Isobutyraldehyd nach Darst. der Mg-Verb. mit  $C_4H_8MgBr$  ergab ein nicht einheitliches Öl, Kp.<sub>15</sub>  $90$  bis  $147^\circ$ ; bei Red. in feuchtem Ä. mit Na 2 Fraktionen, Kp.<sub>15</sub>  $75-90^\circ$  von angenehmem Geruch, ähnlich dem der olefinischen Terpenalkohole und Kp.<sub>15</sub>  $110$  bis  $125^\circ$ , gelblich gefärbt. — *3-Methylbutanol-(3)-on-(2)*, (*Methyl- $\alpha$ -oxyisopropylketon*), Kp.  $140-141^\circ$  aus 3-Methylbutinol mit  $HgO$  in verd.  $H_2SO_4$  und Kochen nach B. des weißen, voluminösen Nd.  $D_{20}^{25} 0,9578$ ,  $n_D = 1,41425$ ,  $n_B = 1,42203$ ,  $M_\alpha = 26,65$ ,  $M_\beta = 27,09$ ,  $M_{\beta-\alpha} = 0,44$ .  $E\Sigma_\alpha = 0,04$ ,  $E\Sigma_\beta = -0,03$ ,  $E\Sigma_{M_{\beta-\alpha}} = +2,3\%$ . — *Acetat* (FAWORSKI, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1339; C. 1913. I. 1007), mit Na-Acetat und sd. Essigsäureanhydrid. Öl, Kp.  $171-172^\circ$  von pfefferminzartigem Geruch, in W. fast unl., ll. in den gebräuchlichen organischen Mitteln,  $D_{20}^{25} 1,0064$ ,  $n_D = 1,41485$ ,  $n_B = 1,42302$ .  $M_\alpha = 35,84$ ,  $M_\beta = 36,46$ ,  $M_{\beta-\alpha} = 0,62$ ,  $E\Sigma_\alpha = -0,12$ ,  $E\Sigma_\beta = -0,09$ ,  $E\Sigma_{\beta-\alpha} = +5,1\%$ . — *4-Methyl-1-phenylpenten-(1)-ol-(4)-on-(3)*, [(*Benzalmethyl-( $\alpha$ -oxyisopropyl)-keton*),  $C_6H_5CH:CH:CO\cdot C(OH)(CH_3)_2$ ,  $C_{11}H_{14}O_2$ ], aus Benzaldehyd und Methylbutanol in verd. A. mit  $10\%$ ig. NaOH. Fl. mit Essigsäure neutralisiert, mit Dampf dest. Grünlichgelbes, stark lichtbrechendes Öl, Kp.<sub>15</sub>  $164-169^\circ$ , erstarrt allmählich. F.  $39-40^\circ$ , ll. in A., Ä., Bzl., Lg., weniger in PAe. — *Oxim*,  $C_{11}H_{15}O_2N$ , F.  $136^\circ$  aus Lg. — *Acetat*,  $C_{14}H_{18}O_4$ , mit Na-Acetat und sd. Essigsäureanhydrid, F.  $85^\circ$  aus verd. A. mit Tierkohle. — *1-(3',4'-Methylenedioxyphenyl)-4-methylpenten-(1)-ol-(4)-on-(3)*, *Piperonylidemethyl-( $\alpha$ -oxyisopropyl)-keton*,  $C_{18}H_{14}O_4$ , mit Piperonal analog. Aus h. Lg., dann verd. A. glänzende, gelbe Blättchen, F.  $105-106^\circ$ . — *Acetat*,  $C_{15}H_{16}O_6$ , gelbe Krystalle aus Lg., F.  $93^\circ$ . — *1-Phenyl-6-methylheptadien-(1,3)-ol-(6)-on-(5)*, (*Cinnamylidenmethyl-( $\alpha$ -oxyisopropyl)-keton*,  $C_{14}H_{16}O_3$ , mit Zimtaldehyd, aus verd. A. hellgelbe Blättchen, F.  $109-110^\circ$ . — *Acetat*,  $C_{18}H_{18}O_6$ , Kp.<sub>15</sub>  $210-215^\circ$ , aus PAe. schwach gelblich gefärbte Krystallm., F.  $58-59^\circ$ . — *1- $\alpha$ -Furyl-4-methylpenten-(1)-ol-(4)-on-(3)*, [( *$\alpha$ -Furfuralmethyl-( $\alpha'$ -oxyisopropyl)-keton*),  $C_{16}H_{18}O_3$ ], hellgelb gefärbtes, stark lichtbrechendes, viscoses Öl, Kp.<sub>15</sub>  $140-145^\circ$ , färbt sich an der Luft rasch dunkelbraun. — *Acetat*,  $C_{18}H_{14}O_4$ , Kp.<sub>11</sub>  $160-164^\circ$ , erstarrte erst nach langem Stehen beim Anreiben mit PAe. Glänzende Blättchen, aus verd. A. mit Tierkohle, F.  $49^\circ$ . — *Dimethyl-2-chinolyloxyisopropyl-(2-( $\alpha$ -Oxyisopropyl)-chinolin*,  $C_{12}H_{18}ON$  (III.), aus o-Aminobenzaldehyd und Methylbutanol in verd. A. bei Ggw. von  $10\%$ ig. NaOH, Kp.<sub>15</sub>  $160-170^\circ$ . Aus PAe. Krystallpulver, F.  $64-65^\circ$ ; ll. in A., Ä., Lg. und Bzl., schwerer in PAe., unl. in W., ll. in HCl, mit Alkali wieder fällbar; l. in überschüssigem  $NH_3$ , mit Säuren daraus wieder abscheidbar. — *3-Methylbutanol-(3)-on-(2)-anhydrid*,  $C_{10}H_{18}O_2$  (I.), aus Methylbutanol in PAe. mit  $P_2O_5$  beim Schütteln, Kp.  $165-167^\circ$ . In W. unl., in organischen Mitteln ll. Öl von campherartigem Geruch; reduzierte  $KMnO_4$  nicht, keine B. von Oxim oder Semicarbazon, keine Rk. mit Essigsäureanhydrid.  $D_{20}^{25} 0,9702$ ,  $n_D = 1,41696$ ,  $n_B = 1,42456$ ,  $M_\alpha = 48,24$ ,  $M_\beta = 49,01$ ,  $M_{\beta-\alpha} = 0,77$ ;  $E\Sigma_\alpha = -0,25$ ,  $E\Sigma_\beta = -0,21$ ,  $E\Sigma_{\beta-\alpha} = +10\%$ . Danach ist Vorliegen des Äthers  $C_{10}H_{18}O_3$  wahrscheinlich. Beim Schütteln mit konz. HCl Spaltung in Methylbutanol. — *Bronderiv.*,  $C_{10}H_{16}O_2Br_2$  (II.), mit Br in  $CCl_4$  unter HBr-Entw. Aus PAe. und verd. A. Krystallpulver, F.  $64-65^\circ$ , fast unl. in W., ll. in den gebräuchlichen organischen Mitteln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2903-23. 16/9. [8/7.] Berlin, Org. Lab. d. techn. Hochschule) BERNARY.

Hermann Leuchs, Hans Mildbrand und W. Robert Leuchs, *Über den Abbau des Kakothelins durch Brom.* (Über Strychnosalkaloide. XXXIII.) (XXXII. vgl. LEUCHS u. FRICKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1244; C. 1922. III. 162.) Die durch Oxydation des Kakothelins mit Br entstehende Säure hat nicht die von HANSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 452) angenommene Zus.  $C_{10}H_{14}O_7N_2$ , sondern  $C_{10}H_{12}O_6N_2$ , entsprechend der Auffassung von CIUSA u. SCAGLIARINI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 19. II. 504; C. 1911. I. 234). Die Darst. wurde wesentlich verbessert und als zweites Abbauprod. ein Hydrobromid der Zus.  $C_{17}H_{20}O_8N_2Br$ , HBr isoliert. Sie wurde durch die Analyse des Nitrats  $C_{17}H_{20}O_8N_2Br \cdot HNO_3$ , sowie der freien Base  $C_{17}H_{20}O_8N_2Br$  bestätigt, die beim Kochen mit HBr das ursprüngliche Salz zurücklieferte, dagegen mit sd. W. in eine andere Form mit ionisiertem Br übergang. Zu der Formel des zweiten Prod. gelangt man vom ersten durch Aufnahme von 1 Atom O, Abspaltung von 2 Mol.  $CO_2$  und Austausch von 2 Atomen H gegen Br. Im Verh. gegen Lauge ist die Säure HANSENS einbasisch. Auffallend ist, daß ihr Hydrobromid HBr so fest hält, daß k. mit  $AgNO_3$  kaum ein Nd. entsteht und mit 1 Mol. Lauge zum geringen Teil Veränderung eintritt; nur h. Lauge bewirkt zum Teil Abscheidung von Br-freier Base. Das saure Carboxyl ließ sich durch Titration, Ag-Salz und Monomethylester nachweisen, dessen Chlorhydrat und Jodmethylat krystallisierten. Bei stärkerer Einw. von  $CH_3OH$  u. HCl entstand das Hydrochlorid eines Dimethylesters, aus diesem der freie alkal. reagierende Diester, der ein neutrales Jodmethylat gab. Für die B. eines Di-Ag-Salzes war kein sicherer Anhalt zu finden. Ein zweites Carboxyl war schon deshalb wahrscheinlich, weil erst die Absättigung des basischen N durch ein solches die saure Rk. des andern ermöglicht. Ester der Säure waren aus dem Ag-Salz mit 1 Mol.  $CH_3J$  nicht erhältlich, dagegen entstand ein Methylbetain durch Anlagerung von  $CH_3J$  an den basischen N und dann Austritt von AgJ. Aus diesem war die Darst. des stark sauer reagierenden Jodmethylats der Säure mit 2 Carboxylen und anderer solcher Salze leicht möglich. Von den O-Atomen der Säure  $C_{10}H_{12}O_6N_2$  sind vier in Form zweier Carboxyle anzunehmen, die beiden andern und ein N-Atom dürften in der Säureamidgruppe und der sekundären Alkoholgruppe des Brucins enthalten sein, zumal Aldehyd- und Ketonreagenzien versagten. Das zweite N-Atom ist ein basisches tertiäres, das quartäre Ammoniumsalze u. Betaine liefert. Die Oxydation verläuft wahrscheinlich nach folgendem Schema:



Darnach läge eine Säure vom Maleinsäuretypus vor, ein Anhydrid war allerdings eicht erhältlich. Dagegen gelang der Nachweis einer Doppelbindung durch Aufnahme von  $H_2$  zunächst durch Darst. eines Dimethylesters, der gut krystallisierende Salze lieferte und zum alkylfreien Prod.  $C_{21}H_{24}O_6N_2 \cdot HCl$  verseifbar war.

