

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

E. P. Häussler, *Die Entwicklung der organischen Chemie bis 1800*. III. Fortsetzung früherer Veröffentlichungen (Schweiz. Apoth.-Ztg. 60. 102; C. 1922. III. 1) hinsichtlich der Entw. der chemischen Erkenntnis über die Gewinnung organischer Verb. auf biochemischem Wege. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 60. 465—68. 24/8.) MANZ.

H. Zeitler, *Der Liebig'sche Kühler als Ozonapparat*. Das Kühlrohr eines längeren ganz aus Glas hergestellten LIEBIG'schen Kühlers wird an dem einen Ende mit einem Pfropfen verschlossen, mit verd. H_2SO_4 gefüllt und an dem anderen erweiterten Ende ebenfalls durch einen Pfropfen verschlossen, durch den ein in die H_2SO_4 tauchender Draht und ein rechtwinklig umgebogenes Trichterrohr (zur Aufnahme der beim Betrieb des App. heraustretenden verd. H_2SO_4) hindurchgeführt ist. Die Außenseite des Kühlmantels ist mit Metallfolie (Al-Zn-Legierung, wie sie zum Auskleiden der Zigarettenschachteln dient) umwickelt, die durch einen dünnen spiralig gewundenen Cu-Draht festgehalten wird, der zum Induktorium führt. Die beiden Schlauchansätze des Kühlers dienen zum Ein- bzw. Austritt des O_3 . (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 35. 230—31. September. Berlin.) BÖTTGER.

H. Zeitler, *Das Leuchten des Phosphors*. Die Lsg. des P in CS_2 wird auf ein Fe-Blech gegossen. Das nach dem Verdunsten des CS_2 auftretende Leuchten des P ist sehr intensiv und kann aus der Ferne gesehen werden. Ein Entzünden des P tritt wegen der Wärmeleitung durch das Fe nicht ein. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 35. 232. September. Berlin.) BÖTTGER.

H. Zeitler, *Einfache Vorrichtung zum Nachweis der im Wasser gelösten Gase*. Ein Erlenmeyerkolben von $\frac{1}{2}$ —1 l Inhalt ist mit einem Pfropfen verschlossen, durch den ein Thermometer und eine etwas oberhalb der unteren Begrenzungsfläche des Pfropfens endende Röhre von 4—5 mm innerem Durchmesser hindurch geführt ist. Diese Röhre ist oben in einen zweiten Pfropfen eingesetzt, der ein mit der Mündung nach unten gerichtetes Reagensglas verschließt, und durch den ein zweites stumpfwinklig gebogenes Glasrohr (zum Ausfließen des verdrängten W.) geführt ist. Der Erlenmeyerkolben wird bis zum Überfließen mit W. gefüllt, dann wird der Stopfen, an dem das ebenfalls (in einer Wanne) mit W. gefüllte Reagensglas befestigt wurde, eingesetzt und das W. auf 90° erhitzt. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 35. 231 bis 232. September. Berlin.) BÖTTGER.

A. Sieverts, *Zerfallsgeschwindigkeit kristallinischer Stoffe*. (Vg. HINSHELWOOD und BOWEN, Ztschr. f. physik. Ch. 101. 504; C. 1922. III. 951.) Die Gleichung für die Autokatalyse ist auch auf die Verss. mit den „Bimspasten“ anwendbar, in denen die Korngröße des $AgMnO_4$ sicher viel kleiner war als bei den übrigen Präparaten. Erneut wird hervorgehoben, daß die Größe der Reaktionskonstanten außer von der Korngröße auch von dem Gehalt an W. und anderen Faktoren beeinflusst wird. Die Beschleunigung bei der Zers. des $AgMnO_4$ ist nicht als die Folge einer rein chemischen Autokatalyse hingestellt werden. Die von C. N. HINSHELWOOD u. BOWEN (l. c.) aufgestellte empirische Gleichung $dx/dt = A + Bx^n$, in der x die zur Zeit t zers. Menge bezeichnet, A , B und n Konstanten sind, scheint bisher nur an dem feinkörnigen Tetranitranilin bestätigt zu sein. (Ztschr. f. physik. Ch. 102. 89—90. 27/8. [13/6.] Greifswald.) BÖTTGER.

R. J. Meyer, Atomgewichtsfragen. Der Inhalt dieser zusammenfassenden Darst. ist gekennzeichnet durch die Überschriften der einzelnen Abschnitte: 1. Geschichtliche Entw., 2. Das Bezugselement, 3. Die internationale Atomgewichtskommission, 4. Gegenwärtiger Stand der Atomgewichtsforschung, 5. Die deutsche Atomgewichtskommission, 6. Wert genauester Atomgewichtsbestimmungen. (Naturwissenschaften 10. 911—18. 20/10.) R. J. MEYER.

A. Reychler, Atomgewichte und Frequenzen. Die quantitative Beziehung zwischen den At. Geww. A und den Ordnungszahlen N wird durch die von WARRINGTON (Chem. News 111. 110; C. 1915. II. 380) aufgestellte Gleichung $A = -1 + 2N + 0,008 N^2$ nur sehr unvollkommen wiedergegeben. Besser entspricht die vom Vf. angegebene $A = 2N + 0,007 N^2$, wie eine vergleichende Tabelle der tatsächlichen und der nach dieser Formel berechneten At.-Geww. zeigt; doch versagt sie für H. Diese rein empirische Beziehung gewährt aber, wie Vf. ableitet, die Möglichkeit, die Bedingung des inneren Dissoziations-Gleichgewichtes eines Atoms zu berechnen, ferner zeigt sich, daß die Gleichung $A = \alpha N + \beta N^2$ in naher Beziehung zu der Gleichung $\nu = \gamma (N - c)^2$ steht, die die Frequenzen der K- und L-Serien im Röntgenspektrum angibt. (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 67—72. Febr. [30/1.]) R. J. MEYER.

O. Lehmann, Aggregatzustände und flüssige Krystalle. Kurze Darst. des Gedankengangs, der Vf. zur Verwerfung der alten Lehre von den Aggregatzuständen und zur Einführung der neuen Lehre von den fl. Krystallen geführt hat. (Ztschr. f. physik. Ch. 102. 91—101. 27/8. [8/6.]) BÖTTGER.

H. Deslandres, Die Emission von X-, Ultra-X- und Corpuscularstrahlen durch die Himmelskörper. Vf. gibt einleitend eine ausführliche Übersicht über die verschiedenen Arbeiten, die zur Annahme der Emission dieser Strahlungen durch die Himmelskörper führten. Speziell hat der Vf. die Sonnenstrahlung mit der Strahlung gleichfalls gelber, aber Riesensterne verglichen und gefunden, daß die in der Strahlung dieser Sterne, wie in der der Sonne vorhandenen Strahlen H_2 , K_2 , H_3 und K_3 des Ca eine größere Intensität im Vergleich zum kontinuierlichen Spektrum zeigen als im Sonnenspektrum. Dabei sind chemische Zus., Temp. und Helligkeit pro cem dieselben. Die Strahlen H und K werden nun vom ionisierten Ca-Atom emittiert, woraus auf reichlicher vorhandene ionisierte Ca-Atome in der Vol.-Einheit bei den Riesensternen zu schließen ist. Diesen Überschuß schreibt Vf. einer stärkeren harten X-Strahlung aus dem Innern der größeren und folglich innen höher temperierten Riesensterne zu. Dieselben Strahlungen vermutet Vf. auf der Sonne und den Nebelsternen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 506—12. 2/10.*) KYROPOULOS.

Henri Longchambon, Spektrale Untersuchung der Tribolumineszenz der Saccharose. Zucker wurde vor dem Spalt eines Quarz-Spektrographen zerbrochen. Das Spektrogramm zeigt ein diskontinuierliches Spektrum von 23 Banden zwischen den Grenzen μ 0,296 und 0,427, die sämtlich dem Stickstoff zugehören. Dementsprechend nimmt Vf. an, daß die Ursache der Tribolumineszenz des Zuckers in Luft in einer Strahlung zu suchen ist, die zwischen zwei festen, plötzlich von einander getrennten Teilchen infolge elektrischer Ladung derselben zustande kommt. Zerbricht man den Zucker in einem geschlossenen Gefäß durch Schütteln bei fortschreitender Evakuierung, so wird die Lumineszenz im Druckgebiet zwischen 40 und 10 mm bedeutend intensiver als bei Atmosphärendruck und fällt dann mit sinkendem Druck schnell ab. Besonders glänzend erscheint das Phänomen, wenn man den Zucker staubfein schüttelt und dann den Druck plötzlich stark ändert, vorausgesetzt daß man unterhalb einiger cm Hg bleibt. Die mit dem Staub beladene Luft entladet ein Elektroskop sehr schnell. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1633—34. 19/6. [13/6.*]) R. J. MEYER.

Albert Greville White, *Grenzen für die Fortpflanzung der Flamme in Dampf-Luft-Mischungen*. Teil I. *Mischungen von Luft mit einem Dampf unter gewöhnlichem Druck und Temperatur*. In Glasröhren von 2,5–7,5 cm Durchmesser und 1,5 m Länge wurden bei Zimmertemp. die Grenzen für die Fortpflanzung der Flamme ermittelt in den Richtungen aufwärts, horizontal und abwärts. Den äußersten Bereich der Entflammbarkeit zeigt folgende Tabelle:

	Grenzen d. Fortpflanz.			Grenzen d. Fortpflanz.	
	aufwärts	abwärts		aufwärts	abwärts
<i>Ä.</i>	1,71–48,0	1,85–6,40	<i>A.</i>	3,56–18,0	3,75–11,5
<i>Aceton</i>	2,89–12,95	2,93–8,60	<i>Essigester</i>	2,26–11,4	2,33–7,1
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	1,97–10,1	2,05–7,6	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$	3,97–57	4,27–13,4
<i>Bzl.</i>	1,41–7,45	1,46–5,55	<i>Äthylnitrit</i>	3,01–>50	3,83–15,1
<i>Toluol</i>	1,27–6,75	1,28–4,60	<i>Puridin</i>	1,81–12,4	1,88–7,2
$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$	7,05–36,5	7,45–26,5	CS_2	1,06–50,0	1,91–35,0

In einigen Fällen waren 2 fundamental verschiedene Bereiche, einer für die „kalte“ (cool) u. einer für die gewöhnliche Flamme. Die „kalte“ oft kaum sichtbare Flamme, die leicht in die h. gewöhnliche übergeht — wohl eine Ursache vieler unerklärlicher Ätherexplosionen — wurde nicht immer nach unten fortgepflanzt. Die Verbreitung, bezw. das Auslöschen der Flammen und damit die obere Grenze schien abzuhängen vom Typus der Anfangsflamme, der durch Variation der Zündungsart eingestellt werden konnte.

Die Kühlwrkg. der Wände schien in Röhren von 7,5 cm Durchmesser nicht ins Gewicht zu fallen. Die Differenzen zwischen den Ergebnissen in Röhren verschiedener Durchmesser waren viel kleiner als bei EITNER (Journ. f. Gasbeleuchtung 45. 21). Die oberen Grenzen der Fortpflanzung nach aufwärts waren ca. $1\frac{1}{2}$ Mal größer als die nach abwärts, außer wenn die kühle Flamme auftrat, wo das Verhältnis allgemein viel größer wurde. In allen außer einer der untersuchten bei Zimmertemp. flüchtigen Fl. war die untere Grenze für Fortpflanzung nach abwärts annähernd umgekehrt proportional dem Heizwert, ebenso auch die obere Grenze, so daß die obere immer ungefähr $3\frac{1}{2}$ mal höher als die untere liegt. Die effektiven Verbrennungstemp. sind so ziemlich dieselben, wenn sie auch vermutlich bedeutend höher sind als die gewöhnlich experimentell bestimmten: entsprechend der kurzen Zeit, in der jede Gasschicht verbrannt werden muß. Die Geschwindigkeit der gleichförmigen Bewegung der Flamme nach unten war fast immer dieselbe. — Der Betrag an Sauerstoff, der zum Verbrennen in einem Grenzgemisch verfügbar war, stand in einer konstanten Beziehung zum Betrage, den die vollständige Verbrennung von 1 Mol. des Dampfes erfordert. Im Gemisch für die untere Grenze (nach abwärts) ist 0,57 mal so viel verbrennbare Substanz enthalten als in der Mischung für vollständige Verbrennung, während für die entsprechende obere Grenze die Verhältniszahl gerade etwas unter 2 liegt. Diese oberen u. unteren Grenzen liegen s. um eine Mischung, die halbwegs zwischen dem Betrag an Dampf 1. für vollständige Verbrennung und 2. für Verbrennung zu CO und W. sich befindet. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1244–70. Juli. [27/4.] Ardeer, NOBEL Lab.) BEHLE.

Ph. Pothmann, *Zur Selbstentzündung ausströmenden Wasserstoffes*. (Vgl. NUSSELT, Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 66. 203; C. 1922. II. 787.) Vf. findet durch Vers., daß beim Ausströmen von Gasen, insbesondere von H_2 , dann besonders intensive elektrische Felder auftreten, wenn bei geringem Druck gleichzeitig W. höherer Temp. oder Dampf anwesend ist. Die Gefahr der Selbstentzündung bei gewöhnlicher Temp. ist dann besonders groß, wenn W. oder Eis mit H_2 unter

hohem Druck zum Ausfluß gebracht wird. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 66. 938—39. 30/9.)

NEIDHARDT.