*Hydrobromid*,  $C_{19}H_{22}O_6N_2 \cdot HBr$  (vgl. CIUSA u. SCAGLIARINI, l. c.), beim Versetzen von Kakothelin mit W., dann mit einem Gemisch von Br u. HBr (1,46), Erwärmen auf dem Wasserbade, zuletzt über freier Flamme. Bei Eiskühlung Nd. des Hydrobromids, gelbliche Krystalle. Aus der Mutterlauge mit  $SO_2$  zweites Prod. (vgl. unten). Aus W. mit Tierkohle und Fällen mit HBr Prismen und Blättchen, mit Aceton u. Ä. gewaschen, lufttrocken  $2H_2O$  enthaltend, die bei  $100^\circ$  u. 15 mm abgegeben werden. L. in 13 Teilen sd. W., in h. n. HBr 1 : 52—53 Tle., in 9-n. HBr zll., in absol. A. swl., etwas l. in  $CH_3OH$ , nicht in Aceton. — *Säure*,  $C_{10}H_{12}O_6N_2$ . Beim Kochen des Hydrobromids mit  $PbO$  u.  $Ag_2CO_3$  schlechte Aus-

beute, besser aus h. W. mit 1 Mol. n. Lauge beim Eindampfen bis zur Krystallisation. Aus h. W. mit  $2\text{H}_2\text{O}$ . (Nicht 1 Mol., vgl. HANSEN, l. c.) Aus k. Nadeln mit  $6\text{H}_2\text{O}$ , entweicht bei  $110\text{--}130^\circ$  bei 15 mm über  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Nadeln in w. W. ll. Andere Form schief abgeschnittene Prismen oder 4–6-seitige Tafeln, l. in 26 bis 27 Tln. W. bei  $100^\circ$ . Swl. in h. Alkoholen. Ammoniakalische Silberlag. oder FEHLINGsche werden nicht reduziert. Saure Rk., saurer Geschmack, in Dicarbonat und Lauge ll. ohne Farbe.  $[\alpha]_D^{14} = -37,0^\circ$  (in W. in Ggw. von 1 Mol. Lauge). — *Ag-Salz*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_2\text{Ag}$ , aus Bromid in W. mit  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Klären mit Tierkohle u. Einengen. Seidenglänzende Nadeln, in k. W. ll. (ca. 1 : 15), lichtempfindlich. — *Hydrochlorid*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_2\text{HCl}$ , mit 5-n. h. HCl Nadeln oder Prismen, lufttrocken mit 3 Tln. W., l. in weniger als 10 Tln. n. Säure. Aus h. W. schiefe Tafeln, später Nadeln. Verb. gegen  $\text{AgNO}_3$  ähnlich dem Bromid. — *Saurer Sulfat*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_2\text{H}_4\text{SO}_4$ , aus 2,5-n. Säure dünne Prismen, auch Nadeln. Lufttrocken mit  $3\text{H}_2\text{O}$ ; l. in weniger als 1 Tl. W. von  $100^\circ$ . — *Nitrat*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_2\text{HNO}_3$ , vierseitige Tafeln oder Rhomboeder, auch rechtwinklige Prismen, lufttrocken mit  $1\text{H}_2\text{O}$ , l. in 10 Tln. sd. W., wl. in verd.  $\text{HNO}_3$ .  $[\alpha]_D^{20} = -30,0$  (in W.). — *Methylbetain*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$ , aus Ag-Salz der Säure mit  $\text{CH}_3\text{J}$  u.  $\text{CH}_3\text{OH}$  in 10 bis 15 Minuten beim Stehen farblose Prismen, verloren bei  $100^\circ$  u. 15 mm 15,9–16,5% W. Kaum l. in h.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , ll. in k. W. mit saurer Rk.  $[\alpha]_D^{18} = -5,6^\circ$  (in W.). — In der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Mutterlauge sauer reagierendes Jodid, aus h. W. Blättchen, vielleicht Jodid oder Jodmethylat der Säure. Neben dem Betain beim Ausziehen des Ag-Schlammes mit W.; in W. wl. Prismen, aus 20 Tln. h. W., lufttrocken mit 6,4–16,7% W. Entweder liegt ein isomeres Betain oder die Säure  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_2$  vor. *Nitrat*, wl. Prismen, bei  $95^\circ$  7,75% Gewichtsverlust.  $[\alpha]_D^{18} = -30,8^\circ$  (in W.). — *Jodmethylat der Säure*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2\text{J}$ , aus Betain mit HJ u. W. beim Kochen. Fl. mit einem Tropfen  $\text{SO}_2$  entfärbt. Gelbliche Nadeln oder Prismen, mit  $2\text{H}_2\text{O}$ . Swl. in k. W. mit saurer Rk., unl. in h.  $\text{CH}_3\text{OH}$ . — *Monomethylester*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2\text{HCl}$ , aus der Säure mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. 20% HCl, feine Nadeln aus h.  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Gewichtsverlust 7,67, 7,55, 8,4 und 9,0% bei  $95^\circ$ . Sll. in W., zwl. in k., ll. in h.  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Freier Ester, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit Na-Methylat. Amorph, in W. ll. von neutraler Rk. — *Jodmethylat*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}_2\text{J}$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  gelbliche Prismen und Zwillinge, bei  $100^\circ$  und 15 mm 0,95–3,4% Gewichtsverlust; zl. in h. W., wl. in k., swl. in h.  $\text{CH}_3\text{OH}$ . In W. saure Rk. — *Dimethylesterhydrochlorid*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{N}_2\text{HCl}$ , bei 1–2-tägigem Stehen der Säure in mit HCl halbgesätt.  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Rechtwinklige Prismen, in W. und  $\text{CH}_3\text{OH}$  sll. Daraus mit Chlf. und Dicarbonat freier Ester,  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{N}_2$ , aus wenig W. stark alkal. Prismen, F.  $153\text{--}155^\circ$  unter Aufschäumen, zll. in Aceton, Chlf., Essigester und W. — *Jodmethylat*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{N}_2\text{J}$ , in  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei  $65^\circ$  und 15 mm 0,4–0,5% Gewichtsverlust. Sechseckige, dicke Tafeln in h. W. zwl. mit neutraler Rk., kaum in Aceton, wl. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , daraus 5-seitige Blättchen. — *Ester*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{N}_2$ , aus Bromid der Säure in W. mit Na-Amalgam bei  $0^\circ$ . Nach Zusatz von HCl im Vakuum eingedampft, Rückstand mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  ausgezogen mit HCl-Gas gesätt., daraus Salz des Esters. Einfache Darst. des freien Esters durch Schütteln des Nd. mit Chlf. und  $\text{NaHCO}_3$ . Aus wenig w. Aceton oder Essigester Prismen, bei  $100^\circ$  im Vakuum chemische Veränderung. Sintert von  $138^\circ$  an, F.  $143\text{--}147^\circ$  unter Aufschäumen, im Vakuum bei ca.  $132\text{--}135^\circ$ , in k. W. mäßig l. mit alkal. Rk., sll. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , zll. in Chlf., Eg., A., Aceton, schwerer in Essigester u. w. Bzl., auch in Ä. etwas l. Mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. HCl ll. Salze, mit HBr wl. Prismen, mit  $\text{HNO}_3$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  Nd. doppelzwickelförmiger Krystalle. — *Nitrat*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{N}_2\text{HNO}_3$ , bei  $0^\circ$  in W. mit  $\text{HNO}_3$  derbe, vielblättrige Prismen, wl. in k., zl. in w. W. — *Hydrochlorid*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{N}_2\text{HCl}$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit HCl-Gas. Blättchen oder rechtwinklige Prismen. Aus W. mit Aceton fällbar, in h.  $\text{CH}_3\text{OH}$  ca. 1 : 10 Tln. l., bei Ggw. von HCl viel schwerer. Aus konz. Lsg. mit  $\text{NH}_3$  oder Dicarbonat freier Ester. —

*Jodmethylat*,  $C_{21}H_{28}O_6N_2, CH_3J$ , aus  $CH_3OH$  Prismen oder rechtwinklige Tafeln, all. in W. mit neutraler Rk., zll. in  $CH_3OH$ , wl. in Aceton. Mit  $AgNO_3$  sofort AgJ. — *Dihydrosäure, Hydrochlorid*,  $C_{16}H_{24}O_6N_2, HCl$ , beim Stehen des Esterhydrochlorids mit 12-n. HCl, dann Eindampfen im Vakuum bei 50–60°, quadratische Blättchen, aus h. W. Enthalten lufttrocken  $3H_2O$ . — *Hydrobromid*,  $C_{17}H_{22}O_5N_2Br_2, HBr$ , das Nebenprod. bei der Br-Oxydation des Kakothelins (vgl. oben). Kristalle mit  $SO_2$ , in W. ll., beim Kochen  $SO_2$ -Entw. Beim Erhitzen mit HBr sechsheitige Tafeln, aus 20 Tln. n. Säure mit Tierkohle. In sd. W. 1 : 8 l., in sd. n. Säure 1 : 22. Daraus sechsheitige Tafeln oder prismatische Nadeln,  $AgNO_3$  fällt schon k. — *Nitrat*,  $C_{17}H_{20}O_5N_2Br_2, HNO_3$ , aus Bromid in HBr beim Erwärmen mit  $AgNO_3$  in  $HNO_3$ . Rechtwinklige, längliche Blättchen, auch Prismen, zll. in k., all. in h. W.,  $AgNO_3$  fällt nicht. — *Freie Base*,  $C_{17}H_{20}O_5N_2Br_2$ , aus Hydrobromid in W. mit n. Lauge, zuerst amorphes Pulver, das aber bald körnig kristallisiert. Mit  $AgNO_3$  in  $HNO_3$  kein Nd. Wl. in h. W. (ca. 1 : 100). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2403 bis 2415. 16/9. [24/6.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

T. Munesada, *Über den Farbstoff der Frucht von Gardenia florida L.* ROCHLEDER'S Angabe (Journ. f. prakt. Ch. 72. 394. 74. 1), daß der Farbstoff der chinesischen Gelbschoten mit dem des Safrans identisch sei, konnte insofern bestätigt werden, als das bei Spaltung im  $CO_2$ -Strom gewonnene zuckerfreie Spaltungsprod. des Gardeniabfarbstoffs sich mit dem von DECKER in gleicher Weise aus Safran gewonnenen *Crocein* identisch erwies. Es ist ein amorphes, rotes Pulver, dessen alkal. Lsg. mit Salzen von Pb, Fe, Mg, Ca gelbe bis braune Fällungen gibt; von den kristallisierenden Alkalisalzen,  $MeC_{10}H_{13}O_3$ , ist das K-Salz orangegelb, bei 270–290° dunkelrot, das  $NH_4$ -Salz rotgelb. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1922. Nr. 486. 1.–2. August.) SPIEGEL.