P. Beyersdorfer, *Zur Kenntnis der Explosionen organischer Staubarten. Experimentaluntersuchung am einfachen Beispiele des Zuckerstaubes.* Die Arbeit bietet die wissenschaftlichen Grundlagen für eine frühere Arbeit des Vfs. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1922. 475; C. 1922. IV. 1013), die die technische Seite der *Staubexplosionen* behandelt. Es werden zunächst die thermischen u. die elektrischen Unterss., die zur Erkennung der Ursachen u. der Maßnahmen zur Verhütung von Staubexplosionen führen sollten, besprochen. Der zur Ausführung der thermischen Unterss. benutzte App. wird an Hand von Abbildungen nach Einrichtung u. Handhabung beschrieben. Nach den Ergebnissen der Unterss. verläuft der Vorgang der *Entzündung* — einer sichtbaren Verbrennung — in 2 Phasen, deren erste in der „Vergasung“ des Zuckers, die zweite in der Oxydation des „Zuckergases“ besteht. Sind O-Gehalt u. Temp. hinreichend groß, so verursacht die Oxydationswärme die Zündung. Ob die Zündung eine *Entflammung* — einen sichtbaren Verbrennungsvorgang, der durch den brennbaren Stoff langsam unter geringer Druckwirkung fortschreitet u. die Fähigkeit zu weiterer thermischer Zündung hat — oder einer *Explosion* — einen sichtbaren Verbrennungsvorgang, der durch den brennbaren Stoff sehr schnell mit starker Druckwirkung fortschreitet u. Räume, die mit unbrennbarem Stoffe erfüllt sind, durchheilen kann und beim Auftreffen auf entzündbare Stoffe diese durch thermische Zündung oder durch Stoßzündung entzünden kann — zur Folge hat, hängt wieder von der Größe des O-Gehaltes u. der Temp. ab. Weitere Verss. u. Erörterungen betreffen die Höhe der Explosions-temperatur u. der unteren u. oberen Explosionsgrenze. Bei Besprechung der elektrischen Unterss. wird auf die Triboluminescenz des Zuckers an Hand der angestellten Unterss. eingegangen; diese Unterss. wurden angestellt, da es nahelag, diese Leuchterscheinungen mit den Staubexplosionen in Verb. zu bringen. Es zeigte sich dabei, daß die Triboluminescenz zwar als Ursache der Staubexplosionen ausscheidet, daß aber durch Wirbeln von Zuckerstaub mit einem Gase so hohe elektrische Spannungen erzeugt werden können — stille elektrische Entladungen —, daß deren Entladungen das Gas zum Leuchten bringen können. Diese stillen, zwischen Zuckerstaub u. Luft stattfindenden Entladungen verursachen ferner B. von O_2 u. N_2O_5 , die bei ihrer Einw. auf fast molekularen Zucker unter der Einw. hochgespannter elektrischer Ströme die Staubexplosionen erzeugen. Der erdmagnetische Charakter ist ohne Einw. auf die Entstehung der Staubexplosionen. Wegen aller Einzelheiten muß auf das Original u. die angezogene Arbeit des Vfs. (l. c.) verwiesen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2568—96. 16/9. [26, 6]. Frankenthal, Zuckerfabrik.)

RÜHLE.

W. Herz, *Zur Kenntnis geschmolzener Salze.* Die Tatsache, daß der Berechnungsquotient n_k für alle Stoffe beim kritischen Punkt übereinstimmend 1,126 ist, gilt auch für geschmolzene Salze. Beim $NaNO_3$ ist $n_k = 1,136$, beim $KNO_3 = 1,136$. Vf. versucht mittels der Oberflächenspannung γ_s beim Kp , die nach VAN DER WAALS in einem konstanten Verhältnis zum kritischen Druck p_k stehen muß ($\gamma_s/p_k = 0,427$), die kritischen Drucke der Alkalihalogenide zu berechnen, wobei sich recht erhebliche Werte ergeben. Die so berechneten kritischen Drucke lassen sich in der CEDERBERG'schen Dampfdruckformel verwenden. Endlich wird nachgewiesen, daß die Abstände zwischen F. und Kp . bei den Alkalihalogeniden Regelmäßigkeiten nach dem periodischen System zeigen. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 390—91. 1/9. [12/7.] Breslau, Univ.)

BÖTTGER.

J. P. Wibaut, *Vergleich der Bindung der Kohlenstoffatome im Graphit und in den aromatischen Kohlenwasserstoffen.* (Mit Bezug auf die Arbeiten von FAJANS u. VON STEIGER.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 666; C. 1920. I. 856.) Vf. zeigt, daß

man die *Verbrennungswärme* bei *aromatischen KW-stoffen* nicht zum Beweis für die Hypothese von VON STEIGER, wonach die Bindung der C-Atome in aromatischen Ringen energetisch der des Graphits äquivalent ist, heranziehen kann. (Rec. trav. chim. Pays-Bas [4] 41. 96—102. 15/2. 1922. [Dez. 1921.] Amsterdam.) SONN.

A. L. v. Steiger, *Zur Graphitauffassung des aromatischen Kohlenstoffs*. Vf. geht näher auf die Kritik seiner Auffassung durch v. AUWERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3188; C. 1922. I. 739) ein und erhält seine Anschauungen aufrecht: Aus der Diskussion der refraktometrischen Werte läßt sich gegen die aus der Graphitauffassung des aromatischen C gewonnenen Grundanschauungen über den aromatischen Ring kein Einwand erheben. Der vom Vf. verwandte Wert der Mol-Refr. des *Naphthalins* ist mit Recht als zu niedrig beanstandet. Sie wurde erneut bestimmt (auch für *Diphenyl* u. *Anthracen*) u. $M_D^{90,6} = 44,32$ in Übereinstimmung mit dem Wert KROLLFFEIFFERS (vgl. v. AUWERS, l. c.) gefunden. Es wird dann noch kurz auf die Kritiken von WIBAUT (Rec. trav. chim. Pays-Bas [4] 41. 96; vorst. Ref.) und v. WEINBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1353; C. 1920. III. 739) eingegangen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1968—79. 8/7. [18/4.] München, Bayr. Akad. d. Wiss.) BENARY.

K. Fajans, *Zu meiner Arbeit: „Die Energie der Atombindungen in Diamanten und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen“*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 643; C. 1920. I. 812.) Vf. hält alle qualitativen Resultate seiner ersten Arbeit vollinhaltlich aufrecht. Er sieht die von ihm zu 150 Kcal angegebene untere Grenze für die *Bildungswärme* des festen C aus freien Atomen u. die sich daraus ergebende untere Grenze der anderen Bildungsenergien (vergl. Tabelle im Original S. 2829) auch jetzt für richtig an und hält es auf Grund der Arbeit von KOHN (Ztschr. f. Physik 3. 143) für möglich, daß diese Werte nicht weit von den wahren Werten entfernt sind. — Vf. wendet sich gegen die Prioritätsansprüche v. WEINBERGS (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1519; C. 1920. III. 687.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2826—38. 16/9. [6/7.] München, Lab. d. Akad. d. Wiss.) SONN.

Walther Hüchel, *Bemerkungen zu den Arbeiten v. Weinbergs „Verbrennungswärme und Dissoziierungsarbeit“*. (Vgl. v. WEINBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1519; C. 1920. III. 687. FAJANS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2826; vorst. Ref.) Die Rechenmethoden v. WEINBERGS erwiesen sich als unzulässig, so daß ein wesentlicher Teil seiner Ergebnisse, insbesondere die Gleichheit der 5 wichtigsten organischen Bindungen, unbewiesen bleibt. Als bleibender Wert der Arbeiten v. WEINBERGS ist festzustellen, daß in ihnen zum erstenmal auf eine Reihe interessanter Beziehungen zwischen dem Energieinhalt verschiedener organischer Verbb. hingewiesen worden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2839—43. 16/9. [6/7.] München, Lab. d. Akad. d. Wiss.) SONN.

A. Thiel, *Zur Thermochemie der Kohlenstoffverbindungen*. (Ein Nachtrag.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1378; C. 1920. III. 613.) Vf. ist nach wie vor der Meinung, daß sich aus Verss. am Lichtbogen in der LUXMERSCHEN Anordnung kein einigermaßen sicherer Anhalt für den Wert des *Dampfdrucks* von C bei gegebener Temp. gewinnen läßt. — Vf. läßt seine Einwände gegen die von FAJANS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 643; C. 1920. I. 812. Vgl. auch vorvorst. Ref.) entwickelten Schlüsse hinsichtlich der energetischen Beziehungen zwischen den verschiedenen Bindungsarten zweier C-Atome fallen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2844—45. 16/9. [6/7.] Marburg, Univ.) SONN.

Karl W. Rosenmund und F. Zetzsche, *Über Katalysatorbeeinflussung und spezifisch wirkende Katalysatoren*. *Schlußwort an Hrn. E. Abel*. (Vgl. ABEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 322; C. 1922. I. 799.) Es erscheint Vf. zweifelhaft, ob sich die ABELSCHEN Anschauungen stets auf komplizierte Rkk. zwischen Molekülen übertragen lassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2774. 16/9. [24/6.]) SONN.

Edward Bradford Maxted, *Katalyse von Hydroperoxyd durch fein verteiltes Platin. Der Einfluß von hindernden Verunreinigungen.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 1280; C. 1922. I. 1095.) Es hat sich gezeigt, daß die Vergiftung von Katalysatoren bei Hydrierungen bis zu sehr hoher Konz. der vergiftenden Substanz proportional dieser Konz. geht, und Verf. hat in der vorliegenden Arbeit untersucht, ob diese Abhängigkeit auch bei anderen katalysierten Rkk. gilt. Als Rk. wurde die Hydroperoxydkatalyse durch Pt gewählt, deren Vergiftung durch J, Br, HCl usw. schon von BREDIG (Ztschr. f. physik. Ch. 37. 1; C. 1901. I. 1260) untersucht wurde. — Als Katalysator verwendete Vf. nach LOEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 289. 1890) hergestelltes Pt-Mohr; als vergiftende Substanzen kamen Hg als Chlorid und Nitrat sowie Pb als Acetat in Anwendung. Hg als Chlorid wirkte bis zu 0,1 mg auf 3,5 ccm Lsg. genau linear, dann nahm die vergiftende Wrkg. stark ab. Der Verlauf der Vergiftung ist also derselbe wie bei der Hydrierung von Doppelbindungen. Die beiden anderen untersuchten Substanzen verhielten sich sehr ähnlich. Vf. kommt zur Anschauung, daß eine vorzugsweise Adsorption das „Giftes“ die Ursache der Entaktivierung des Katalysators sei. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1760—1765. Sept. [11./7.] Wolverhampton, National Prov. Bank Chambers). MARK.

E. F. Armstrong und T. P. Hilditch, *Studien über die Katalyse an festen Oberflächen. VIII. Die Förderung der Hydrierung von Phenol durch Natriumcarbonat.* (VII. vgl. Proc. Roy. Soc. London. Serie A. 100. 240; C. 1922. I. 1267.) Vf. gehen von der Tatsache aus, daß die Rkk. der Katalysatoren gut untersucht sind, während die sog. „Förderer“ — Agentien, die den katalytischen Prozeß günstig beeinflussen — noch der Aufklärung barren. Als Sonderfall wird die Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanol und Cyclohexanon mittels Ni als Katalysator und Na_2CO_3 als „Förderer“ studiert. Vf. erreichen unter besten Bedingungen bei Anwendung von sorgfältig gereinigtem Phenol eine fast völlige Hydrierung zu 95% Cyclohexanol und 5% Cyclohexanon. Wasserfreies Na_2CO_3 fördert den Prozeß sehr, Natriumborat und andere Na-Salze weniger energisch, NaOH wirkt störend. Ebenso ist die Ggw. von W. und wasserhaltiger Salze nachteilig. Bei den Verss. werden 100 g Phenol unter Anwendung wechselnder Mengen Ni (0,2—1 g) und Na_2CO_3 (0,025—0,6 g) hydriert. Das Optimum liegt stets bei Verwendung von ca. 25% Na_2CO_3 bezogen auf die Ni-Menge. Die dem Na_2CO_3 zukommende Rolle wird nicht aufgeklärt, jedoch werden Möglichkeiten hierfür diskutiert. Der abfiltrierte Katalysator war nach Beendigung der Rk. frei von Na_2CO_3 . Günstig ist der Zusatz von Na_2CO_3 nur bei Phenol und den Homologen, störend dagegen bei organischen Säuren. Weitere Verss. zeigen, daß die Wasserstoffabsorption in Abwesenheit von Na_2CO_3 stetig abnimmt, während bei günstigen Konz. an Na_2CO_3 der Prozeß durch eine fast lineare Beziehung zwischen Absorption und Zeit dargestellt wird. Daraus geht hervor, daß Na_2CO_3 nicht selbständig fördernd wirkt, sondern dem Ni seine Wirksamkeit erhält. Der Zusatz von Na_2CO_3 führt, graphisch betrachtet, den logarithmischen Kurvenverlauf in einen linearen über. Die Rk. ohne Na_2CO_3 verläuft typisch genau so wie bei Ggw. von Katalysatoren, mit Na_2CO_3 verläuft sie typisch so wie bei Abwesenheit von Katalysatoren. (Proc. Roy. Soc. London Serie A. 102. 21—27. 2/10. [7/6.]) LINDNER.

E. F. Armstrong und T. P. Hilditch, *Studien über die Katalyse an festen Oberflächen. IX. Die Erhöhung der Wirksamkeit des Nickelkatalysators durch Kupfer.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Häufig zeigen Gemische zweier Stoffe einen bedeutend besseren katalytischen Effekt als jeder Stoff für sich. Vf. stellen fest, daß bei Anwendung geeigneter Kupfer-Nickelverbindungen metallisches Ni durch Red. mit H schon bei 170—180° erhalten wird, während Ni-Verbb. allein unterhalb 300° von H überhaupt nicht und bis 400° nur langsam reduziert werden. Um den günstigen Effekt zu erzielen, müssen Cu und Ni in möglichst fein verteiltem innigem Gemisch

zur Anwendung gelangen. Verss. wurden bei 180° mit *Baumwollsaamenöl* unter Anwendung von CuCO_3 allein, NiCO_3 allein, einem mechanischem Gemenge beider und einem durch gemeinsame Fällung hergestellten Gemisch beider ausgeführt. Die Hydrierung wurde durch Bestst. der Jodzahl verfolgt. Im letzten Fall (gefälltes Carbonatgemisch) wurde ein 35—40mal besserer Effekt erzielt. Während das Cu stets zu Metall reduziert wurde, war eine Red. des Ni von 10% des gesamten Ni auch nur im letzten Fall zu konstatieren. Ferner zeigte sich, daß die beste Aktivität bei etwas unvollständiger Fällung durch Alkalicarbonat erhalten wurde. Je mehr die Filtrate der Carbonatfällungen gefärbt waren, desto besser war der katalytische Effekt. Schließlich wurde ermittelt, daß ein enger Zusammenhang besteht zwischen der katalytischen Wrkg. und dem Auftreten gewisser komplexer Cu-Carbonate, die elektronegatives Cu enthalten. Die Anwesenheit von derartig komplex gebundenem Cu bewirkt die Red. von Ni bei 180°. Wahrscheinlich bildet sich über das unbeständige Alkalikupfercarbonat ein Nickelkupfercarbonat, welches seinerseits in Ni-Carbonat und basische Cu-Carbonate zerfällt. So erklärt sich auch, daß einfache Mischungen der Carbonate den katalytischen Effekt nicht geben. Da die Red. von Cu-Carbonaten ein stark exothermer Vorgang ist — die Temp. von 180° war schwer konstant zu halten — wird durch die freiwerdende Wärme die Reduktionstemp. des im Molekularverbande befindlichen Ni erreicht. Nunmehr wurde *Baumwollsaamenöl* 1 Stde. mit reinem Nickelkatalysator hydriert. F. 52,5°. In weiteren Verss. wurde höchst akt. Kupfer-Nickelkatalysator erst 3 Stdn. in dem Öl reduziert und dann eine neue Portion Öl unter völlig gleichen Bedingungen wie bei reinem Nickelkatalysator mit dem Kupfer-Nickelgemisch hydriert. F. 46—49°. Die Wrkg. des letzteren ist also nicht stärker als die des reinen Ni. Die „Förderung“ liegt hier demnach daran, daß das Cu das Ni in die für die Katalyse geeignete Form bringt. (Proc. Roy. Soc. London Serie A. 102. 27—32. 2/10. [3/6.])

LINDNER.

B. Anorganische Chemie.

A. Berthoud, *Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften des Schwefeltrioxyds*. Vf. weist nach, daß die β -Form des SO_3 ein Hydrat mit ungewöhnlich geringem Gehalt an W., höchstens 1 Molekül W. auf 1000 SO_3 , ist. Die α - und β -Formen sind ohne Änderung des Mengenverhältnisses jahrelang nebeneinander beständig. Trotz aller Vorsichtsmaßregeln konnte völlig hydratreies SO_3 nicht erhalten werden. Die Eigenschaften des Hydrats sind in keiner Weise scharf definiert, Schmelzen und Sieden vollzieht sich in einem breiten Temperaturintervall. Zur Best. der Konstanten des SO_3 wurde die Apparatur von W. befreit, indem sie wiederholt mit trockner Luft gespült und im Quecksilbervakuum erhitzt wurde. Das Ausgangsprod. von SO_3 (KAHLBAUM) wurde mehrmals dest., die endgültigen Gefäße häufig mit fl. SO_3 durchgespült, bis die letzte Fällung hineindestilliert wurde. Vf. findet $F = 16,85 \pm 0,02^\circ$; der Wert von LIGHTY (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1141; C. 1913. I. 376) ist $16,79^\circ$. Zur Best. der Dampfdruckkurve wurden die ersten Anteile einer zweimaligen Dest. von SO_3 über P_2O_5 verwandt. Die gefundenen Dampfdrucke werden scharf wiedergegeben durch die Gleichung

$$\log p = - \frac{2314}{T} + 10,17, \text{ gültig von } 24,0 \text{ bis } 47,8^\circ. \text{ Demnach ist } K_p = 44,52^\circ.$$

Weiter wurden die Dampfdrucke bei höheren Temp. bis herauf zu T_2 nach der thermomanometrischen Methode von PELLATON (Journ. de Chim. physique 13. 426; C. 1916. I. 541) bestimmt. Als Thermomanometer diente ein Baudinthermometer mit Zehntelteilung. Als Temp. des Reservoirs wurde der Umwandlungspunkt von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ gewählt. Die Eichung erfolgte mit NH_3 auf Grund der Dampf-

spannungsmessungen von KEYES und BROWNLEE (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 25; C. 1918. I. 1132). Die Ergebnisse zeigt folgende Tabelle:

Temp. 98,2° 134,5 159,1 179,9 192,6 205,4 211,3 216,9 218,2*) 218,3**
 Druck in At. 9,2 18,7 30,4 43,9 55,2 66,9 73,5 80,4 83,6 84,0

*) Der Meniskus erscheint. — **) Der Meniskus verschwindet.

Der Fehler der einzelnen Druckmessung beträgt höchstens 0,3 At., in der Nähe von T_k etwas mehr. Die Temperaturmessung ist auf ca. 0,1° genau, entsprechend 0,2 At. Vf. gibt an $P_k = 83,8$ At. T_k wurde gesondert bestimmt, und zwar in einem Ölbad, das eine einheitlichere Temp. als das sonst übliche Luftbad gewährleistet. Übereinstimmend mit den vorhergehenden Messungen ergibt sich $T_k = 218,3^\circ$. Die D. des fl. SO_3 wurde für die tieferen Temp. mit einem Pyknometer auf 0,001% genau bestimmt. Vf. findet

Temp.	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°
D.	1,9255	1,9040	1,8819	1,8588	1,8335	1,8090	1,7812	1,7552

Die von LICHTY gefundenen D.D. sind ca. 0,1% geringer, die daraus berechneten Ausdehnungskoeffizienten sind jedoch bei beiden Autoren etwa die gleichen. Bei höheren Temp. bis zu T_k werden die D.D. des fl. und dampfförmigen SO_3 nach der Methode von YOUNG-TER-GAZARIN (Journ. de Chim. physique 4. 140; C. 1906. II. 105) in ähnlicher Weise wie die des NH_3 (Helv. chim. Acta 1. 84; C. 1918. II. 600) bestimmt. Als Standardtemp. werden die Kpp. verschiedener Fl., im oberen Temperaturbereich die Kpp. des Naphthalin unter geringen Drucken (vgl. CRAFTS, Journ. de Chim. physique 11. 429; C. 1913. II. 867) benutzt. Die Ungenauigkeit der gefundenen D.D. beträgt höchstens 0,1%. Es ergibt sich:

Temp.	98,74	130,5	154,6	182,6	192,7	205,3	209,6	212,1	214,3	
D. fl.	1,541	1,421	1,326	1,182	1,111	1,055	1,006	0,960	0,921	0,901
DD.	0,023	0,047	0,071	0,148	0,194	0,236	0,271	0,307	0,333	0,365

Der Ausdehnungskoeffizient des fl. SO_3 hat bei 50° ein Maximum und bei 110° ein Minimum. Demnach trifft die Regel von CAILLETET-MATHIAS für SO_3 nicht zu. Etwa 10° unterhalb T_k wird jedoch die Mittellinie zwischen Dfl. und DD. geradlinig, so daß sich für die kritische D. der Wert $D_c = 0,633$ extrapolieren läßt. Die *Oberflächenspannung* γ des fl. SO_3 wird nach der Methode der Steighöhe in Capillaren bestimmt. Vf. findet bei 19° $\gamma = 34,17$, bei 44,9° $\gamma = 29,47$, bei 78,0° $\gamma = 22,63$.

Aus den Dampfdruckmessungen berechnet sich, wenn der SO_3 -Dampf als ideales Gas betrachtet wird, für das Temperaturintervall 25–34,8° die gesaunte *Verdampfungswärme* zu $L = 10400$ Cal., zwischen 34,8 u. 43,68° zu $L = 10300$ Cal. Der *Troutonsche Koeffizient* nimmt den ungewöhnlich hohen Wert 32,5 an. Demnach ist SO_3 beim Kp. sehr erheblich u. unter Bindung großer Wärmemengen assoziiert, und es ist ein rapides Zurückgehen der Assoziation mit steigender Temp. zu erwarten. Diese Auffassung wird durch die hohen Werte und Temperaturempfindlichkeiten des Koeffizienten der VAN DER WAALSSchen Dampfdruckgleichung und des nach RAMSAY und SHIELDS aus der Oberflächenspannung berechneten Assoziationskoeffizienten bestätigt. Aus den kritischen Daten berechnen sich die *Konstanten der van der Waalsschen Zustandsgleichung* zu $a = 0,01629$ u. $b = 0,002684$. Die Regeln von BOUTARIC und YOUNG treffen beide für SO_3 zu und beweisen, daß bei T_k SO_3 nur noch verschwindend assoziiert ist. Auch die Regel von GUYE bestätigt sich trotz der starken Assoziation von SO_3 beim Kp. sehr angenähert. Dagegen führt die Regel von der Additivität der VAN DER WAALSSchen Konstanten b und \sqrt{a} zu ganz fehlerhaften Zahlen. (Helv. chim. Acta 5. 513–32. [30/5.] Neuchâtel, Univ.) WOHL.

H. A. Doerner, *Tellur*. Vf. gibt eine Übersicht über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des *Te*. (Journ. Franklin Inst. 194. 409. Sept.) JUNG.

William D. Harkins und Anson Hayes, *Die Trennung des Elementes Chlor in Isotope (Isotope Elemente). Der schwere Anteil der Diffusion.* (Vgl. HARKINS und ASTON, Nature 105. 230; C. 1921. III. 701.) Es werden die 1915 begonnenen Verss. von HARKINS und seinen Mitarbeitern beschrieben, Cl in Form von HCl nach der Diffusionsmethode in seine Isotopen zu trennen, die zu einer unzweifelhaften Anreicherung des schwereren Cl-Isotopen vom At.-Gew. 37 geführt haben. Auf Grund der Theorie von RAYLEIGH wird die Menge C („the cut“) des natürlichen Isotopengemisches HCl, die in die Diffusionsrohre geschickt werden muß, um 1 g HCl von einem um einen bestimmten Betrag höheren mittleren Mol.-Gew. zu erhalten, dargestellt als Funktion dieses Betrages, des ursprünglichen Mischungsverhältnisses und der Mol.-Geww. der reinen Isotopen. Je kleiner die Mol.-Geww. der Isotopen bei gleichbleibender Differenz und je näher das Mischungsverhältnis an 1 : 1 liegt, um so kleiner wird die Menge C, um so leichter läßt sich also eine bestimmte Vergrößerung des Mol.-Gew. erzielen. Gegenüber ASTON (Nature 105. 131), der Ne für weit geeigneter als HCl hält, um eine Trennung von Isotopen durch Diffusion zu verwirklichen, können Vff. zeigen, daß infolge des günstigeren Mischungsverhältnisses der Cl-Isotopen eine Zunahme des mittleren Mol.-Gew. um 0,05 sich bei HCl mit einer geringeren Menge C erzielen läßt als bei Ne, eine Zunahme um 0,10 mit etwa der gleichen Menge C, und daß erst bei höheren Anreicherungen des schwereren Isotopen — die jedoch für beide Fälle wohl unerreichbar sind — Ne günstiger wird als HCl.

Von der theoretisch wirksameren Diffusion ins Vakuum wurde aus praktischen Gründen abgesehen. Das HCl-Gas wurde durch vier 1 m lange poröse Porzellanrohre geleitet, der hindurchdiffundierende leichtere Anteil mittels eines Luftstromes entfernt, und beide Anteile wurden getrennt in W. aufgefangen. Die Diffusion wurde fraktioniert durchgeführt. Die Best. des mittleren Mol.-Gew. des schwereren Anteils erfolgte so, daß eine Lsg. dieses Anteils in W. von genau derselben D. hergestellt wurde wie eine etwa 6-n. gewöhnliche HCl und durch Titration mit 0,01-n. NaOH und Methylorange die Molzahlen der Vergleichssäure und der Isotopensäure gemessen wurden. Aus diesen Größen folgt direkt der Unterschied der mittleren At. Geww. beider Cl-Sorten. Bei der sorgfältigen Reinigung der Säuren vergewisserten sich Vff. über völlige Abwesenheit von Br und J. Sehr genaue Dichtebest. von gewöhnlicher HCl sind im gleichen Laboratorium von Dull ausgeführt worden. Als Rückstand der dritten Diffusion erhielten Vff. 100 g Cl in Form von HCl vom At.-Gew. 35,494; der Wert wurde gefunden als das Mittel aus zwei nebeneinander laufenden Best., die die Atomgewichtszunahmen 0,0325 und 0,0363 ergaben. Eine vierte Diffusion lieferte 9 g Rückstand vom At.-Gew. 35,498. Zur Kontrolle wurde eine nochmalige weitgehende Reinigung anderer Anteile der letzten Diffusionsprozesse vorgenommen. Auch die so behandelten Proben zeigten eine Erhöhung des At.-Gew. von Cl auf 35,4918. Mit anderem Material u. anderer Apparatur hatten HARKINS und BROEKER (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1956; C. 1921. I. 697) durch Diffusion von HCl bereits 5 g Cl vom At.-Gew. 35,515 gewonnen. Außerdem sind noch größere Mengen von Cl mit weniger angereichertem schwereren Isotop vorhanden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1803—25. August. [2/5.] 1921. Chicago, Univ.)