Ch. Dhéré und A. Schneider, *Untersuchungen über das Hämocyanin*. VI. und VII. Mitteilung. (V. vgl. DHÉRÉ, Journ. de Physiol. et de Pathol. gén. 18. 1081; C. 1921. I. 1000.) Die Verhältnisse bei der Red. des Oxyhämocyanins bei Durchleiten von indifferentem Gas oder bei Erhitzen auf 40° im Vakuum (vgl. C. r. soc. de biologie 83. 1605; C. 1921. I. 453) entsprechen denen mit Oxyhämoglobin, nur bildet jenes keine Verb. mit CO. — Die tiefgrüne Verb., die reduziertes Hämocyanin mit NO bildet, l. in verd.  $Na_2CO_3$ -Lsg. mit grüner Farbe, nimmt keinen O<sub>2</sub> auf. — Weder  $C_2H_2$  noch  $C_2H_4$  noch  $CH_4$  bilden mit Hämocyanin Verbb. (Journ. de Physiol. et de Pathol. gén. 20. 1–13. 34–40. Freiburg [Schweiz], Physiol. Lab. der Univ.; Ber. ges. Physiol. 14. 303. Ref. Müller.) SPIEGEL.

A. Heiduschka und E. Komm, *Über Keratin*. I. Mitteilung. Erhitzt man Horn bei atmosphärischem Druck, so verkohlt es bei 300°. Beim Erhitzen im Vakuum erhält man ebenfalls unter Verkohlung bei 250–270° ein braun gefärbtes Destillat. Im Einschmelzrohr bei 200–230° bildet sich unter Entw. stark riechender Gase —  $H_2S$ ,  $NH_3$  und organischen S-Verbb. — eine dickfl. braune M. von alkal. Rk. Offenbar erfolgte an den heißeren Stellen durch Überhitzung zuerst eine weitergehende Zers., Abspaltung von W. und  $NH_3$ , welche Spaltprod. dann eine alkal. Hydrolyse herbeiführen. Vorhergehender Zusatz von  $NH_3$  oder W. erniedrigt die Spaltungstemp. (Ztschr. f. physiol. Ch. 121. 221–30. 24/8. [22/5.] Dresden, Lab. f. Lebensmittel- und Gärungschemie der Techn. Hochschule.) GUGGENHEIM.

## E. Biochemie.

### I. Pflanzenchemie.

Hartwig Franzen und Emmi Stern, *Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen*. XIX. Mitteilung. *Über das Vorkommen von Milchsäure und Bernsteinsäure in den Blättern der Himbeere (Rubus Idaeus)*. (XVIII. vgl. FRANZEN und

OSTERTAG, Ztschr. f. physiol. Ch. 119. 150; C. 1922. III. 271.) Die aus dem wss. Auszug der Himbeerblätter nach Entfernung der durch Bleiacetat fällbaren Körper erhaltenen Salze bestehen fast ausschließlich aus Mg- und Ca-Lactaten. Der aus dem Filtrat von diesen gewonnene, äth. Extrakt ist zum größten Teil Milchsäure. Daneben finden sich noch geringe Mengen von in Bzl. l. Stoffen, *Bernsteinsäure* und *ungesätt. Säuren*. Die Hydrazide der letzteren geben mit Benzaldehyd schmierige Benzylidenverbb. Aus 100 kg getrockneter Blätter wurde ca. 1 kg Milchsäure isoliert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 121. 195—220. 24/8. [16/5.] Karlsruhe, Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.)

GUGGENHEIM.

Ubaldo Sammartino, *Über die Chemie der Lunge*. II. Mitteilung. *Über ein neues Phosphorsulfatid in der Lunge*. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 124. 234; C. 1922. I. 366.) Bei Aufarbeitung der Lipoide der Lunge wurde in kleiner Menge eine N, P und S enthaltende Substanz gewonnen, die sich von der Hirnsäure von FRÄNKEL u. GILBERT (vgl. Biochem. Ztschr. 124. 206; C. 1922. III. 365) durch völlig neutrale Natur (keine Salzbildung, neutrale Rk. gegen Lackmus) unterscheidet. Krystallisiert gut aus A., F. 197°. Zus. C 62,98, H 12,36, N 2,83, S 3,23, P 3,12%, wahrscheinlich Anhydrid eines sauren Phosphorsulfatides. (Biochem. Ztschr. 131. 411—12. 16/9. [25/4.] Wien, Lab. der LUDWIG SPIEGLER-Stiftung.) SPIEGEL.

N. Wille, *Phykoerythrin bei den Myxophyceen*. Kritische Besprechung der über das V. von Phykoerythrin und Phykocyan in Myxophyceen und Florideen vorliegenden Arbeiten. Nach den vom Vf. vor etwa 30 Jahren ausgeführten, aber bisher noch nicht veröffentlichten Unterss. ist das von BORESCH (vgl. Biochem. Ztschr. 119. 167; C. 1921. III. 957) in Myxophyceen gefundene Phykoerythrin von dem Phykoerythrin der Florideen bestimmt verschieden. Die von dem Vf. wiedergegebenen Absorptionsspektren bei *Phormidium persicinum* (Rke) und *Rhodymenia palmata* (L) Grev. zeigen aber vollständige Identität. Bei *Phormidium persicinum* tritt nicht „Schizophyceenphykoerythrin“ sondern echtes Florideenphykoerythrin auf. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 40. 188—92. 27/7. [20/2.] BERJU.

Francis E. Lloyd, *Die Art des Vorkommens von Gerbstoff in der lebenden Zelle*. Gerbstoff kommt im Pflanzengewebe der verschiedensten Art in jedem Entwicklungsabschnitt des Gewebes vor und befindet sich bei der lebenden Zelle für sich oder in Verb. mit einem anderen Stoff, z. B. einem Kohlenhydrat, im Zellsaft gel. Die frühere Ansicht, wonach der Gerbstoff im Zellkern, in Stärkekörnern, den Zellwandungen vorhanden ist, wird als irrig bezeichnet. Die diesbezüglichen Beobachtungen werden dadurch erklärt, daß der Gerbstoff beim Absterben der Zelle von den genannten Pflanzenbestandteilen aufgenommen wird. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 17. 430—50. Sept.) LAUFFMANN.

## 2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Richard Willstätter und Gertrud Oppenheimer, *Zur Kenntnis des Emulsins*. 2. Abhandlung. (I. vgl. WILLSTÄTTER und CSANYI, Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 172; C. 1922. I. 469.) Die Bestat. der Zeitwerte für die Wrkg. von Emulsin aus verschiedenem pflanzlichen Ausgangsmaterial auf *Amygdalin*, *Prunasin*, *Lactose*, *Raffinose* und  $\beta$ -*Methylglucosid* ergaben keine Anhaltspunkte für die Übereinstimmung der Zeitwertquotienten. Bei den früheren Emulsinrkk. handelt es sich also um Wrkgg. von Enzymen, die voneinander unabhängig und in veränderlichen Verhältnissen gemischt auftreten. Bei der Unters. der spaltenden Wrkg. von Emulsinpräparaten aus Samen von *Prunus amygdalus* und *domestica* auf einige  $\beta$ -Phenolglucoside — *Phenylglucosid*, *Salicin*, *Helicin* und *Arbutin* — ergab sich dagegen eine genaue Konstanz der Zeitwertquotienten für die Spaltung der ersten 3 Verbb. Es ist also offenbar ein und dasselbe Ferment, welches diese verschiedenen Substrate angreift. *Arbutinase*, *Amygdalase* und *Prunase* sind nach den Zeitwert-

quotienten spezifische Fermente. Auch  $\beta$ -Methyl- und  $\beta$ -Phenylglucosidase sind nicht identisch. Die Best. der Zeitwerte erfolgte nach der von WILLSTÄTTER und CSÁNYI (l. c.) an äquimolekularen Mengen der verschiedenen Substrate in 20 ccm Lsg. mit 1 mg Fermentpräparat. Die Hydrolyse wurde reduktometrisch nach BERTRAND bestimmt unter Benützung von empirischen Tabellen, welche die Cu-Werte von Hydrochinon, Helicin, Arbutin und Salicylaldehyd berücksichtigen. Die optimale [H<sup>+</sup>] war für Salicyln  $p_H = 4,4$ , für  $\beta$ -Methylglucosid 4,4, Amygdalin 6,0, Helicin 5,3, Arbutin 4,1,  $\beta$ -Phenylglucosid 4—5,3. Die Glucosidspaltung verläuft mit Ausnahme des Helicins nach dem Gang einer monomolekularen Rk. Bei letzte re n. (1111)

der Abfall des Wertes  $\frac{1}{v} \lg \frac{\alpha}{\alpha - x}$  auf eine Hemmung durch den abgespaltenen  $C_6H_5 \cdot CHO$ . (Ztschr. f. physiol. Ch. 121. 183—194. 24/8. [12/5.] München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wissensch.) GUGGENHEIM.

H. v. Euler und Karl Myrbäck, *Über die Inaktivierung der Saccharase durch kleine Mengen von Silbersalzen*. Beim Studium der Vergiftungen der Saccharase durch  $AgNO_3$  bei optimaler  $HNO_3$ -Acidität —  $p_H = 4,5$  — erwies sich die Konzentrationskurve der Ag-Vergiftung stark von der absol. Enzymkonz. abhängig. Bei hoher Enzymkonz. ( $k \cdot 10^4 = 600—800$ ) geht die %ig. Vergiftung sehr weit (EULER und SVANBERG, Ztschr. f. physiol. Ch. 107. 269; C. 1920. I. 85) und verläuft die Konzentrationskurve größtenteils geradlinig. Die Inaktivierung ist aber nie vollständig. Trägt man die %ig. Inaktivierung als Funktion der Enzymkonz. auf, so erhält man das Bild einer Dissoziationskurve. (Ztschr. f. physiol. Ch. 121. 177—82. 24/8. [8/5.] Stockholm, Biochem. Lab. d. Hochsch.) GUGGENHEIM.

J. J. Willaman und W. M. Sandstrom, *Biochemie von Pflanzenkrankheiten*. III. *Wirkung von Sclerotinia cinerea auf Pflaumen*. (Vgl. WILLAMAN, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 549; C. 1920. III. 490.) Der Pilz bewirkte, in das Fruchtfleisch injiziert, deutliche Veränderungen des Fruchtgewebes. Die D. der Fruchtsäfte nimmt beträchtlich ab, die wahre Acidität und mehr noch die Titrationsacidität werden verringert, der Gehalt an Oxalsäure gesteigert. Die Produktion von Gerbstoff wird verhindert, ein Teil des Nichtprotein-N des Wirtes im Mycel des Pilzes in Protein-N verwandelt. Nitrite wurden nicht gefunden. (Botan. gaz. 73. 287—307; Ber. ges. Physiol. 14. 337. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

R. Doerr und W. Berger, *Zur Oligodynamie des Silbers*. IV. Mitteilung. (III. vgl. DOERR, Biochem. Ztschr. 113. 58; C. 1921. I. 579.) Durch Behandlung mit KCN-Lsg. verlieren Ag-Flächen die vorher vorhandene keimtötende Wrkg., ebenso hebt KCN die baktericiden Kräfte von durch Ag aktiviertem W. auf. Vergleich mit den Eigenschaften bekannter Ag-Salze zeigt, daß diese Änderung mit dem Übergang der zellschädigenden Ag- in unwirksame  $Ag(CN)_2$ -Ionen zusammenhängt. Das wirksame Prinzip in den verschiedenen Formen des oligodynamischen Vers. ist demnach  $Ag^+$ , was zu der Dialysierbarkeit und Diffundierbarkeit der wirksamen Ag-Verb. stimmt und durch den nephelometrischen Nachweis von  $Ag^+$  in W., das mit Ag-Flächen in Berührung war, durch HÖNIGSCHMID u. BIRKENBACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1883; C. 1921. III. 1225) eine Bestätigung findet. Die Fähigkeit der Ag-Flächen, W. baktericid zu machen, entsteht durch Einw. der Luft auf das Metall, als deren wirksame Faktoren O, und CO, anzusehen sind. (Biochem. Ztschr. 131. 351—61. 16/9. [20/4.] Basel, Hygien. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

J. Maisin, *Die Bakteriophagen*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 84. 755; C. 1921. III. 144.) Es gelang zuweilen, Bakteriophagen für Stämme virulent zu machen, die zuerst unbeeinflusst blieben. Durch Fortzüchtung eines polyvalenten Bakteriophagen mit einem einzigen Stamm wird das Virus für diesen Stamm hochvirulent und verliert mitunter gleichzeitig die Wirksamkeit für die anfänglich von ihm be-

einflüßten anderen Stämme. Ein Keim, welcher gegenüber einem Bakteriophagen resistent geworden ist, ist auch gegen andere Bakteriophagen resistent. Der Bakteriophage übt anscheinend keine Wrkg. aus auf Bakterien, die in irgendeiner Weise abgetötet worden sind. Die durch Injektion von Tieren gewonnenen antilytischen Sera sind weniger spezifisch als die zur Erzeugung benutzten Bakteriophagen. Das durch Injektion eines Bakteriophagen gewonnene Antiserum neutralisiert auch die lytische Wrkg. eines anderen Bakteriophagen. — Zwischen den resistenten und n. Keimen bestehen erhebliche Unterschiede; nicht alle resistenten vermögen das bakteriophage Prinzip zu übertragen. Auch ein Rückschlag der resistenten Keime zu n. Verh. kommt vor, besonders bei Züchtung auf festen Nährböden in Ggw. antilytischen Serums. Die Theorie von D'HERELLE, welche ein belebtes Virus als Träger der lytischen Wrkg. annimmt, erklärt die gegebenen Tatsachen am besten. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. 26. 215—45. Louvain, Inst. de bactériol.; Ber. ges. Physiol. 14. 422. Ref. VON GUTFELD.) SPIEGEL.

Paul H. de Kruif, *Der Kaninchenseptikämiebacillus, Typ D und G, bei normalen Kaninchen.* (Vgl. Journ. Exp. Med. 35. 621; C. 1922. III. 441.) Der Typ G des Septikämiebacillus findet sich im n. Nasensekret des Kaninchens als avirulenter Mutant des Typus D. Aber auch letzterer kommt auf der n. Schleimhaut vor, obgleich er sich bei intrapleuraler Injektion als hochvirulent erweist. Die Träger beider Typen haben entsprechende Immunagglutinine im Blut. Bei nicht mit dem Septikämiebacillus infizierten Kaninchen agglutiniert das Serum nicht den Typ G bei Verdünnungen von 1:10 und darüber hinaus. (Journ. Exp. Med. 36. 309—16. 1/9. [5/4.] ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) LEWIN.

Selman A. Waksman, *Der Stoffwechsel der Actinomyceten. III. Stickstoffstoffwechsel.* Actinomycespilze nehmen keinen atmosphärischen N<sub>2</sub> auf, obgleich einige Kolonien sogar auf N-freien Nährböden wachsen. Die meisten Arten können Nitrate zu Nitriten reduzieren mit Hilfe ihrer eigenen C-Bestände, eine geringe Anzahl auch mit anderen studierten C-Quellen und andere wenige gar nicht. Die Proteine und Aminosäuren sind die besten N-Quellen. Amide werden nur in geringem Maße benutzt. Nitrate werden gut ausgenutzt von den meisten Arten, vor allem von denen, die Nitrate zu Nitriten reduzieren. Ammoniumsalze werden nur wenig ausgenutzt, wenn Glycerin den C liefert; ist aber Glucose die C-Quelle, so werden sowohl Ammoniumsalze wie Amine gut ausgenutzt, vorausgesetzt daß die Rk. nicht zu sauer wird. Die meisten Actinomyceten spalten Proteine aktiv. Die Bildung von NH<sub>3</sub> aus Proteinen und Aminosäuren ist nicht charakteristisch, obwohl bei fortgesetzter Entw. bedeutende Mengen im Nährboden angesammelt werden können. Manche Arten bilden in Ggw. von Proteinen oder Aminosäuren gelbes, braunes oder dunkelbraunes Pigment. Das ist nicht auf ein tyrosinspaltendes Ferment zurückzuführen. Nur einige Stämme von A. scabies und wenige andere Pigmentbildner bilden aus Tyrosin ein braunes Pigment. Die meisten Pigmentbildner enthalten Oxydase. Für vergleichende Unterss. muß die Wachstumsperiode gut definiert sein. (Journ. Bact. 5. 1—30. 1920.) PETOW.\*\*

Selman A. Waksman und Jacob S. Joffe, *Reaktionswechsel des Nährbodens infolge Actinomyceswachstums.* IV. (III. vgl. Journ. Bact. 5. 1; vorst. Ref.) Die Actinomycespilze können keine meßbaren Säuremengen aus den studierten KW-stoffen entwickeln. Ein Reaktionswechsel des Nährbodens hängt von der Art der N-Quelle ab. Die Rk. des Nährbodens wird alkalischer bei verschiedenen C-Quellen, wenn NaNO<sub>2</sub> die N-Quelle ist. Ist NaNO<sub>2</sub> durch NaNO<sub>3</sub> ersetzt, so machen die Stämme, die von NaNO<sub>2</sub> leben können, die Rk. sauer. Der O des NaNO<sub>3</sub> verbindet sich nämlich mit dem H des Nährbodens und vermindert so die [H]. Bei Ggw. von Ammoniumsalzen starker Säuren wird die Rk. sauer, weil die Kationen von den Pilzen verbraucht werden. Sind Proteine und Aminosäuren die

N-Quelle, so ändert sich die Rk. nicht, wird sauer oder basisch, je nach der Art der C-Quelle, der Pilzart und der ursprünglichen [H]. Die Ggw. eines geeigneten KW-stoffes in einem proteinhaltigen Nährboden scheint die Entstehung einer sauren Rk. zu begünstigen, nicht durch direkte Säurebildung, sondern durch Beeinflussung des Stoffwechsels. Es gibt ein Optimum der [H]. (Journ. Bact. 5. 31—48. 1920.)

PETOW.\*\*

F. S. Jones, *Über die Herkunft der Mikroorganismen in den Lungen normaler Tiere.* Bei Kälbern, Kaninchen, Meerschweinchen, weißen Ratten fand Vf. in der Lunge am häufigsten *Streptothrix*, *Schimmelpilze* und Organismen aus der Bac. subtilis-Gruppe. Sie kommen alle von trockenem Futter (Heu und Stroh) her. Bei Verabfolgung von feuchtem Futter vermindert sich die Zahl der Mikroorganismen in der Lunge. Die genannten Mikroorganismen ließen sich in den meisten Fällen aus den bronchialen Lymphdrüsen von Meerschweinchen züchten. (Journ. Exp. Med. 36. 317—28. 1/9. [25/5.] Princeton [N. J.], ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.)

LEWIN.

Carl Tenbroeck und Johannes H. Bauer, *Der Tetanusbacillus als Darm-saprophyt beim Menschen.* Aus Kulturen von Faeces von Chinesen züchteten Vf. in 34,7% der Fälle Tetanusbacillen, obgleich die Versuchspersonen bei fast steriler Diät gehalten wurden. Ein Individuum kann in einem einzigen Stuhl mehrere Millionen Tetanussporen abscheiden. (Journ. Exp. Med. 36. 261—71. 1/9. [3/4.] Peking, Union Med. College.)

LEWIN.