WOHL.

L. W. Mc Keehan, *Die Krystallstruktur von Beryllium und Berylliumoxyd.* Das verwendete durch Elektrolyse hergestellte Be wurde möglichst lose in ein Glasröhrchen von 1 mm Durchmesser gefüllt und mit Mo-K-Strahlung (30 Milliampere bei 30 Kilovolt) durchleuchtet; der Radius der Kamera betrug 20,36 cm; Belichtungsdauer 18 Stdn. Ebenso wurde BeO als feines Pulver untersucht. Be kristallisiert hexagonal $a = 2,696 \cdot 10^{-8}$; $c/a = 1,63$; demnach gehört es nach seinem Krystallsystem mehr zu den Elementen Mg, Zn, Gd als zu Ca, Sr, Ba. BeO kry-

stallisiert kubisch. (Proc. National Acad. Sc. Washington 8. 270—74. Sept. [17/7.] Labor. of the Am. Telegraph. Comp.) MARK.

Max Geloso, *Über die Adsorption des Eisens durch Niederschläge von Mangandioxyd*. Es wurde eine saure Mangansalzlsg. bei Ggw. wachsender Mengen von Fe (als Ferrisulfat) mit Ammoniumpersulfat gefällt. In den Ndd. wurde durch Kupferron (Nitrosophenylhydroxylamin) das adsorbierte Fe vom Mn getrennt und bestimmt. Der Nd. enthält bei Abwesenheit des Fe neben vierwertigem auch kleine Mengen von zweiwertigem Mn, die bei Fällung aus eisenhaltiger Lsg. durch Fe verdrängt werden. Die Adsorption sinkt mit steigender Acidität der Lsg. und wächst mit steigender Menge des Adsorbens. Ein Einfluß der Ggw. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ist nicht zu erkennen. Maßgebend für den Betrag des adsorbierten Fe ist offenbar der Grad der hydrolytischen Spaltung des Ferrisalzes in der Lsg. Das adsorbierte Fe dürfte im wesentlichen als Hydroxyd, nicht als Sulfat im Nd. vorhanden sein, weil er bei fortgesetztem Waschen die H_2SO_4 allmählich verliert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1629—31. 19/6. [13/6.*]) R. J. MEYER.

Pierre Jolibois und Robert Bossnet, *Fällung von Uranylнитrat mit Natriumhydroxyd. Radioaktivität des Niederschlages*. Es wurde eine verd. Lsg. von Uranylнитrat (0,025 Mol im Liter) mit NaOH von bekannter allmählich ansteigender Konz. gefällt, wobei die Fll. mit Hilfe des früher beschriebenen App. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 1095. 1161; C. 1920. II. 749. 773) so schnell als möglich durchmischt wurden. Die Fällung beginnt, wenn ein dem Uranylsalz äquimolekularer Betrag NaOH zugesetzt ist; die Lsg. enthält dann entweder ein basisches Nitrat UO_2NO_3 oder eine Lsg. von UO_3 in $\text{UO}_3(\text{NO}_3)_2$. — Der Nd., der sich bei Vermeidung eines Überschusses von NaOH bildet, besteht aus hydratischem UO_3 , enthält aber stets NaOH adsorbiert. Übersteigt der Zusatz von NaOH 2 Mol, so ist die Fällung vollständig, ihre Zus. entspricht annähernd der Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wahrscheinlich eine Adsorptionsverb. von NaOH an UO_3 .

Bei der partiellen Fällung findet eine Anreicherung des Uran X in den ersten Anteilen statt, woraus zu schließen ist, daß UX weniger basisch ist als U. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1625—28. 19/6. [13/6.*]) R. J. MEYER.

J. N. Brönstedt und G. v. Hevesy, *Das Atomgewicht von Quecksilber verschiedener Herkunft*. Es wird die Frage untersucht, ob das Isotopenverhältnis im Quecksilber verschiedener Herkunft das gleiche, das At.-Gew. also in allen Fällen dasselbe ist. Die Bestst. erstreckten sich auf verschiedene Proben von Zinnober, eine Probe von natürlichem Kalomel und eine von natürlichem Quecksilberoxychlorid den verschiedensten geographischen Fundorten und geologischen Formationen vom Archaicum bis zum Tertiär entstammend. Die Proben wurden mit Eisen reduziert und das Hg abdestilliert. Nach erfolgter Reinigung wurde dann die D. des Metalls nach der früher beschriebenen Methode (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 189; C. 1922. I. 444) bestimmt. Die DD. aller Proben zeigten sich innerhalb der Versuchsfehler gleich; sie variierten um 2—6 Milliontel, entsprechend einer Atomgewichtsdifferenz von 0,0004—0,0012. Man darf hieraus schließen, daß das gesamte auf der Erdoberfläche befindliche Hg dieselbe Zus. hat. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 124. 22—24. 21/9. [23/5.] Kopenhagen, Techn. Hochsch.) R. J. MEYER.

Eligio Perucca, *Die Oberflächeneigenschaften des Quecksilbers: Voltaeffekt, Oberflächenspannung, lichtelektrischer Effekt*. Vf. hat unter verschiedenen Bedingungen den Voltaeffekt Hg—Pt und die Oberflächenspannung von Hg verfolgt und einen ausgeprochenen Parallelismus beider festgestellt. Im Vakuum zeigte der Voltaeffekt keine zeitliche Änderung. Bei Herst. der Hg-Oberfläche und Messung des Voltaeffekts in einem verd. Gase (Luft , N_2 , CO_2 , H_2) zeigte sich der Effekt zunächst im elektronegativen Sinne verschoben, änderte sich rasch im positiven Sinne und strebte

asymptotisch dem Werte im Vakuum zu. Die Zeit zur praktischen Erreichung des Grenzwertes wächst mit dem Gasdruck und ist von der Größenordnung 1 Min. für $p = 0,1$ mm, 10 Min. für $p = 100$ mm Hg. Bei gleichem Druck ist die Zeitdauer minimal für H_2 , maximal für CO_2 . Darst. der Hg-Oberfläche im Vakuum und darauffolgende Zulassung von Gas verändern den Voltaeffekt Hg—Pt nicht. Die Oberflächenspannung erwies sich zeitlich ungefähr konstant im Vakuum; wurde der Hg-Tropfen in einem verd. Gas erzeugt, so änderte sich die Oberflächenspannung rasch und strebte einem Grenzwert zu. Die Zeitdauer dieser Änderung verhielt sich bei wachsendem Gasdruck genau wie der Voltaeffekt. Bei Zulassung der oben erwähnten Gase zu dem im Vakuum bereiteten Hg-Tropfen blieb die Oberflächenspannung ungefähr konstant. Aus der größeren Veränderungsgeschwindigkeit der Hg-Oberfläche mit abnehmendem Gasdruck schließt Vf. auf allmählichen Übergang der Oberfläche in einen Zustand größter Stabilität und die Verzögerung dieses Vorganges durch den Aufprall der Gasmolekeln. Diese Vorstellung ist in Übereinstimmung mit der Antikontakttheorie von FRENKEL (Philos. Magazine [6.] 33. 197), die auch einen Zusammenhang dieser Erscheinungen mit dem lichtelektrischen Verh. des Hg vermuten läßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 519—22. 2/10. [25/9.*].) KYROPOULOS.

Hans von Euler und Ulf von Euler, *Über die Bildung von Oxyden mehrwertiger Metalle aus ihren Hydroxyden. I.* Untersucht wurde die B. von Kupferoxyd aus Cuprihydroxyd. Das Prinzip der Methode bestand darin, die Zeiten zu messen, welche bei verschiedenen Temp. erforderlich waren, um einen bestimmten Bruchteil des angewandten, rein blauen Kupferhydroxyds in schwarzbraunes Oxyd, bezw. Dehydrohydroxyd zu verwandeln. Zum Vergleich der entstehenden blaugraugrünen Zwischenprod. wurden Gemische abgemessener Mengen von frischem Hydroxyd u. schwarzbraunem Kupferoxyd hergestellt. Die für 25% Umsatz erforderlichen Zeiten wurden den Reaktionsgeschwindigkeiten umgekehrt proportional gesetzt. Aus einer Tabelle sind die Zeiten, die Temperaturkoeffizienten bei einer bestimmten Acidität ersichtlich, die Umwandlungszeiten sind graphisch dargestellt. Es ergibt sich, daß am beobachteten Übergang des blauen Kupferhydroxyds in ein schwarzes Dehydratationsprod. mehrere Rkk. beteiligt sind, welche mit verschiedenen absol. Geschwindigkeiten verlaufen, und deren Temperaturkoeffizienten verschiedene Werte besitzen. Einer eingehenden Unters. wurde auch das „Altern“ der Kupferhydroxyde unterzogen, die das Resultat ergab, daß diese Erscheinung einen Temperaturkoeffizienten besitzt, welcher von demjenigen der Eiweißkoagulation nicht wesentlich verschieden ist. Zur näheren Erläuterung der hier in Erscheinung tretenden Vorgänge ist ein weiteres Studium des Umwandlungspunktes $CuO \rightleftharpoons Cu(OH)_2$ nötig, für den die quantitative Messung der amphoteren Eigenschaften der Metallbase geeignet ist. Die Ermittlung der elektrolytischen Dissoziationskonstanten der Hydroxyde $Me(OH)_2$ als Basen K_b und als Säuren K_a und des isoelektrischen Punktes $= \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{K_b}}$ scheint für die quantitative Charakterisierung der amphoteren Metallhydroxyde besonders geeignet. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 124. 70 bis 80. 21/9. [14/6.] Stockholm, Univ.) JUNG.

G. Bornemann, *Über die Zusammensetzung von Scheeles Grün.* Unters. führten zu dem Ergebnis, daß Scheeles Grün nicht $CuHASO_3$, saures Kupferorthoarsenit ist, sondern bei Verwendung der Vorschrift von SCHEELE ein neutrales Arsenit entsteht von der Zus. $3CuO, As_2O_3, xH_2O$. Die Zus. schwankt allerdings je nach Ansatz und Arbeitsweise. Das Prod. ist um so reicher an CuO , je reichlicher der Überschuß an kohlen-saurem oder ätzendem Alkali genommen wird. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 124. 36—38. 21/9. [6/7.] Chemnitz, Staatl. Gewerbeakademie.) JUNG.

A. Sakoschansky, *Numerische Beziehung zwischen den Elementen Strontium, Zinn und Chlor.* Im Anschluß an die früheren Arbeiten (Chem. News 124. 41; C. 1922. I. 1064) setzt der Vf. seine Studien über die logarithmischen Beziehungen zwischen *Sn* und *Cl* fort. (Chem. News 125. 191. 29/9.) JUNG.

G. Tammann, *Über die Bildungsgeschwindigkeit einiger Nitride.* Die Einw. von Stickstoff auf Metalle wurde durch die entstehenden Anlauffarben in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet. Kleine Metallstücke wurden in trockenem von Sauerstoff und CO_2 vollständig befreitem Stickstoff erhitzt und die Veränderung ihrer Oberflächen beobachtet. Die Resultate sind folgende: Elektrolyteisen wird bei Rotglut gelb, braungelb, violett und dunkelindigo, diese Farbe erhält sich einige Min. und geht nach etwa 6 Min. in Grau über. *Co* und *Ni* bleiben bei etwa 700° noch ganz unverändert. Aluminothermisch hergestellte *Mn*-Stücke mit körnigem Bruch und solche mit glattem Bruch zeigen verschiedenes Verb. Während Stücke mit körnigem Bruch bei beginnender Rotglut die ganze Reihenfolge der Farben bis zum Fleischrot $1264\ \mu\mu$ zeigen und dann schwarz werden, ändern Stücke mit glattem Bruch bei gleicher Temp. ihre Farbe noch nicht. *Cr* läuft im N_2 schon unter Rotglut gelb an, die folgenden Farben treten aber sehr langsam auf, Hellblau erscheint erst bei 7 Min. langem Glühen. *Mo* und *W* verändern im N_2 bei 700° ihre Farbe nicht. *V* wird bei beginnender Rotglut gelb, dann braungelb und bei stärkerem Glühen braun, an den Rändern kupferfarbig. *Ta* verändert bei 700° seine Farbe nicht, ebenso *Si*. *Ti* durchläuft bei Rotglut in 5 Min. die Farben bis zum Hellblau. *Mg* u. *Ca* zeigen keine Anlauffarben, sondern bedecken sich mit nußfarbigen, grauen Häuten, in denen die Metalle bei höherem Erhitzen schmelzen. *Ce* durchläuft die Farbenskala, auch das Rot 4. Ordnung ist noch deutlich. Die zeitliche Verfolgung des Anlaufens bei veränderlicher Temp. durch unmittelbare Beobachtung der Farbe kann nicht weit über 515° ausgeführt werden, da bei höheren Temp. die Körper selbstleuchtend werden. Quantitativ wurden die Anlauffarben von *Ce* und *La* in N_2 und O_2 verfolgt und durch Kurven veranschaulicht. Der Vorgang folgt dem allgemeinen Gesetz des Anlaufs, läßt sich aber nicht vorausbestimmen, weil die spontanen Umwandlungen der sich bildenden Reaktionsprod. nicht eindeutig bestimmt sind. Der Anlauf eines Mischmetalles mit 75% *Ce* wurde in N_2 und O_2 und in Luft verfolgt. In trockener Luft (im zugeschmolzenen Rohr über P_2O_5) erhalten sich *Ce* und *La* bei 20° mindestens einen Monat lang unverändert, in wasserdampfhaltiger Luft laufen sie ziemlich schnell an. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 124. 25—35. 21/9. [19/7.] Göttingen, Univ.) JUNG.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

F. Beyschlag, *Über den gegenwärtigen Stand der Erforschung der deutschen Lagerstätten.* Abhandlung über die Bedeutung u. Entw. der Lagerstättenforschung in Deutschland, über die heutigen Forschungsmethoden und den Zusammenhang der Lagerstätten mit den großen erdgeschichtlichen Vorgängen. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 521—27. 26/9. [10/7.]) JUNG.