#### 4. Tierphysiologie.

Olof Hammarsten, *Studien über Chymosin- und Pepsinwirkung.* VII. Mitteilung. *Weitere Versuche zur Reinigung der Magenenzyme.* (VI. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 108. 243; C. 1920. III. 559.) Das früher als „hyaline Substanz“ bezeichnete Rohpepsin läßt sich nach 2 Verf. reinigen. Nach dem einen (A) wird die salzfreie Lsg. der hyalinen Substanz in 0,2%ig. HCl durch kurzdauernde Erwärmung auf 37° der Selbstverdauung unterworfen. Nach dem anderen (B) wird diese Selbstverdauung und Denaturierung umgangen: A. Das in 0,2%ig. HCl gel. Rohpepsin wird gegen 0,2%ig. HCl dialysiert, ca. 1 Stde. bei 37° erwärmt. Die Lsg. wird mit NaCl halbgesätt. Der ausfallende weiße Nd. läßt sich mit kleinen Mengen W. von der Hauptmenge NaCl befreien, ohne daß merkliche Mengen des Fermentes in Lsg. gehen. Das so erhaltene Prod. ist gelblichweiß, ll. in 0,2%ig. HCl und verdaut bei der Konz. 1:20000 (Standardkonz.) 5,6—6 mm nach METT. Man kann auch durch Ganzsättigung mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausfällen und erhält dann ein Pepsin, das bei der Standardkonz. 6 mm verdaut. — B. Man zerreibt ca. 3 g Rohpepsin in W. u. läßt einige Tage mit 100 ccm W. und etwas Toluol stehen, dann wird zentrifugiert. Der ungel. Rückstand wird noch 9-mal mit je 100 ccm W. behandelt. Extrakt 1—3, welcher NaCl und andere weniger wirksame l. Stoffe enthält, wird verworfen. Man erhält so klare Extrakte, die milchkoagulierend wirken und bei der METT'schen Probe 5,4—6, meistens 5,8—6 mm verdauen. Die ersten 3 und die 2 letzten Extrakte sind weniger wirksam und der zuletzt erhaltene Rückstand wahrscheinlich ein unreines Gemenge. Nach den ersten 3 Extraktionen kann man auch statt 7-mal mit je 100 ccm direkt mit größeren Mengen W. (500 + 300) extrahieren. Die Enzymlsgg. reagieren praktisch neutral oder sehr schwach sauer. Die Lsg. enthält als Hauptbestandteil Eiweiß, welches beim Erhitzen erst nach Zusatz von wenig Essigsäure gerinnt. Die PEKELHARINGSche Rk., Gerinnung beim Erhitzen mit 0,2%ig. HCl, erfolgt erst in einer Konz. von 1:10000 bis 1:20000. Die Lsgg. können bei Ggw. von Toluol wochen- oder monatelang bei Zimmertemp. aufbewahrt werden. Wahrscheinlich ist die Enzymsubstanz eine Eiweiß-HCl-Verb. Neutralisiert man mit NaOH vorsichtig, so findet eine Abschwächung des Fermentes statt:

(Ztschr. f. physiol. Ch. 121. 240—60. 24/8. [6/6.] Upsala, Med.-Chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Olof Hammarsten, *Studien über die Chymosin- und Pepsinwirkung*. VIII. Mitteilung. *Über die verschiedene Empfindlichkeit der Magenenzyme von Kalb und Schwein gegen Alkalinwirkung*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Die Beobachtung von MICHAELIS und ROTHSTEIN (Biochem. Ztschr. 105. 60; C. 1920. III. 203), wonach die Inaktivierung von Pepsin und Chymosin durch OH' gleichzeitig erfolgt, was im Widerspruch zu der Feststellung des Vf. (Ztschr. f. physiol. Ch. 94. 291; C. 1915. II. 1200) steht, wird dadurch erklärt, daß in dem einen Fall mit käuflichem Pepsin aus Schweinemagen, in dem anderen mit dem Chymosin und Pepsin enthaltenden Ferment aus Kalbsmagen gearbeitet wurde. Das labende Ferment des Schweinemagens besteht nicht aus Chymosin, sondern aus dem viel alkaliempfindlicheren Parachymosin. Das echte Kalbsmagenchymosin besitzt diese Alkaliempfindlichkeit nicht. Dies bestätigte sich in erneuten Verss. mit Enzymen aus Schweine- und Kalbsmagen. Die Pepsinwrkg. wurde dagegen bei beiden Fermenten abgeschwächt, beim Kalbspepsin jedoch weniger. — Die Inaktivierung der Pepsinwrkg. ist irreversibel. (Ztschr. f. physiol. Ch. 121. 261—82. 24/8. [6/6.] Gv.

Alfred W. Bosworth, *Studien über Kinderernährung*. XV. *Das Calcium der Kuhmilch in seiner Beziehung zur Verdauung und Absorption von Casein. Proteinklümpchen im Stuhl*. Wenn auch von den 3 Formen, in denen sich Ca in der Kuhmilch findet, das unl. Phosphat an sich keine Rolle bei der Verdauung spielt, sondern unverdaut im Kot ausgeschieden wird, so wird es doch durch die Milchsäure in l. Lactat verwandelt, das die B. der Casein-klümpchen beeinflußt. — Mit zunehmender Menge von l. Ca-Salzen nimmt die Zähigkeit des Quarks zu. Je mehr man durch Zugabe von Substanzen, die das alkal. Gebiet vergrößern, jene verdrängt, desto weicher wird die Konsistenz des Gerinnsels, bis schließlich bei starkem Zusatz von Kalkwasser überhaupt keine Gerinnung erfolgt; in dieser Richtung wirken Malzsuppe, Dextrin, Maltose, auch das Kochen der Milch. — Zwischen dem Ca des eingeführten Caseins und den Mengen des im Kot ausgeschiedenen N und Fettes bestehen Beziehungen. Ernährt man Kinder mit einer sog. synthetischen Milch aus Butter, Lactose, l. Casein und Salzen, dann lassen sich im Stuhl Protein-klümpchen isolieren, die 63% Eiweiß, 27% Fett, 3,8% Asche, darunter 2,2% CaO und 1,3% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enthalten. Das darin vorhandene Eiweiß ist Paracasein. (Amer. Journ. of dis. of children 22. 613—19. 1921; Ber. ges. Physiol. 14. 340. Ref. EDELSTEIN.) SPIEGEL.

Alfred Fleisch, *Eine ausgeglichene sterilisierbare Nährlösung von physiologischer H-Ionenkonzentration*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 190. 270; C. 1922. I. 102.) Die Ringerlsg. ist viel zu sauer, die Tyrodelsg. viel zu alkal. Eine gut ausgeglichene Nährfl. für Warmblüter mit  $pH$  7,52 bei 37°, die sich lange hält und sterilisiert werden kann, wird folgendermaßen gemacht: Stammlsg. NaCl 10,5 g, KCl 0,5 g, CaCl<sub>2</sub> 0,3 g, MgCl<sub>2</sub> 0,1 g, n.-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lsg. 5 ccm, W. 50,0 (= ad 58,7). Nach Filtrieren setzt man 50 ccm zu 1 Liter W. hinzu, kocht, sättigt abgekühlt mit O<sub>2</sub>, fügt 5 ccm sterile n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. hinzu. — Soll weniger CO<sub>2</sub> darin sein, nehme man statt je 1 ccm Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,535 ccm n. NaOH. Soll mehr CO<sub>2</sub> darin sein, setze man für jeden ccm n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. 0,535 ccm n. HCl hinzu. Soll die Lsg. stark gepuffert sein, wird H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in gleichen Mengen vervielfacht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 94. 22—27. 28/7. Freiburg i. Br., Pharmakol. Inst.) MÜLLER.

Ulrich Wolff, *Über die Wirkung der Bariumsalze auf den menschlichen Organismus*. Es werden 2 Vergiftungsfälle mit BaCl<sub>2</sub> und einer mit BaCO<sub>3</sub> mitgeteilt, die sämtlich tödlich verliefen. Die klinischen Symptome der Ba-Vergiftung

werden beschrieben. (Dtach. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin 1. 522—42. Sept. Leipzig, gerichtl. med. Inst. der Univ.)

BORINSKI.

Italo Simon, *Das Verhalten des 5-Jodguajacols im menschlichen Körper.* (Vgl. Arch. Farmacologia 17. 263; C. 1914. I. 2191.) Vom tierischen Organismus wird das Präparat bei oraler Darreichung gut vertragen. *Kaninchen* zeigen bei einer Dosis von 0,64 g pro kg. keine Störungen. Bei *Hunden* tritt nach Verabfolgung von 0,83 g pro kg nur eine leichte *Albuminurie* auf. Der *Mensch* verträgt Dosen von 0,25 g ohne irgendwelche Belästigungen. Nach Dosen von 1 g stellt sich nach etwa 20 Stdn. ein bald vorübergehender Durchfall ein. — Das Präparat wird gut resorbiert und zu 60—70% im Harn ausgeschieden, bei kleinen Dosen in *Verb. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, bei größeren Mengen auch als *Glucuronsäureester*. Die Ausscheidung ist beim Menschen nach 24 Stdn. beendet. — Das Auftreten von J in mineralischer Form wurde beim Kaninchen beobachtet und auch dann nur in ganz geringer Menge. (Arch. Farmacologia sperim. 33. 133—44. 1/5. Cagliari, Univ.) OHLE.