Wallace E. Pratt, *Die Seen der Philippinen.* Abhandlung über die Seen auf den Philippinen, die meist vulkanischen Ursprungs sind. Ihre geographische und geologische Bedeutung wird erörtert, sowie die chemische Zus. des W. mitgeteilt. (Philippine Journ. of Science 11. 223—37. Sept. 1916. Manila, Bureau of Science.) JUNG.

Carl Elschner, *Über einige interessante Salzbildungen in den amerikanischen Weststaaten.* In den *Coso-Mountains* in Südkalifornien findet man heiße Quellen, die NaCl und Sulfate enthalten, Gase und Dampf ausströmen und Schlamm aufwirbeln. Die Sulfate sind auf Einw. von Schwefelgas auf Salzsole zurückzuführen, die Quellen enthalten auch bedeutende Mengen Tonerde. Die Ursache ist in Schwefelablagerungen zu suchen, von denen die größte in einem senilakt. Krater

liegt, dessen Boden mit einem feuchten Schlamm bedeckt ist. Dieser besteht aus Kieselsäure und starker H_2SO_4 (30–45%ig), schwefelsaurer Tonerde und Eisenoxydul, schwefelsaurer Magnesia und schwefelsauren Alkalien. H. Wasser, die dort aus den Wänden quellen, enthalten viel Schwefelsäure und schweflige Säure, sowie Kieselsäure in gelöster Form. Ähnliche Verhältnisse findet man in *Castle Creek, Idaho*. Dort findet man eine Anzahl Geysir, deren letzte Auswürfe aus feiner leichter Kieselsäure bestehen, die ihre Ursache in der Ausfällung durch Säuren hat und alle Eigenschaften kolloider Kieselsäure besitzt. Eine h. Quelle in dem größten Geysir enthält hauptsächlich Glaubersalz, der trockene Schlamm ist mit Na_2SO_4 durchsetzt. Die B. von Na_2SO_4 und auch von Bittersalz ist ebenfalls auf das Abbrennen von Schwefellagern und schwefliger und Schwefelsäure zurückzuführen. Einige Meilen von der Western Pacific R. R. Station „Sulphur“ findet man ähnliche Erscheinungen wie in den Coso-Mountains, jedoch ist das vorherrschende Gestein ein Kali- und Tonerde enthaltendes Silicat, und das unter dem Einfluß von Schwefeldämpfen entstandene Gestein ist basisch schwefelsaure Tonerde, Kali oder Alunit. In der Nähe der Stadt Mount Soldici, Idaho, verläuft ein Gebirgszug, welcher aus einem gelblichen Rhyolith besteht. In Rissen und Klüften sind dort Krusten eines sehr reinen Kalisalpeters (98,0% KNO_3 , 1,2% Unlösliches) zu finden. Wahrscheinlich wirkt hier die aus Kryptogamen bestehende Vegetation „salpeterbildend“. (Chem.-Ztg. 46. 833–34. 16/9. Pittsburgh.) JUNG.

Pons und Remy, *Bemerkung über die Ursache der Ockerfärbung des Schnees auf den Bergen bei Briançon im März 1922*. Eine auffällige ca. 8 Tage anhaltende graue bis rötlichgraue Färbung des Schnees an den Hängen der Berge war durch einen Anflug von feinstem Ton bedingt, dessen Herkunft nicht ermittelt ist. (Bull. Sciences Pharmacol. 29. 242–43. Mai. Briançon.) MANZ.

D. Organische Chemie.

G. Latiers, *Beitrag zum Studium der symmetrischen Dijodäthylene*. CHAVANNE und VOSZ (Bull. Soc. Chim. Belgique 28. 240; C. 1914. II. 1144) haben gezeigt, daß die beiden stereoisomeren Dijodäthylene $C_2H_2J_2$, sich bis zu einem Gleichgewicht spontan in einander umwandeln: $C_2H_2J_2$, cis \rightleftharpoons $C_2H_2J_2$, trans. Die Vff. untersuchen diesen umkehrbaren Vorgang kinetisch. Der Inhalt der Arbeit läßt sich in kürzerem Auszuge nicht wiedergeben. Bemerkt sei, daß bei der Darst. der Dijodäthylene unter folgenden Bedingungen große Mengen *Vinyljodid* C_2H_3J erhalten wurden. C_2H_2 wurde in einem Kolben mit auf 180° erhitztem Jod geleitet. Nach dem Abdest. bleibt im Rückstand Koble. Es bildet sich wahrscheinlich durch Dissoziation des Acetylen H und dann HJ, die mit dem C_2H_2 , C_2H_3J bildet. (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 73–84. Febr. [4/2.] Brüssel, Univ.) B. J. MEYER.

Robert Gilmour, *Der Dampfdruck von Acetaldehyd*. Der untersuchte Aldehyd war synthetisch aus Acetylen gewonnen. Von 11 wurde die Mittelfraktion in Menge von 700 ccm sd. bei $20,55^\circ$ (771 mm) untersucht. Der Druck wurde von 770 mm, Kp. $20,43^\circ$, allmählich auf 555,4 mm, Kp. $12,08^\circ$, und dann wieder auf 770 mm verändert, wobei sich wieder Kp. $20,43^\circ$ ergab. Aus diesen und weiteren Werten wurden Kurven konstruiert und daraus folgende Tabellen abgeleitet:

Druck in mm	1000	900	800	760	700	600	500	400	300	200	100
Kp.	27,55	24,67	21,45	20,10	17,86	13,87	9,41	4,32	-2,50	-11,20	-24,30
Temp.	27	25	20	15	5	0	-5	-15	-23		
Druck in mm.	981	911	757	627	414	331	264	163	106		

$D.^\circ$, 0,8058; $D.^{16}$, 0,7847; die Verdampfungswärme $T = 132$ cal/g bei 20° ; die TROUTONsche Konstante $M L/T = 19,8$. (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 293–94. 31/8.) GROSZFIELD.

Oriel Joyce Flecker und Millicent Taylor, *Untersuchungen über die Konstitution von Seifenlösungen. Natriumbehenat und Natriumnonoat.* (Vgl. MC BAIN, LAING u. TAYLOR, Journ. Chem. Soc. London 121. 621; C. 1922. III. 1074.) Vff. geben Messungen der Leitfähigkeit, osmotischen Aktivität und D. von *Na-Nonoat* und *-Behenat*. *Na-Nonoat* als Fettsäuresalz mit einer ungeraden Anzahl C-Atome zeigt Eigenschaften, die zwischen denen des *Octoats* und *Decoats* liegen. Die *Na-Behenat*lsgg. neigen sehr zur Unterkühlung wie auch zur Ausscheidung des *Behenats* aus der Lsg. Die Gleichgewichte sind indessen vom selben allgemeinen Typ wie bei den übrigen Seifen, nur ist das neutrale Kolloid, $(\text{NaBe})_x$, viel stärker ausgebildet u. bleibt auch in verdünnteren Lsgg., während die „ionische Micelle“, $(\text{Be}')_n$ (vgl. MC BAIN und SALMON, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 426; C. 1920. III. 533), nicht sehr verschieden von der Größe der anderen Seifen ist: der Betrag an ionischer Micelle wird konstant bei 40% im Laurat, 30% im Palmitat und 38% im Behenat, der Rest ist neutrales Kolloid (die entsprechenden Kurvenbilder sind im Original nachzusehen). — Die Gerinnungstemp. von konz. Behenatlsgg. scheint über 90° zu liegen. Bei plötzlicher Abkühlung bildet sich eine bewegliche, dünn milchige Fl. an Stelle der harten, weißen, stabilen Form. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1101 bis 1109. Juni. [18/5.] Bristol, Univ.) BEHRLE.

E. H. Riesenfeld und R. Klement, *Über die Konstitution des Erdmannschen Salzes und seiner Derivate.* Es wurde für das *Erdmannsche Salz* u. seine Deriv. die trans-Stellung der Ammoniakmoleküle bewiesen, und zwar für das Salz $\text{R}[(\text{NO}_2)_4\text{Co}(\text{NH}_3)_2]$ durch die Darst. von *Trinitroäthylendiamminkobalt* aus Kalium- oder Ammoniumtetranitrodiamminkobaltiat und Äthylendiamin; gelbe Krystallblättchen, swl. in W.; für das *Ammoniumdioxalodiamminkobaltiat*, $\text{R}[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_2]$, durch den negativen Verlauf einer Trennung in optische Antipoden und durch Darst. von *Trioxalodiäthylendiamindiamminkobalt*, aus Ammoniumdioxalodiamminkobaltiat und Äthylendiamin, mkr. rotviolette Blättchen, swl. in W.; für das *Dinitrooxalodiamminkobaltiat*, $\text{R}[(\text{NO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4\text{Co}(\text{NH}_3)_2]$, durch die Nichtspaltbarkeit in optische Antipoden u. durch Überführung in das violette Dioxalodiamminkobaltiat, $\text{R}[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_2]$, Äthylendiamin tritt infolge der trans-Stellung der Ammoniakmoleküle nicht in den Komplex ein, sondern bildet Äthylendiaminsalz; für das *Dinitrodichlorodiamminkobaltiat*, $\text{R}[(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_2]$, durch seine leichte Darstellbarkeit aus dem ERDMANNschen Salz. Verss., die Oxalatgruppe im Komplex durch die Malonatgruppe zu ersetzen, scheitern an der leichten Löslichkeit u. Reduzierbarkeit der Malonatsalze. Hierbei bildet sich *Ammoniumkobaltmalonat*, kirschrote Krystallkrusten, $(\text{NH}_4)_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. — *Dichlorodiaquodiamminkobaltichlorid*, $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, aus Ammoniumtetranitrodiamminkobaltiat in konz. HCl durch Einleiten von HCl-Gas unter Eiskühlung dunkelgrüne Krystalle, l. in W. mit grüner Farbe, die wahrscheinlich durch stufenweise Hydratation in Violett und Rot übergeht, entsteht aus Ammoniumdinitrooxalodiamminkobaltiat u. konz. HCl unter Eiskühlung. — *Ammoniumdioxalodiamminkobaltiat*, $\text{NH}_4[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_2]\text{H}_2\text{O}$, aus Dichlorodiaquodiamminkobaltichlorid und Oxalsäure bei 50–60° unter Zusatz von Chlorammonium; mkr. violette Blättchen, ll. in k. W. mit blauvioletter Farbe. — *Ammoniumdinitrooxalodiamminkobaltiat*, $\text{NH}_4[(\text{NO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4\text{Co}(\text{NH}_3)_2]\text{H}_2\text{O}$, aus Ammoniumtetranitrodiamminkobaltiat u. Oxalsäure, rotbraune Prismen. — *Äthylendiamindinitrooxalodiamminkobaltiat*, $[(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2][(\text{NO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4\text{Co}(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aus Ammoniumdinitrooxalodiamminkobaltiat u. Äthylendiamin, braunrote Prismen, wl. in W., gibt mit Ammoniumchlorid beim Kochen das Ammoniumdinitrooxalodiamminkobaltiat. — *Kobaltdinitrooxalodiamminkobaltiate*, $\text{Co}^{\text{II}}[(\text{NO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2]_2$, aus Ammoniumdinitrooxalodiamminkobaltiat und konz. HBr, rotbraune, rhomboedrische Krystalle, ziemlich wl. in k. W., mit 2 Mol. H_2O ; mit Oxalsäure entsteht ein Salz mit $6\text{H}_2\text{O}$. — Aus Ammoniumtetranitrodiamminkobaltiat und Oxalsäure entsteht wahr-

scheinlich Ammoniumkobaltdinitrooxalodiamminkobaltiat, das sich beim Erwärmen zers. unter B. von Kobaltooalat. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 124. 1—21. 21/9. [31/5.] Berlin, Univ., Physik.-chem. Inst.)

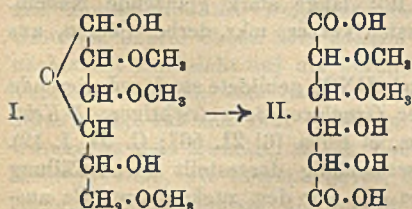
JUNG.

Thomas Stewart Patterson, *Eine Eigenschaft des Äthyltartrats*. Im Anschluß an eine Arbeit von LOWBY und CUTLER (Journ. Chem. Soc. London 121. 532; C. 1922. III. 1221) stellt Vf. fest, daß er schon seit 1895 bemerkte, daß Äthyltartrat unter gewissen Bedingungen eine vorübergehende grüne Färbung zeigt. Diese rührt von einer Verunreinigung her, die aus dem Ester herausfraktioniert werden kann, wobei sie in den ersten Fraktionen sich findet, und zeigt die Eigenschaft, daß sie, wenn nicht im Äthyltartrat in zu großer Menge vorhanden, nach einigem Stehen farblos wird. Verss. zur Isolierung mißlingen. Sorgfältig bei 1—2 mm dest., während der Darst. grü gewordenes Äthyltartrat ergab eine hellgrüne erste Fraktion, während 3 weitere Fraktionen rasch abnehmende Farbe und die letzte Fraktion nur einen grünen Schimmer zeigten. Alle Fraktionen außer der ersten wurden beim Stehen farblos. Die im Kolben zurückgebliebene Hälfte des Esters wurde auf 200° erhitzt, Luft durchgesaugt, worauf wieder die erste Fraktion grasgrün übergang. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1042—44. Juni. [6/4.] Glasgow, Univ.)

BEHRLE.

James Colquhoun Irvine und **Edmund Langley Hirst**, *2,3,6-Trimethylglucose*.

Die Arbeit behandelt die Identifizierung der *2,3,6-Trimethylglucose* (I), ihre Trennung von anderen Zuckern, die Korrektur ihrer physikalischen Konstanten, das Verh. gegen Reagenzien und die Bestätigung ihrer Struktur. — Krystallinische Derivv. ließen sich nicht erhalten. Die Fähigkeit der *2,3,6-Trimethylglucose*, sich fest abzuschneiden, wird durch Verunreinigungen wie auch durch vollständiges Trocknen, bezw. gelindes Erhitzen über den F. stark beeinträchtigt. Sie kann aus Mischungen mit höher oder niedriger methylierten Glucosen leicht durch Austrocknen mit PAc. und Herauslösen aus dem Rückstand mit Aceton gewonnen werden. Schwierig gestaltet sich die Abscheidung aus Gemischen mit Tetramethylgalactose, wie sie sich bei der Hydrolyse der methylierten Lactose ergeben (HAWORTH und LEITCH, Journ. Chem. Soc. London 113. 188; C. 1919. I. 515). Bei der Nacharbeitung des Verf. der zitierten Autoren, das Gemisch über die Anilide zu trennen, wurden sehr schwankende Ergebnisse erhalten, ebensowenig bewährten sich fraktionierte Lsg. oder Fällung. Am besten wird die Hauptmenge der alkylierten Galaktose als schwerl. Anilid abgetrennt und aus dem in Lsg. gebliebenen Teil der Anilide mit HCl die rohe *2,3,6-Trimethylglucose* regeneriert, nach FISCHERS Methode in das entsprechende Methylglucosid übergeführt, dies durch Fraktionieren im Hochvakuum gereinigt und durch Hydrolyse die reine *2,3,6-Trimethylglucose* in guter Ausbeute gewonnen. Wenn einmal fest, läßt sie sich leicht aus Ä. umkrystallisieren. Der F. liegt gewöhnlich bei 114—115°; ganz reine Proben gaben folgende korr. Konstanten: Krystallform Nadeln oder kurze Prismen; F. 122—123° oder 92—93°; n_D (des Sirups) 1,4743; $[\alpha]_D$ in CH_3OH +117,7° → 88,6°; $[\alpha]_D$ in W. +90,2° →



70,5° (beidemals ohne Katalysator). Die Mutarotation in CH_3OH wird zur schnelleren Erreichung des Endwertes mit einer Spur HCl beschleunigt, wodurch in 30 Minuten der Wert $[\alpha]_D$ +70° erreicht wird. Eine β -Form des Zuckers wurde nicht erhalten, die kurzen Prismen vom F. 92—93° zeigen normale Mutarotation. Auf optischem Wege konnte die Identität von *2,3,6-*

Trimethylglucose nachgewiesen werden dadurch, daß die Lsg. in Aceton + etwas HCl 48 Stdn. lang konstante optische Aktivität zeigt und daß die Lsg. in CH_3OH

+ etwas HCl das Vorzeichen der Drehung von + zu - wechselt. Die Konst. wird bestätigt durch die Oxydation zu *Dimethylsaccharinsäure* (II).

Experimentelles. *2,3,6-Trimethylglucoseoxim*, $C_6H_{10}O_6(CH_3)_3N$ (I). Sirup, l. in Ä., unl. in PAc. $[\alpha]_D$ in A. $+42^\circ$, n_D 1,4762. — *2,3,6-Trimethylglucoseanilid*. Gelber Sirup, Zers. beim Erhitzen. — *2,3,6-Trimethylmethylglucosid*, $C_6H_5O_6(OCH_3)_3$. Eine im Original einzusehende Tabelle gibt die Werte der Drehungsänderung von 0 Minuten bis 200 Stdn. (von $+77^\circ$ bis -36°) einer 1%ig. Lsg. von Trimethylglucose in $CH_3OH + 0,25\%$ HCl, welche für die 2,3,6- zum Unterschied von der 2,3,5-Trimethylglucose charakteristisch sind. — Darst. erfolgt leicht durch 30-std. Erhitzen (100°) einer 7%ig. Lsg. von 2,3,6-Trimethylglucose in $CH_3OH + 0,5\%$ HCl. Dest. ergab eine ausgezeichnete Ausbeute eines farblosen Sirups, $Kp_{0,07}$ 150° , n_D 1,4583, der die α - und β -Form in unbekannter Proportion enthielt. Ll. in W. und organischen Lösungsmm. außer PAc. Hydrolyse mit h. HCl ergibt schließlich $[\alpha]_D +70^\circ$, zufällig übereinstimmend mit dem bei der Hydrolyse des 2,3,5-Isomeren erhaltenen Wert. — Oxydation der 2,3,6-Trimethylglucose mit HNO_3 unter späterem Zufügen von A. führte zum *Dimethylsaccharinsäurediäthylester*, $C_6H_5O_6(C_2H_5)_2(CH_3)_2$ (vgl. II). n_D 1,4610. Spezifische Rotation in A. wie auch 50%ig. wss. A. $+61,7^\circ$ ($c = 1,163$). — *Bleidiethylsaccharat*, $C_6H_5O_6(CH_3)_3Pb$. Weißes Pulver. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1213—23. Juli. [31/5.] Univ. of St. Andrews.)

BEHRLE.

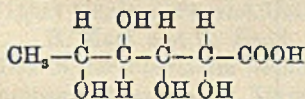
H. Kiliani, *Neues aus der Zuckerchemie*. IV. (III. Mitteilung Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 493; C. 1922. I. 948.) Bei der Oxydation der Zucker und der *Polyoxysäuren* mittels HNO_3 ohne Erwärmung empfiehlt es sich, die überschüssige HNO_3 durch 5- bis 6-maliges Schütteln der nötigenfalls verd. Lsg. mit dem $1\frac{1}{2}$ -fachen Vol. Ä. zu beseitigen, wobei man zweckmäßig die „Heberflasche“ von ERLENMEYER sen. zur Abtrennung der Ätherschicht benutzt und die Ätherauszüge über NaOH (1 : 3) sammelt. Das Ätherverf. wurde z. B. angewandt zum Nachweis von *l-Trioxylglutarsäure* als Nebenprod. bei der Darst. von *Ketorhamnonlacton* und zur Darst. von inakt. *Pentozypimelinsäure* aus α -*Glykoheptonsäure*. *l-Trioxylglutarsäure*, *K-Salz*, $C_6H_5O_7K_3$, wird aus den „letzten Mutterlaugen“ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 85; C. 1922. I. 947) erhalten durch Verdünnen mit W., 10-maliges Ausziehen mit Ä., Neutralisation mit KOH und Konzentrieren; Tafeln und Säulen, aus h. W. In Lsg. 1 : 3 vermischt mit Lsg. (1 : 10) von 2 Mol. salzsaurem Phenylhydrazin liefert das Salz große verästelte Warzen von der wahrscheinlichen Zus. $C_3H_5O_7$, $2 C_6H_5NH \cdot NH_2$. — *Monolacton* der inakt. *Pentozypimelinsäure*, $C_7H_{10}O_8$, aus je 1 g feinst verriebenem Lacton der α -*Glykoheptonsäure* (höchstens 20 g in einer Portion) + je 0,8 ccm 55%ig. HNO_3 (D. 1,35) im Oxydationskolben; Kühlwasser 300—400 ccm, Temp. $17-20^\circ$; nach 4 Tagen $\frac{1}{2}$ Vol. W., 6-maliges Ausäthern, Verdunsten der wss. Schicht (nach freiwilligem Abdunsten des Ä.) bei 30° , Ausbeute 22—25% der Theorie, F. 150° (früher 143°). *Chininsalz*, $C_7H_{12}O_8$, *2 Chinin* + $4 H_2O$, aus reinem Monolacton + berechneter $\frac{1}{2}$ -n. Lauge + berechnetem Vol. saccharinsaurem Chinin (1 : 10); lange stark glänzende Nadeln. *Brucinsalz*, $C_7H_{12}O_8$, *2 Brucin* + $6 H_2O$; Krusten kurzer, mkr.-derber Säulen, aus b. 85%ig. A.

Die aus *d-Glucose* (u *d-Gluconsäure*) mittels HNO_3 gebildete stark reduzierende Säure hat sich als identisch erwiesen mit der *Oxygluconsäure* (richtiger: *5-Keto-d-gluconsäure*) von BOUTROUX (vgl. Ann. Chim. et Phys. [6] 21. 567; C. 91. I. 19). Das *Ca-Salz*, $(C_6H_5O_7)_2Ca + 3 H_2O$, wird zweckmäßig dargestellt durch Fällung mit $CaCl_2$ in stark essigsaurer Lsg., wobei es sich vor dem zuckersauren Ca ausscheidet: 20 g *d-Glucose* im Oxydationskolben + 20 ccm 50%ig. HNO_3 (D. 1,312), Kühlwasser ca. 440 ccm, Temp. $20-25^\circ$; nach $3\frac{1}{2}$ Tagen + 15 ccm W. + festes krystallisierendes Na-Acetat; bei negativer Rk. auf C_2O_4 mittels verd. $CaCl_2$ in

kleiner Probe Zusatz von 20 cem $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (1 : 2), nach ca. 24 Stdn. Absaugen, Ausbeute 15—16 g aus 100 g Glucose. Das rohe Ca-Salz verliert bei 105° nur ca. 1% H_2O (Unterschied von zuckersaurem Ca) und enthält 9—9,6% Ca (als Oxalat); zur Reinigung löst man k. in 20%ig. HCl , verd. mit W., fügt verd. Na-Acetat (1 : 20) zu und filtriert: nach 12 Stdn. Ausscheidung von Krusten reinen Salzes. — *Cu-Salz* der *d-Zuckersäure*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\text{Cu} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, aus 1 Teil reinem sauren K-Salz in berechneter Menge $\frac{1}{5}$ -n. KOH , + berechnete Menge $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (1 : 2). Swl. in W. — Die freie *5-Keto-d-gluconsäure* wird aus dem Ca-Salz besser mit H_2SO_4 als mit $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dargestellt. Sie liefert langsam ein wl. *Semicarbazonsemicarbazidsalz*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$; swl. in allen Lösungsm., auch in h. W. sowie k. KOH ; verfärbt sich von 170° an und erweicht bei ca. 200° .

Das *Lacton* der *Ketorhamnonsäure* liefert bei Zimmertemp. schon mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. und $\frac{1}{10}$ -n. KOH wenig Jodoform, wesentlich mehr bei Anwendung von n. Jodlsg. und $\frac{1}{2}$ -n. KOH . *Rhamnose* gibt nur mit n. Lsgg. langsame B. mäßiger Mengen Jodoform. Gibt man zu beiden Substanzen J-K-Lsg., dann tropfenweise KOH bis zur Gelbfärbung, so liefert *Ketorhamnonlacton* sofort massenhaft Jodoform, *Rhamnose* klarbleibende Lsg. Dies deutet darauf hin, daß in dem *Keton* CO direkt am CH_2 haftet, also 5-Stellung einnimmt. Dafür spricht auch die Auf-

Red. beobachtete B. einer Verb. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ von der nebenstehenden Konst., für die der Name *5-Epi-l-rhamnonsäure* oder *l-Guleonsäure* vorgeschlagen wird. Darst.: Man löst *Keto-*



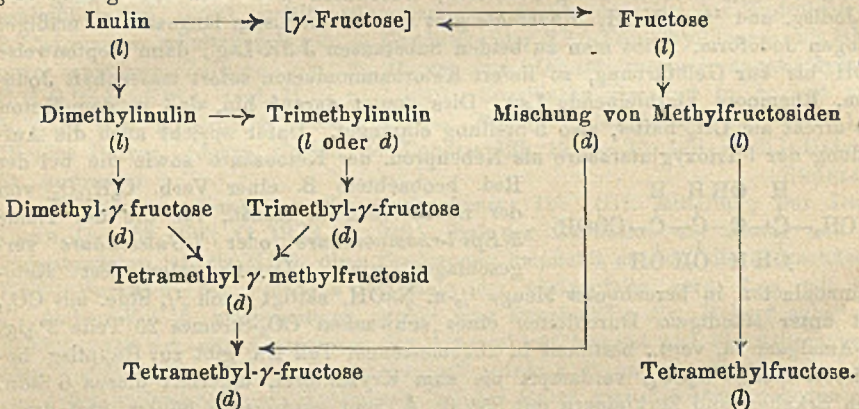
rhamnonlacton in berechneter Menge $\frac{1}{5}$ -n. NaOH , sättigt nach $\frac{1}{4}$ Stde. mit CO_2 , gibt unter ständigem Durchleiten eines schwachen CO_2 -Stromes 20 Teile 3%ig. Na-Amalgam zu, verd., bestimmt in abgemessenem Teil Na, gibt zur Hauptlsg. berechnete Menge H_2SO_4 , verdampft bis zum Krystallbrei, digeriert diesen 6 Stdn. nach Erkalten und Zerkleinern mit 85%ig. A. und verdunstet; Säulen und derbe Tafeln, neutral, F. 152° . $[\alpha]_D = -84,9^\circ$ (0,3956 g vakuumtrocknes Lacton in 16 cem H_2O , l = 2), nach 16 Stdn. $[\alpha]_D = -50^\circ$; Lsg. in NaOH zeigt bald Rechtsdrehung. — *K-, Na- und Ba-Salz* amorph. — *Brucinsalz*: derbe Tafeln. — *Phenylhydrazid*: farblose Nadeln, F. 152° , in W. zwl. — *Hydrazid*: F. $155-156^\circ$, ll. in W., $[\alpha]_D = +15,2^\circ$ (C = 7,2225, in W, l = 2).