Walter Patzschke, *Über das biologische Verhalten der zur Gruppe des Chrysarobins gehörenden Hautmittel.* Die bakteriologische Unters. der Dioxyanthranole *Cignolin* und *Anthrarobin*, sowie des Chrysarobins des Handels ergab, daß *Cignolin* und *Chrysarobin* in 1- und 5%-ig. Emulsion in Agar, sowie als 1%-ig. Lsg. auf *Staphylokokken*, *Strept. aerogenes*, *Pyocyanus*, *Coli*, sowie auf *Trichophytie*- und *Mikrosporiepilze* keinen wachstumhemmenden Einfluß ausüben. Dagegen findet eine Abschwächung bzw. Aufhebung auf den mit *Anthrarobin* versetzten Nährböden statt gegenüber *Staphylokokken*, *Streptokokken*, *Mikrosporie* und *Trichophytiepilzen*. Das Wachstum von *Coli* und *Pyocyanus* wird nicht gehemmt. Die Heilwrkg. von *Chrysarobin* und *Cignolin* beruht nach der allgemeinen Anschauung in dem Auftreten einer *Dermatitis*. *Anthrarobin*, sowie die *Anthrachinone* verursachen jedoch selbst in stärkster Konz. keine Hautreizung. Die Wirkungsweise dieser Mittel beruht nicht in der Abgabe von O an das Gewebe, sondern auf ihrer Eigenschaft als Entzündungen bewirkende *Protoplasmagifte*. *Chrysarobin* und *Cignolin* gehen mit dem Eiweiß *Verbb.* ein, *Anthrarobin* und die *Anthrachinone* jedoch nicht. Die *Oxydation* von *Cignolin* und *Chrysarobin* führt zu einer *Entgiftung* im klinischen Sinne. *Cignolin* hat besondere *Affinität* zum *Lecithin*. Ein Gemisch beider wird an der Luft in *Benzollsg.* derart verändert, daß es nach *Einreibung* desselben nicht mehr zum Auftreten einer *Dermatitis* kommt. In *Tierverss.* wird gezeigt, daß diejenigen Substanzen, die auf der Haut zu einer *Dermatitis* führen, auch, *subcutan* eingespritzt, schwere Entzündungserscheinungen hervorrufen. Die *toxische Dosis* für gel. *Cignolin* beträgt beim *Kaninchen* 0,1 g, für *Chrysarobin* mehr als 1,0 g. Aus den *Einreibungsverss.* beim *Kaninchen* geht hervor, daß alle geprüften Substanzen *resorbiert* und *ausgeschieden* werden. Eine geringe *Ausscheidung* findet auch in den *Darmkanal* statt. *Cignolin* und *Chrysarobin* sind *Nervengifte*. Da diese nur in *oxydiertem* oder *fast oxydiertem* Zustande die Niere *passieren*, wirken sie nicht oder in sehr geringen Grade auf die Niere *schädigend* ein. B. von *Methämoglobin* konnte weder in *Tierverss.* noch im *Reagensglasverss.* festgestellt werden. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 141. 123—51. 31/8. Hamburg, Forschungsinst. f. klin. Pharmakol.; Allgem. Krankenhaus Eppendorf.) BORINSKI.

Peter Bergell, *Das Wesen der spezifischen Gifte.* Zur Erklärung für die *Spezifität* der *Tuberkulinwrkg.* wurde an die *Möglichkeit* gedacht, daß das *Tuberkulin* ein an sich wenig giftiger Stoff sei, welcher mit einem anderen direkt oder indirekt vom *Tuberkelbacillus* stammenden Stoff eine *Synthese* zu einem starken Gift eingeht. Unter den bekannten chemischen Substanzen lieferte das *Atropin* ein Analogon für diese Annahme. *Mäuse* wurden durch *subcutane Injektion* von *Tropasäure* für *Tropin*, durch *Tropinvorbehandlung* für *Tropasäure* sensibilisiert, indem hierdurch die *Vorbedingungen* für die *Synthese* des spezifischen Giftes

*Atropin* geschaffen wurden. Der Tod der Tiere war kein gewöhnlicher Atropintod. Die Mäuse zeigten sowohl gegen Tropin wie gegen Tropasäure Gewöhnungserscheinungen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 121. 231—39. 24/8. [3/6.] GUGGENHEIM.

**Ferdinand v. Neureiter**, *Eine tödliche Physostigminvergiftung*. Beschreibung eines Falles und Bericht über den Befund der anatomischen und toxikologisch-chemischen Unters. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. ger. Medizin 1. 517—21. September. Wien, Gerichtl.-med. Inst. an der Univ.) BORINSKI.

**David I. Macht** und **Gul Ching Ting**, *Wirkung einiger Purinderivate auf den isolierten Bronchus*. (Vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 18. 373; C. 1922. I. 655.) *Theobromin* und *Theocin* wirken stärker erschlaffend als Kaffein, *Xanthin* und *Hypoxanthin* bei starker Verdünnung noch deutlich, *Guanidin* und *Adenin* noch stärker. *Nucleoside* (Guanosin, Adenosin) und *Nucleinsäuren* (aus Thymus u. Hefe) waren wirkungslos. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 234—35. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.; Ber. ges. Physiol. 14. 435. Ref. FROM-SPIEGEL.)

**Katsumi Haramaki**, *Notiz über die Sekretionswirkung des Nicotinsäuremethyl-esterchlormethylats*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 129. 128; C. 1922. III. 399.) Beim tertiären Nicotinsäuremethylester ist die arecolinartige Wrkg. noch nicht vorhanden; sie erscheint erst beim Übergang in das quaternäre Chlormethylat (*Cesol*). Das durch Hydrierung von *Cesol* gewonnene *Neucesol* wirkt wie *Arecolin* stark saft-treibend auf den Magen. (Biochem. Ztschr. 130. 267. 20/6. [17/3.] Berlin, Patholog. Inst.) LEWIN.

**Yoshitsune Wada**, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung einiger Saponine auf rote Blutkörperchen und Trypanosomen*. Das hämolytische Vermögen einiger Saponine wurde mit der Wrkg. auf Trypanosomen verglichen. Am stärksten hämolytisch wirkt Cyclamin, dann folgen Solanin, Saponin, Saponin aus Guayacrinde und Saponin aus Roßkastanie. Analog der Hämolyse ist die Wrkg. der Saponine auf Trypanosomen, aber nicht genau; bei Cyclamin z. B. ist die Trypanosomen-tötende Konz. 10mal geringer als die hämolytische Grenzkonz. (Biochem. Ztschr. 130. 299—303. 20/6. [23/3.] Berlin, Pharmakol. Inst. d. Univ.) LEWIN.

**Jiro Kosakas**, *Über die Wirkung von Placentaextrakten auf die Speichelsekretion*. Enteiweißtes u. cholinfreies Placentaextrakt bewirkt bei subcutaner oder intravenöser Injektion Pupillenverengung, Speichelfluß und Tränensekretion. In Verb. mit *Pituglandol* zeigte sich keine Verstärkung der Wrkg. Auch das Placentaextract „Ciba“ regte die Speichelsekretion an. Die Sekretinwrkg. scheint durch Erhitzen auf 130° zerstört zu werden. (Biochem. Ztschr. 130. 249—51. 20/6. [15/3.] Berlin, Pathol. Inst. d. Univ.) LEWIN.

**Heinrich Krott**, *Zur Frage der toxischen Salvarsandermatitis*. Tritt nach einer kombinierten Hg-Salvarsankur eine Dermatitis auf, so läßt sich die Frage, auf welchen Bestandteil diese zurückzuführen ist, nicht immer beantworten. In manchen Fällen ist kombinierte Wrkg. anzunehmen. Beim Silbersalvarsan scheint die Gefahr der Dermatitis größer zu sein. Bei der Mirion-Neosalvarsankur erscheint die Disposition zu toxischen Hautrkk. gesteigert. Eine therapeutische Beeinflussung der Dermatitis mit den bisher bekannten Mitteln ist nur in geringem Maße möglich. In der Ätiologie spielt die toxische As-Wrkg. die Hauptrolle. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 141. 9—31. 31/8. Klosterneuburg-Wien, Heilanstalt.) BORINSKI.

**Alfred Perutz** und **Max Rosenmann**, *Über die pharmakologische Wirkung des Neosalvarsans*. I. *Wirkung des Neosalvarsans auf den überlebenden Darm*. Neosalvarsan hat in verhältnismäßig großen Dosen keine toxische Wrkg. auf den überlebenden Darm des Warmblüters. Er wird durch Neosalvarsan schwächer geschädigt als der Darm des Kaltblüters. Oxydiertes Neosalvarsan wirkt auf den

Darm nicht stärker toxisch als nicht oxydiertes. Nach längerer Einwirkungsdauer kommt es zu einer Giftwrkg. ähnlich jener, die durch die Muscarin-Cholingruppe hervorgerufen wird. Dasselbe bewirkt auch oxydiertes Neosalvarsan. Die Wrkg. ist keine As- und keine Nitritvergiftung. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 141. 96 bis 104. 31/8. Wien, Pharmakognost. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Bernhard Zondek, *Über synthetische Ersatzpräparate des Mutterkorns*. Übersicht über die Chemie und Pharmakologie der synthetischen Ersatzpräparate des Secale. Vergleich ihrer Wrkg. am isolierten Meerschweinchenuterus, am isolierten Froschherzen (STRAUB) und am LÄWEN-TRENDELENBURG'schen Froschpräparat. *p*-Oxyphenyläthylamin (Tyramin) und  $\beta$ -Imidazolyläthylamin (Histamin) rufen am isolierten Froschherzen diastolischen Stillstand hervor. Histamin wirkt 100 mal stärker als Tyramin. Ebenso groß ist der Unterschied von Histamin und Tyramin am isolierten Meerschweinchenuterus. Tenosin (Tyramin + Histamin) wirkt am Froschherzen ebenso wie ein Secaleextrakt (Secacornin). Quantitativ erweist sich das Secacornin etwa doppelt so stark wie das Tenosin. Beim Tenosin läßt sich der diastolische Herzstillstand durch wiederholtes Auswaschen beseitigen, beim Secacornin ist der Stillstand nicht reversibel. Am LÄWEN-TRENDELENBURG'schen Präparat läßt sich eine Verengerung der Gefäße nicht nachweisen. Dagegen wird eine durch Adrenalin erzeugte Vasokonstriktion durch Tenosin und Secacornin aufgehoben, auch hier wirkt Secacornin stärker als Tenosin. Am isolierten Meerschweinchenuterus zeigen Secacornin und Tenosin die gleiche Wrkg., nur ist bei Tenosin die Aktionszeit etwas kürzer. *Hypophysenextrakte* zeigen keine konstante Zus. und sind schwierig zu dosieren. In klinischen Fällen wirkt Tenosin in der Nachgeburtsperiode schon nach 2—3 Minuten. Die Wrkg. dauert kurz. Ob das Tenosin auch in der Gynäkologie ein Ersatzpräparat des Secale darstellt, kann vorläufig nicht entschieden werden. (Monatsb. f. Geburtsh. u. Gynäkol. 57. 347—57. Berlin, Univ.-Frauenklin. der Charité; Pharmakol. Inst. d. Univ.) JOACHIMOGLU.\*\*

Mario Chid, *Über die Wirkung des Ergotins*. (Vgl. Arch. Pharmacologia sperim. 33. 52; C. 1922. III. 1020.) Der isolierte Uterus arbeitet auch in einer Ca-freien RINGERSchen Lsg., jedoch nicht so gut wie in Ggw. von Ca. — Der virginale Uterus einer jungen Katze der sich in einer Ca freien RINGER-Lsg. befindet, reagiert bei Zusatz von n. Mengen  $CaCl_2$  mit einer Herabsetzung des Tonus. Der Uterus eines mütterlichen Tieres reagiert dagegen unter diesen Bedingungen mit einer Erhöhung des Tonus. Wenn der jungfräuliche Uterus vor der Zugabe des Ca-Salzes mit *Ergotin* behandelt worden war, so bewirkt das Ca eine Erhöhung des Tonus statt einer Erniedrigung. — Ein Ca-Überschuß verkleinert die Amplitude der Kontraktionen oder verhindert sie sogar gänzlich. Durch nachfolgenden Zusatz von Ergotin wird jedoch der Uterus entgiftet. — Ergotin steigert die Kontraktionsfähigkeit des vaginalen Uterus in Ca-freier RINGER-Lsg. und erhöht die Empfindlichkeit desselben gegen die Ca-Ionen. In analoger Weise verstärkt die vorhergehende Behandlung des Uterus mit Ca die Rk. auf Ergotin. — Die gleichzeitige Anwesenheit eines gleichgroßen Überschusses von Ca und Ergotin verursacht Zuckungen von viel größerer Amplitude als man mit Ergotin allein erhalten kann. — Im Anschluß an diese Beobachtungen versucht Vf. eine einheitliche Erklärung der Ca-Wrkg. zu geben. Die Reaktionsweise des Organs hängt ab von dem Gleichgewicht, das sich zwischen den Ca-Ionen und den nicht dissoziierten Ca-Verbb. einstellt. Der virginale Uterus besitzt in besonders hohem Maße die Fähigkeit, das Metall in der letztgenannten Form zu binden. Diese Ca-Verbb. bewirken eine Erschlaffung des Muskels. — Der mütterliche Uterus vermag dagegen nicht in bedeutendem Maßstab derartige Verbb. zu bilden und reagiert daher auf Ca-Zusatz mit Tonuserhöhung. Die Wrkg. des Ergotins besteht in beiden Fällen darin, das Ca aus dem Gleichgewicht herauszudrängen. — Diese Theorie wird weiterhin

dadurch gestützt, daß auch *Na-Oxalat* in demselben Sinne wirkt wie Ergotin. (Arch. Farmacologia sperim. 33. 110—11. 1/4. 113—26. 15/4. Turin, Univ.) OHLE.

### 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

E Rothlin, *Untersuchungen über den Gehalt an diastatischem Ferment des Pankreas bei Beri-Beri-Tauben*. Vergleichende Best. des diastatischen Vermögens, des Pankreas Beri-Beri-kranker Tauben und n. Tauben gegenüber gel. Stärke ergaben bei den kranken Tieren keine Herabsetzung des amylolytischen Vermögens. Der relative Mangel des Pankreas an Gewebeoxydasen (vgl. HESS u. MESSERLI, Ztschr. f. physiol. Ch. 119. 176; C. 1922. III. 279) berührt die diastatische Kraft des Pankreas nicht. In Übereinstimmung damit steht der weitere Befund, daß NCN in vivo oder in vitro die Gewebeatmung hemmt, die diastatische Kraft des Pankreas dagegen unbeeinflusst läßt. Diese Feststellungen sprechen gegen die Ansicht, die in der entgleisten Kohlenhydratverdauung ein ursächliches Moment für die Entstehung dieser Krankheit sieht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 121. 300—6. 24/8. [22/6.] Zürich, Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Cesare Cavina, *Bestimmung der im Hartgebilde menschlicher Zähne enthaltenen Lipide*. Gesamtlipoidgehalt (alkoh. Extrakt) wurde gefunden bei gesunden Milchzähnen 6,4425%, bei gesunden bleibenden Zähnen 0,8975%, bei cariösen Milchzähnen 7,89% und bei cariösen bleibenden Zähnen 3,3035%. (Biochem. e terap. sperim. 9. 133—41. Bologna, Univ., Ist. di farmacol.; Ber. ges. Physiol. 14. 308. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

Emil Abderhalden, *Bemerkungen zu der Arbeit von E. Knaffl-Lenz „Über Blutsaccharase und über antigene Eigenschaften der Hefesaccharase“*. Zugleich ein weiterer Beitrag zur Frage des Auftretens von Saccharase im Blutplasma nach parenteraler Zufuhr von Rohrzucker. Vf. betont gegenüber der oben zitierten Arbeit (Ztschr. f. physiol. Ch. 120. 110; C. 1922. III. 747), daß im Serum einzelner Kaninchen, welche parenteral mit Rohrzucker vorbehandelt waren, ausnahmsweise Saccharase auftreten kann, welche voraussichtlich aus der Pankreasdrüse stammt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 121. 283—87. 24/8. [6/6.] Halle a. S., Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Marion L. Orcutt und Paul E. Howe, *Über die Beziehung zwischen der Anhäufung von Globulinen und dem Auftreten von Agglutininen im Blute neugeborener Kälber*. (Vgl. LITTLE und ORCUTT, Journ. Exp. Med. 35. 161; C. 1922. I. 839.) Das Erscheinen von Agglutininen für *Bacillus abortus* im Blute neugeborener Kälber steht im Zusammenhang mit dem ersten Auftreten von Globulinen nach Zufuhr von Colostrum. Die Agglutinine stehen in Beziehung mit den Proteinfractionen, die durch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsgg. bis zu 16,4% ausgefällt werden. (Journ. Exp. Med. 36. 291—308. 1/9. [10/4.] Princeton [N. J.], ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) LEWIN.

C. K. Watanabe, *Untersuchungen über tierische Diastasen. II. Die Wirkung der Zuführung verschiedener Stoffe auf die Blutdiastase von Kaninchen*. (Vgl. KURIYAMA, Amer. Journ. Physiol. 43. 343. 381; C. 1922. III. 844. 790.) Nach intravenöser Zufuhr von menschlichem Speichel stieg die amylolytische Wirksamkeit des Blutes. Nach parenteraler Zufuhr von l. Stärke war die Blutdiastase vermehrt und wurde einige Tage später im Harn Amylase ausgeschieden. Nach 5—10 g  $\text{NaHCO}_3$  intravenös waren Diastase und Zucker im Blute ein wenig vermehrt, nach intraperitonealer Injektion deutlicher, während kleinere Mengen keine Wrkg. hatten. *HCl* bewirkte keine deutliche Änderung, *Epinephrin* subcutan auch im Amylasegehalte keine merkliche, intravenös Erhöhung. Nach Anästhesie durch Äther war nur unmittelbar darauf eine kleine Neigung zur Erhöhung vorhanden, nach *Pituitrin* oder *Thyreoida* keine Veränderung des Diastasegehaltes. (Amer.

Journ. Physiol. 45. 30—43. 1/12. [13/10.] 1917. New York, Postgraduate Med. School and Hosp.) SPIEGEL.

C. A. Mills und Steward Mathews, *Einfluß von Blutserum auf die Gerinnungstätigkeit von Gewebsextrakten*. Die gerinnungsfördernde Wirksamkeit von Gewebsextrakten (vgl. MILLS, Journ. Biol. Chem. 46. 167; C. 1921. III. 369) wie Lungensextrakt wird durch Kaninchenserum sehr stark erhöht, beim Stehen der Mischung unter den ursprünglichen Wert erniedrigt. N. Menschenserum besitzt diese Fähigkeit in geringerem Grade sowohl bzgl. der Aktivierung als auch bzgl. der folgenden Inaktivierung, syphilitisches Serum genau so. Es liegt danach die Möglichkeit vor, daß gewisse Eiweißlagg., wie Organextrakte oder Blutserum, an sich harmlos, bei intravenöser Injektion durch das Blut des Kranken zu starker Giftwrgk. aktiviert werden können. (Amer. Journ. Physiol. 60. 193—201. 1/3. 1922. [28/11. 1921.] Univ. of Cincinnati; Cincinnati Gen. Hosp.) SPIEGEL.

J. Morgenroth und R. Bieling, *Amboceptoren und Receptoren*. II. Mitteilung. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 68. 85; C. 1915. I. 686.) Es wird über weitere, schon 1913 ausgeführte Verss. in der früher angegebenen Richtung berichtet, deren Ergebnisse in den nachstehenden Folgerungen zusammengefaßt sind: 1. *Ziegenblut* besitzt eine Receptorengruppe, welche in den Organzellen von Meerschweinchen, Maus usw. nicht vorkommt, Receptor A, eine in den erwähnten Organzellen vorhandene Gruppe, Receptor B, und eine Gruppe, welche nicht in den Organzellen der verschiedenen Tierarten, auch nicht im Menschenblut, dagegen in den Erythrocyten des Rindes vorkommt, Receptor D. — 2. *Mäuseerythrocyten* besitzen nicht die B-Receptoren, sondern eine besondere, im Ziegenblut u. den Organen der verschiedenen Tierarten nicht vorhandene Gruppe, Receptoren C. — 3. *Hämolytische Immunsera*, welche mit demselben Antigen bei verschiedenen Tierarten gewonnen wurden, erscheinen verschieden avid (dieselbe Antigenmenge bindet aus ihnen verschiedene Mengen Antikörpereinheiten). Unter sonst gleichen Bedingungen sind sie um so avider, je größer (im Original steht offenbar versehentlich „geringer“; d. Ref.) die Receptorendifferenz zwischen Antigen u. Serumpender ist. (Biochem. Ztschr. 131. 525—40. 16/9. [2/5.] Berlin, Pathol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

J. Morgenroth und R. Bieling, *Amboceptoren und Receptoren*. III. Mitteilung. *Über intravitale Bindung von Zellantikörpern*. (II. vgl. vorst. Ref.) Unregelmäßigkeiten, die sich bei Prüfung der Wertigkeit von Mäusebluthämolysinen im Reagensglas ergaben, führten zum Vers. einer Prüfung und Wertbest. im Tierkörper. Obwohl das Serum der Maus kein vollständiges Komplement, sondern nur Mittelstück enthält, gelang doch bei der lebenden Maus regelmäßig u. sogar noch viel rascher als beim Meerschweinchen Erzeugung intravitale Hämolyse mit Hämoglobulinurie und hämolytischem Ikterus durch Injektion von inaktivem Mäusehämolyisin (Serum von mit Mäuseblutkörpern vorbehandeltem Kaninchen). Wurden sonst tödliche Dosen des Serums von Kaninchen, die mit Mäusetumor behandelt waren, Carcinommäusen injiziert, so wirkten sie nur verzögert oder überhaupt nicht tödlich. Die eingespritzten Krebsantikörper wurden durch die Krebszellen des Körpers abgelenkt. (Biochem. Ztschr. 131. 541—46. 16/9. [2/5.] Berlin, Pathol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

P. Rondoni, *Polarimetrische Serumuntersuchungen und ihre Beziehungen zur Wassermannschen Reaktion*. Nach den beschriebenen Verss. scheint es, daß die WASSERMANN-positiven Sera im allgemeinen einen höheren polarimetrischen Wert als die negativen besitzen, und daß die diesbzgl. Serumqualität, wenigstens teilweise, die Restfl. der Sera betrifft, die nach  $\frac{1}{2}$ -Sättigung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zurückbleibt; daß also etwas, außer den Globulinen, in den WASSERMANN-positiven Seren abweichende Eigenschaften aufweist. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 416—24. 25/8. Sassari, Inst. f. allgem. Pathol. d. Kgl. Univ.) Bo.