Phenylhydrazid der *Lävulosecarbonsäure*: farblose, derbe, scharfkantige Säulen, in k. W. wl., F. 187° . $[\alpha]_D = -29,5^\circ$ (C = 4,798, in W., l = 2). Die Linksdrehung spricht gegen NEFS Annahme betr. Stellung des $\alpha\text{-OH}$ (vgl. LIEBIGS Ann. 376. 55; C. 1910. II. 1366). Neuere Beobachtungen machen es unwahrscheinlich, daß HCN durchaus a. von *Lävulose* aufgenommen wird; es dürften zwei Säuren nebeneinander entstehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2817—26. 16/9. [2/8.] Freiburg i. B., Univ.)

BUGGE.

James Colquhonn Irvine, Ettie Stewart Steele und Mary Isobel Shannon, *Die Konstitution der Polysaccharide*. Teil IV. *Inulin*. (III. vgl. IRVINE und OLDHAM, Journ. Chem. Soc. London 119. 1744; C. 1922. I. 678.) Vff. weisen zunächst mit Rücksicht auf die Veröffentlichungen KARRERS, der wohl die früheren Veröffentlichungen von Irvin und seinen Mitarbeitern übersehen haben müsse, darauf hin, daß seit 1901 in ihrem Laboratorium methylierte Zucker dargestellt wurden zu dem Zwecke, sie in den Spaltprodd. der auf die Konst. zu prüfenden Kohlenhydrate, wie Polysaccharide, Stärke usw., identifizieren zu können. Sie bestätigen die Ergebnisse der Arbeit von IRVINE und STEELE (Journ. Chem. Soc. London 117. 1474; C. 1921. I. 728) über *Dimethylinulin* und stellen fest, daß KARRERS *Methyloinulin* (KARRER und LANG, Helv. chim. Acta 4. 249; C. 1921. I. 935) ein Gemisch ist, dessen Löslichkeit in Ä. beweist, daß bei der Methylierung

Depolymerisation eingetreten ist. Im Falle des von beiden Forschern in den eben zitierten Arbeiten dargestellten *Trimethylinulins* stellte sich heraus, daß dessen physikalische Eigenschaften weitgehend nach der Art der Darst. variieren infolge progressiver Depolymerisation. Der Körper wurde erhalten sowohl als festes, amorphes Prod., l. in A., unl. in Ä., linksdrehend, wie auch als außerordentlich viscoser l. Sirup, rechtsdrehend, der nach Trocknen bei 100°/70 mm als biegsames Glas bezeichnet werden kann. Andere Darstst. ergaben zwischenliegende Eigenschaften. Alle diese Formen bilden bei der Hydrolyse mit verd. wss.-alkoh. Oxalsäurelsg. *Trimethyl- γ -fructose*. — Die linksdrehenden Formen des Trimethylinulins wechseln die Drehungsrichtung während der Hydrolyse, die rechtsdrehenden Isomeren nicht. Das linksdrehende Dimethylinulin geht bei der Hydrolyse über in rechtsdrehende *Dimethyl- γ -fructose*. Eine Übersicht über die Umwandlungen gibt beifolgendes Schema:



Experimentelles. *Dimethylinulin*, $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5(\text{OCH}_3)_2]_x$. Bei der von IRVINE und STEELE (Journ. Chem. Soc. London 117. 1474; C. 1921. I. 728) gegebenen Darst. wurden lediglich die 40 ccm 45%ig. NaOH durch 60 ccm 30%ig. NaOH und die weiterhin verwendeten 140 ccm 50%ig. NaOH durch 200 ccm 35%ig. NaOH ersetzt. Nicht nur die Ausbeute, sondern auch die Löslichkeit des Prod. wird sehr stark beeinflußt durch die Qualität der zur Entfärbung benutzten Tierkohle. Die feste Form, l. in A., Chlf. oder Aceton, unl. in Ä., zeigte $[\alpha]_D^{20} = -42,6^\circ$ bis $-44,9^\circ$. Als Nebenprod. entstehen wechselnde Mengen methylierter Inuline. — *Dimethyl- γ -fructose* (dextro), $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_5$. B. durch Hydrolyse von l-Dimethylinulin in sd₀ verd. wss.-alkoh. Oxalsäurelsg., die nach 3 Stdn. den konstanten Drehungswert $[\alpha]_D^{16} = +18,2^\circ$ zeigt. Nach Trocknen bei 60°/100 mm dicker Sirup. Ausbeute 72%. $[\alpha]_D^{20}$ in Chlf. = $+17,1^\circ$ für $c = 2,675$. L. in W., A. und Aceton. Die wss. Lsg. reduziert k. KMnO_4 . — *Trimethylinulin*. Durch Verwendung von 25 g einmal mit NaOH und Methylsulfat methylierten Inulins, 63 g Ag_2O , 100 g CH_3J , 30 ccm CH_2OH (8 Stdn.), Extraktion mit CH_3OH , u. weitere 4 malige Methylierung wurde ein rechtsdrehendes Prod. erhalten, $[\alpha]_D^{20}$ in Chlf. = $+59,2^\circ$, $c = 2$. Wird die Ag_2O -Methode angewandt auf mit Methylsulfat schon soweit methyliertes Material, daß eine Zufügung von Lösungsm. unnötig ist und die Alkylierung in einer Operation durchgeführt werden kann, so ist das entstandene Trimethylinulin linksdrehend, wenn auch die Eigenschaften der verechiedenen Darstst. stark schwanken. Die Rotationen zweier Proben sind angenähert die von KARRERS (l. c.) Trimethylinulin, $[\alpha]_D^{20} = -46,62^\circ$ und $-49,25^\circ$ (in Chlf.). Schließlich wurden also 3 Formen des Trimethylinulins isoliert 1. l. in Ä., rechtsdrehend, 2. l. in Ä., linksdrehend, 3. unl. in Ä., linksdrehend. — *d-Trimethyl- γ -fructose*, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_5(\text{OCH}_3)_3$,

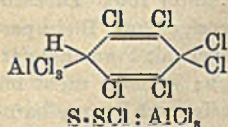
$[\alpha]_D^{20} = +24,8^\circ$ (in Chlf.) für $c = 1$, liefert über das Trimethyl- γ -methylfructosid *Tetramethyl- γ -methylfructosid*, $[\alpha]_D = +32^\circ$. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1060 bis 1078. Juni. [13/2]. Univ. of St. Andrews.) BEHRLE.

Hans Perger, *Untersuchungen über das Aussalzen der Polysaccharide und über den Verlauf der Säurehydrolyse der Stärke*. Für das Aussalzen von Stärke (Maisstärke „Gustin“) und ihrer Abbauprod. sind $MgSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$, besonders geeignet; dabei wirkt $MgSO_4$ viel stärker. Während durch $(NH_4)_2SO_4$ in 100% Sättigung nur 57,5% des Stärkegehaltes ausfallen, fallen in einer zu 82,6% mit $MgSO_4$ gesätt. Lsg. 92,2% der Gesamtstärke aus. Schon nach einer $\frac{1}{2}$ std. Hydrolyse mit 1% HCl sind keine mit $MgSO_4$ ausfällbaren Stoffe mehr vorhanden, die Fl. enthält aber noch Körper mit hohem Drehungsvermögen. Die Fällbarkeit mit $MgSO_4$ kommt nur den besonders hochmolekularen Abbauprod. der Stärke zu. Bei der Säurehydrolyse zerfällt das Stärkemolekül von Anfang an in mehrere untereinander verschiedene Körper von teils hohem, teils kleinem Mol.-Gew. Dabei entsteht wahrscheinlich anfangs noch keine Glucose, sondern höchstens Maltose. Die Stoffe von höherem Mol.-Gew. zerfallen dann ihrerseits wieder gleichzeitig in Körper von verschieden hohem Mol.-Gew., wobei dann allmählich auch Glucose auftritt. — Die Spaltbarkeit durch Säurehydrolyse wird um so größer, je kleiner bereits das Mol.-Gew. der Stoffe geworden ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 196. 92—112. 27/9. [15/5.] Münster, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

H. Kast und A. Haid, *Über die Explosionsfähigkeit von Quecksilberoxycyanid*. Das in der Pharmazie benutzte Prod. ist auf Grund der üblichen Empfindlichkeitsproben als explosiver Körper erkannt worden. Dadurch finden stattgehabte Explosionen beim Verreiben und Mahlen ihre Aufklärung. Empfindlichkeit gegen Schlag und Stoß ist ausgeprägter als bei Schwarzpulver und Pikrinsäure; gegen Glüh- und Flammzündung besteht schwarzpulverähnliches Verb. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 17. 116—17. 1/8. Berlin, Chem. Techn. Reichsanst.) ZAHN.

A. Langhans, *Über Zersetzungen des Knallquecksilbers*. Bestätigung von Verss. älterer Autoren, daß weißes und graues Prod. innerhalb von 70 Stdn. bei 80° unter Bräunung unempfindlich gegen Flammen- und Initialwrkg. wird. Gleiches gilt von $KClO_3$ -Gemischen. Das Polymerisationsprod. ist unl. in NH_3 , hat gleiche Krystallform wie Knallquecksilber, ist keine Metafulminursäure. Unl. in Pyridin A. und Thiosulfat. Mit salzsaurem Hydroxylamin Zers. unter B. von N_2 . — Mit Säuren je nach Art und Stärke Lsg. und B. verschiedener, z. T. nicht näher identifizierter Mercuro- und Mercuriverbb. Mit HF kaum Rk. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 17. 122—26. 15/8. 131—33. 1/9.) ZAHN.

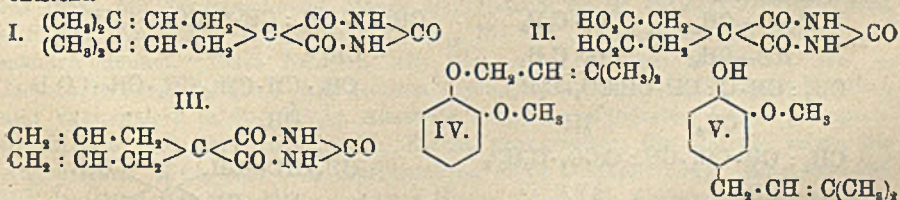
Oswald Silberrad, *Untersuchungen über Sulfurylchlorid*. Teil II. *Ein neues Chlorierungsmittel: Darstellung von Polychlorderivaten des Benzols*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 2029; C. 1922. I. 1070.) Als äußerst kräftig wirkendes Chlorierungsmittel hat sich eine Verb. $Al_2S_2Cl_6$ erwiesen, die entsteht, wenn eine Lsg. von S oder S_2Cl_2 in Sulfurylchlorid mit $AlCl_3$ in Rk. tritt. Als Zwischenprod. läßt sich die Verb. $AlCl_2 \cdot SO_2$ isolieren, für die der Name Aluminiumchlorsulfoxyd vorgeschlagen wird. — Bei Chlorierungen des Benzols und seiner Chloridrivv. treten intensive Farben so lange auf, als noch eine unsubstituierte Gruppe vorhanden ist, was z. B. für das *Pentachlorbenzol* der B. der tiefgrünen intermediären Verb. von nebensteh. Konst. zugeschrieben wird.



Experimentelles. *Aluminiumchlorsulfoxyd*, $AlCl_2 \cdot SO_2$. Man gibt frisch sublimiertes feingepulvertes $AlCl_3$ (15 g) zu Sulfurylchlorid (30 ccm) und schüttelt bis zu vollständiger Lsg. (ca. 8 Stdn.), wobei die Temp. langsam von $0-30^\circ$ steigen und

2/6. 328—30. 9/6. 344—46. 16/6. 360—61. 23/6. 376—81. 30/6. 391—95. 7/7. 125. 2—5. 14/7. 19—22. 21/7. New York.) JUNG.

H. Staudinger, W. Kreis und W. Schilt, *Über die Addition von Halogenwasserstoff an Isopren*. (3. Mitteilung über Isopren und Kautschuk.) (2. vgl. STAUDINGER, ENDLE und HEROLD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2466; C. 1913. II. 941.) Um festzustellen, ob bei der B. des synthetischen Kautschuks vielleicht auch 1,2-Addition des Isoprens stattfindet, wurde die Anlagerung anderer Moleküle an Isopren untersucht, mit dem Ergebnis, daß auch hier 1,4-Addition erfolgt. Für Isoprenmonohydrobromid kommen, da das Dihydrobromid nach IPATJEV u. WITTORF (Journ. f. prakt. Ch. [2] 55. 3; C. 97. I. 457) sicher die Konst. $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$ besitzt, nur die Formeln $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$, $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$ u. $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$ in Betracht. Die letztgenannte Formel eines Dimethylallylbromids ist die richtige, denn mit Malonester entstehen Dimethylallylmalonester, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$, und Tetramethyldiallylmalonester, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2]_2\text{C}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Dimethylallylmalonsäure liefert durch CO_2 -Abspaltung Dimethylallylessigsäure, die durch Oxydation in 4,4-Dimethyl-4-oxylävulinsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Bernsteinsäure und Aceton übergeht. — *Tetramethyldiallylmalonester* kondensiert sich mit Harnstoff zu einer Barbitursäure (I), die mit O_3 dieselbe Dicarbonsäure II. wie *Diallylbarbitursäure* (III.) liefert. In gleicher Weise wurde die Konst. des *Isoprenhydrochlorids* als *Dimethylallylchlorid* bewiesen. — Dimethylallylbromid ähnelt dem Allylbromid hinsichtlich der besonderen Reaktionsfähigkeit des Halogens; so läßt sich Dimethylallylguajakol (IV.) in das C-Deriv. V. umlagern. Auch *Phenylstyryläther* und besonders *Guajakolstyryläther* erwiesen sich derselben Umlagerung fähig, während die entsprechenden Benzyläther beim Erhitzen beständig sind. Aus Phenylmagnesiumbromid und Dimethylallylbromid entsteht Dimethylallylbenzol. Mit Zn bezw. Mg reagiert Dimethylallylbromid vorwiegend unter B. von KW-stoffen $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ unter denen sich *Tetramethyldiallyl*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$, findet; offenbar setzt sich primär gebildete GRIGNARDsche Verb. mit dem reaktionsfähigen Halogen leicht um. Neben Tetramethyldiallyl entsteht durch Anlagerung der Mg-Verb. an die Doppelbindung des Dimethylallylbromids der KW-stoff $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$, der bei der Oxydation as. Dimethylbernsteinsäure liefert. Analog entsteht aus Mg und *Styrylbromid* neben Diätyl ein isomerer KW-stoff, der entgegen RUPE u. BÜRGIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 175; C. 1910. I. 738) als *1,4-Diphenyldiallyl*, $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, zu betrachten ist, da bei der Oxydation Phenylbernsteinsäure entsteht.