**J. Bronfenbrenner und M. J. Schlesinger, *Der Aggregatzustand der Botulinus-toxinteilchen.*** (Vgl. Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 1; C. 1922. III. 87.) Die Giftigkeit von Robtoxin steigt durch Zusatz von Säure, wird dann durch Zusatz von Pepsin, auch erhitztem, wieder auf den ursprünglichen Wert erniedrigt. Es soll sich wahrscheinlich um eine Art Adsorptionsphänomen handeln, das die stark dissoziierten Toxinteilchen wieder zu einer stabileren Form zurückführt. Das aus dem rohen Kulturfiltrat ausgesalzene Toxin kann durch Säurezusatz nicht in seiner Wirksamkeit gesteigert werden, vielleicht weil der Aussalzprozeß die Toxinteilchen zu stärkerer Dispergierung ungeeignet macht. Die Erklärungsverss. stehen vorläufig noch in Widerspruch zu dem Verh. bei der Dialyse. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 297—99. Boston, HARVARD med. school; Ber. ges. Physiol. 14. 421. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

**Kyoyetsuro Fujiwara, *Kochkoaguliertes Serum als Präzipitinogen.*** Vf. hat beobachtet, daß man durch Injektion denaturierten Serums hochwirksames Antiserum gewinnen kann. Als Präzipitinogen ist das denaturierte, bezw. kochkoagulierte Serum wirksamer als genuines Serum. Es wird in folgender Weise gewonnen: man verd. das Serum mit 10 fachem Vol. dest. W., fügt  $\frac{1}{5}$  Vol. gesätt. NaCl-Lsg. und einige Tropfen Essigsäure hinzu und kocht das Ganze auf dem Wasserbad, bis das Eiweiß vollständig koaguliert. Nach dem Abkühlen wird es auf dem Filter gesammelt, durch Drücken in der Schicht des Filterpapiers entwässert und dann in Toluol aufbewahrt. Zur Injektion gibt man ca. 0,02 g des koagulierten Eiweißes in einen Mörser und fügt 2,0 ccm physiologische NaCl-Lsg. unter Reiben tropfenweise hinzu. Die feine Eiweißaufschwemmung wird in die Ohrvene des Kaninchens 10 mal jeden 2. oder 3. Tag injiziert. Das so gewonnene Antiserum besitzt meist eine Wertigkeit von 1 : 20000. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin 1. 562 bis 565. Sept. Kyushu, Gerichtlich-med. Inst. d. Kais. Univ.) BORINSKI.

**Renijro Kaneko, *Über die Gewebsreaktion und Antitoxinbildung bei Pferden nach intrapulmonalen Injektionen von Diphtherietoxin.*** Der Antitoxingehalt der inneren Organe ist bei intrapulmonal hochimmunisierten Pferden immer geringer als der des Blutserums und ist von dem Blutgehalt der Organe sehr abhängig. Die Antitoxinmenge im Blutserum hochimmunisierter Pferde ist im venösen Blut viel größer als im arteriellen. Dies gilt nur für den Fall intrapulmonaler Toxininjektionen. Die Läsionsstelle der Lunge enthält oft bedeutend größere Mengen von Antitoxin als die anderen Organe, auch als die andere, nicht gespritzte Lunge. Die Milz, die meist als Bildungsstätte der verschiedenen Antikörper angesehen wird, enthält in diesem Stadium der Immunisierung nur eine sehr kleine Menge von Antitoxin, oft weniger als andere Organe. Die Verbreitung des Antitoxins in den Organen und im Serum bietet keine Anhaltspunkte dafür, daß die Lunge nach intrapulmonaler Toxininjektion eine Hauptbildungsstätte des Antitoxins sei. Wahrscheinlich ist die Antitoxinb. eine Funktion des gesamten Organismus. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 424—43. 25/8. Bern, Inst. zur Erforsch. der Infektionskrankh.; Schweiz. Serum- und Impfst.) BORINSKI.

**John F. Anderson, *Eine Mitteilung über die Herstellung von Anticolistreptokokkenserum.*** Ein mit 11 Colistämmen und 8 verschiedenartigen Streptokokkenculturen (sämtlich von menschlichen Krankheitsherden) vom Pferde gewonnenes Immunsorum enthielt wirksame, wenn auch nicht sehr hochwertige Agglutinine gegen Colibakterien und Streptokokken. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 240—42. New Brunswick [N. J.], SQUIBBS Lab.; Ber. ges. Physiol. 14. 421. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

**Kazufusa Sato, *Untersuchungen über die Wirkung des Diphtherieheilserums auf die experimentelle Kaninchendiphtherie.*** Es wird durch eine große Zahl von Tierverss. gezeigt, daß die experimentelle Kaninchendiphtherie, wie sie sich auf der

Trachealschleimbaut hervorrufen läßt, durch Diphtherieserum geheilt werden kann. Noch 8 und 12 Stdn. nach der Infektion gelingt die Heilung sicher, wogegen n. Pferdeserum unter den gleichen Bedingungen versagt. Die intravenöse und intramuskuläre Einspritzung des Diphtherieserums in Mengen von mindestens 1200 bis 3600 Antitoxineinheiten ist hierzu erforderlich. Geringe Antitoxinmengen von 200 bis 250 Antitoxineinheiten leisten nicht wesentlich mehr als leeres Pferdeserum und äußern nur geringe Heilkraft. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 365—415. 25/8. Bern, Inst. zur Erforsch. der Infektionskrankh.) BORINSKI.

P. Manteufel und H. Beger, *Untersuchungen über unspezifische Reaktionen bei präzipitierenden Antiseren*. Polemik gegen REESER (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 355; C. 1922. III. 1179). (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 357—60. 28/6.) BORINSKI.

H. E. Reeser, *Untersuchungen über unspezifische Reaktionen bei präzipitierenden Antiseren*. Schlußbemerkung zu den Ausführungen von MANTEUFEL und BEGER (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 357; vorst. Ref.). (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 363. 28/6.) BORINSKI.

Paul Uhlenhuth, *Bemerkungen zu der Arbeit von Reeser: Untersuchungen über unspezifische Reaktionen bei präzipitierenden Antiseren*. Die praktische Anwendbarkeit des biologischen Eiweißdifferenzierungsverf. wird durch übergreifende Sera, wie sie bisweilen (vgl. FRIEDBERGER, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 30. 351; C. 1921. I. 309. REESER, Mededeelingen van de Rijksserumenrichting 2. 39, 83. Vgl. auch vorst. Ref.) beobachtet werden, nicht in Frage gestellt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 360—62. 28/6. Bo.

Isematsu Tsukahara, *Beitrag zur Biologie der männlichen Geschlechtszellen*. Nach intravenöser Injektion größerer Mengen von Hodenextrakt (Hengst und Stier) wurden bei Kaninchen u. Meerschweinchen die bekannten Vergiftungserscheinungen beobachtet. Hengsthoden war giftiger als Stierhoden. Kaninchen erwiesen sich als empfindlicher als Meerschweinchen, männliche Tiere empfindlicher als weibliche und trüchtige Tiere anscheinend empfindlicher als nicht trüchtige. Nach Injektion subletaler Dosen findet man bei trüchtigen Tieren regelmäßig Unterbrechung der Schwangerschaft, wobei der Tod der Jungen eintritt. Die Sera von 29 Pferden und 2 Rindern (Stieren) gaben mit Hodenextrakt von Hengst und Stier im Komplementbindungs- und Präzipitationsvers. stets ein negatives Resultat. Die ABDERHALDENSche Rk. fiel mit den gleichen Seren stets positiv aus. Hengst-, Wallach- und Stutenserum verhielten sich ganz gleich; Hengst- und Stierhoden, als Reagens dienend, lieferten im wesentlichen übereinstimmende Resultate. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 444—54. 25/8. Bern, Inst. zur Erforsch. der Infektionskrankh.) BORINSKI.

A. Norgaard, *Über die Wirkung der Wasserzufuhr auf den Gehalt des Blutes und des Harns an reduzierenden Stoffen*. Bei einer n. Versuchsperson bewirkte eine Wasserdiurese zuweilen eine geringe Abnahme im Reduktionsvermögen des Blutes, eine bedeutende im Harn. Die absol. Mengen von ausgeschiedenen reduzierenden Substanzen sind in der Zeiteinheit fast gleich groß, bleiben also unbeeinflusst durch die Diurese. Bei hohem Reduktionsvermögen im Blut sind aber die ausgeschiedenen Mengen an reduzierenden Stoffen entsprechend größer. Ein gewisses Verhältnis besteht also zwischen den in der Zeiteinheit ausgeschiedenen reduzierenden Substanzen und der Konz. derselben im Blute. (Biochem. Ztschr. 130. 304—11. 20/6. [25/3.] Lund, Med.-chem. Inst.) LEWIN.