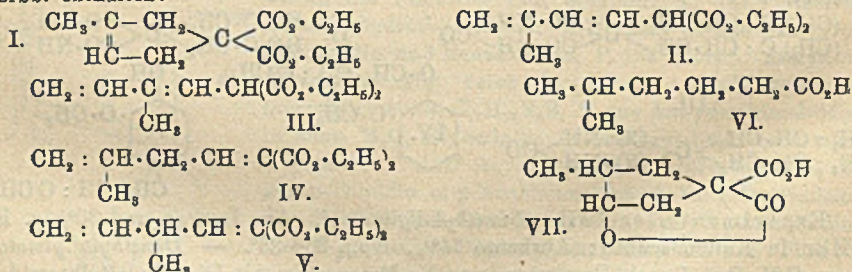


Experimenteller Teil. *Dimethylallylbromid*. Aus Isopren und 30% ig. Eg. — HBr in Kältemischung; Ausbeute 74%, Kp._{12} 26—33°. — *Dimethylallylmalonsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$. Durch Erwärmen von Na-Malonester mit Dimethylallylbromid in A. auf dem Wasserbade und Verseifen des Esters (Kp._{11} 127°) mit wss.-alkoh. KOH. Krystalle aus h. Bzl., F. 95,5—96°. Beim Erhitzen auf 160° entsteht *Dimethylallylessigsäure*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$. Farblose Fl., Kp._{10} 103—105°. Bei der Oxydation mit KMnO_4 in Ggw. von MgSO_4 erhält man neben Aceton u. Bernsteinsäure δ -*Dimethyl- δ -oxylävulinsäure*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$, vom F. 97° (F. des *Semicarbazons* 198—200°), die durch überschüssiges KMnO_4 Aceton und Bernsteinsäure liefert. — *Guajakoldimethylallyläther*

(IV.). Aus Na-Guajacol und Dimethylallylbromid in A.; Ausbeute 52%, Kp.₁₀ 140°. Bei 2,5-stdg. Erhitzen auf 220° wurde in 40%ig. Ausbeute *p*-Dimethylallylguajacol (V.) erhalten. Kp.₁₃ 148—149°. Das mit Methylsulfat erhaltene Dimethylallylveratrol, C₁₈H₁₈O₂ (Öl, Kp.₁₀ ca. 140°), gibt mit Na₂Cr₂O₇ in Eg. oder mit KMnO₄ wenig Veratrumsäure vom F. 176°. — Das Prod. der Einw. von aktiviertem Mg auf Dimethylallylbromid in Ä. liefert bei der Vakuumdest. ein KW-stoffgemisch C₁₀H₁₆, Kp.₁₁ 45—50°. Mit 4 Atomen Br in CS₂ entsteht neben fl. Tetrabromid Tetramethyldiallyltetrabromid (?), C₁₀H₁₈Br₄. Krystalle aus CS₂, F. 124—127°. — Der gegen KMnO₄ beständige KW-stoff wird durch Ozonisierung (mit E. Mosmann) u. darauf folgende Oxydation mit KMnO₄ in Aceton, Bernsteinsäure (F. 185°) und as. Dimethylbernsteinsäure (F. 133—135°) verwandelt. — Isopentenylbenzol, Dimethylallylbenzol, (CH₃)₂C : CH · CH₂ · C₆H₅ (mit E. Mosmann). Kp.₁₃ ca. 90°. Mit O₃ entstehen ausschließlich Phenylessigsäure und Aceton. — Beim Einleiten von CO₂ während der Rk. von Dimethylallylbromid mit Mg entsteht in 6%ig. Ausbeute Brenzterebinsäure, (CH₃)₂C : CH · CH₂ · CO₂H, Kp.₁₁ 90°, vielleicht nicht ganz einheitlich, da das Bromid schon bei 95—96° schm. Anilid, F. 104°. — Allylbromid und Mg liefern in Ä. in 79%ig. Ausbeute Diallyl (vgl. KREIS, Dissertation Zürich, 1918) (F. des Tetrabromids 52°). Zers. man das Reaktionsgemisch vor dem Aufarbeiten mit W., so entsteht in geringer Ausbeute Propylen, woraus sich ergibt, daß auch am Schluß der Rk. noch in geringer Menge GRIGNARDSche Verb. vorhanden sind. Verss., Allylbromid in Ä. mit Mg unter hohem CO₂-Druck in einer Stahlbombe umzusetzen, verliefen negativ. (Helv. chim. Acta 5. 743—56. 2/10. [26/8.] Zürich, Techn. Hochschule.)

RICHTER.

H. Staudinger, O. Muntwyler und O. Kupfer, *Über das Isoprendibromid*. (4. Mitteilung über Isopren und Kautschuk.) (3. Mitt. vgl. STAUDINGER, KREIS und SCHILT, Helv. chim. Acta 5. 743; vorst. Ref.) Für das Isoprendibromid von MOKIJEWSKI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 30. 885; C. 99. I. 590) ist von IPATJEW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 33. 540; C. 1902. I. 42) die Formel CH₂ : C(CH₃) · CHBr · CH₂Br vorgeschlagen worden. Da jedoch bei der Oxydation Bromessigsäure entsteht (Bromaceton konnte nicht sicher nachgewiesen werden), liegt α,δ-Dibrommethylbuten, CH₂Br · C(CH₃) : CH · CH₂Br, natürlich eventuell gemischt mit Isomeren, vor. Die besondere Zersetzlichkeit ist auf die Anwesenheit zweier sehr reaktionsfähiger Br-Atome zurückzuführen. Bei der Einw. von Dinatriummalonester entsteht der erwartete 4-Methylcyclopenten-3-dicarbonensäure-1,1-diäthylester (I.) höchstens in untergeordnetem Maße; das Reaktionsprod. kann die folgenden Verb. enthalten:



α-Wasserstoff war durch Alkylieren nicht mehr nachweisbar. Der durch Red. erhaltene Isoamylmalonester ist wahrscheinlich vorwiegend aus IV. entstanden, da er sich in δ-Methylcapronsäure (VI.) verwandeln läßt. Verseift man das Prod. der Einw. von Natriummalonester auf Isoprendibromid, so erhält man nach CO₂-Abspaltung wenig Methylpentadiencarbonensäure und ein Lacton einer Methoxy-pentencarbonensäure, beide aus dem Pentadienylmalonester I., II. oder IV., ferner

Dicarbonensäuren ($C_5H_5 \cdot O_3C_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ und $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, eine Lactoncarbonsäure und die Dicarbonensäure bezw. Lactoncarbonsäure, die IPATJEW aus Isoprendibromid erhielt und die vielleicht Formel VII. besitzt. Die genaue Best. der Konst. dieser Prodd. steht noch aus. — Bromisopren und Dibromisopren sind wider Erwarten beständiger als Isopren u. liefern beim Erhitzen keine kautschukartigen MM., sondern nur schmierige Zersetzungsprodd.

Experimenteller Teil. (Nach Verss. von S. Janett und M. Hauser.) 3-Methyl- Δ -1,4-pentadien-1,1-dicarbonester (IV.). Durch Kochen von Dinatriummalonester mit Isoprendibromid in A. und Dest. im Vakuum; Ausbeute 45%. Kp.₁₅ 117—118°; Kp._{0,1} 75—79°. Nimmt nur 1 Atom (soll wohl heißen Mol.? Der Ref.) Brom sofort auf. Bleibt beim Behandeln mit Allylbromid und Na-Äthylat unverändert. Bei der Red. mit Pt u. H₂ in A. entsteht Isoamylmalonester, C₁₁H₂₂O₄. Kp.₁₁ 119—122°. Durch Verseifung und Dest. wurde Isoamylelessigsäure, Kp. 212 bis 217°, erhalten. F. des Anilids ca. 68—70°, Misch-F. mit dem Anilid der δ -Methylcapronsäure (F. 74—75°) 71°. Beim Verseifen des unreduzierten Esters mit alkoh. KOH entsteht eine Lactoncarbonsäure, die bei der Dest. CO₂ abspaltet und ein unreines Lacton, C₇H₁₀O₂, Kp.₁₆ ca. 118—120°, liefert. — Setzt man nach IPATJEW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 33. 540; C. 1902. I. 42) Mononatriummalonester mit Isoprendibromid um, verseift mit überschüssigem alkoh. KOH, spaltet CO₂ ab und dest. dann in absol. Vakuum, so entstehen neben viel Essigsäure u. Harz 3 Fraktionen. — 1. Kp.₁ 50—60°. Ausbeute 20%. Hauptsächlich aus dem

Lacton der δ -Methyl- γ -oxypenten- α -carbonsäure, CH₂ : C(CH₃)CH·CH₂·CH₂·CO·O (?) bestehend. Kp.₁₂ 105—110°. Addiert 1 Mol. Br. KMnO₄ oxydiert zu Bernsteinsäure. Bei der katalytischen Red. werden 2 Atome H aufgenommen. Die neben dem Lacton vorhandene Methylpentadiencarbonsäure liefert bei der Red. eine Methylcapronsäure, Kp.₁₃ 104—105°, Anilid, F. 55—59°. — 2. Kp.₁ 110—170°. Ausbeute 13%. Enthält eine Säure C₈H₁₀O₄. Krystalle aus Bzl. und h. W., F. 119—122°. Identisch mit der Säure von IPATJEW. Die Formel VII. ist unwahrscheinlich, da auch bei hohem Erhitzen nur langsam CO₂ abgespalten wird. Beständig gegen KMnO₄. — Monoäthylester, C₁₀H₁₄O₄. F. 85—86°. — 3. Kp.₁ 170 bis 200°. Ausbeute 18%. Entsteht in besserer Ausbeute durch Rk. von 2 Mol. Natriummalonester mit 1 Mol. Isoprendibromid in k. Ä., Verseifung und Dest. im absol. Vakuum. — Dicarbonensäure C₉H₁₄O₄. Kp._{0,8} 187—192°. F. ca. 80°.

Isoprentetrabromid, C₈H₈Br₄. Farblose Fl. von stechendem Geruch. Kp.₁₃ 153 bis 155°. Mit der berechneten Menge methylalkob. NaOH entsteht Dibromisopren, C₈H₈Br₂. Angenehm riechende Fl., Kp.₁₃ 78—83°. Färbt sich beim Stehen allmählich dunkel. Beim Erhitzen tritt Zers. unter geringer HBr-Entw. ein. — Isoprendibromid, C₈H₈Br₂. Aus Isopren durch Zusatz von Br in CS₂ unter Kühlung und Vakuumdest. in 60—80%ig. Ausbeute neben unverändertem Isopren, Isoprentetrabromid und Zersetzungsprodd. Riecht unangenehm, die Dämpfe reizen die Augen stark. Zers. sich beim Aufbewahren unter Dunkelfärbung. Kp.₁₃ 90—96°. Bei der Oxydation mit der berechneten Menge KMnO₄ in Aceton bei -5° entsteht das Glykol CH₂Br·C(CH₃)(OH)·CH(OH)·CH₂Br, F. 127°. Bei der Oxydation von 20 g Isoprendibromid mit 28 g KMnO₄ in Aceton bei 0° entstand neben einer äußerst stechend riechenden Fl. (wohl Bromaceton) Bromessigsäure, F. 49—51°. Ebenso verläuft die Rk. in wss. Lsg. — Bromisopren, C₈H₇Br, kann aus Isoprendibromid mit der berechneten Menge methylalkob. NaOH nur in geringer Menge erhalten werden, in der Regel entstehen Gemische. Kp. ca. 120°. Angenehm

¹⁾ Muß wohl heißen: 4-Methyl- Der Ref.

riechende Fl., die sich beim Stehen nicht dunkel färbt. In der Hitze erfolgt Zers. (Helv. chim. Acta 5. 756–67. 2/10. [26/8.] Zürich, Techn. Hochsch.) RICHTER.

Johannes Sybrandt Buck und Isidor Morris Heilbron, *Die Reaktionsfähigkeit von doppelkonjugierten ungesättigten Ketonen*. Teil III. *Unsymmetrische Oxy- und Methoxyderivate*. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 1515; C. 1922. I. 547.) Die Kondensation von *o*-Oxystyrylmethylketon mit substituierten Benzaldehyden in Ggw. von starkem Alkali gibt gute Ausbeuten der a. substituierten Ketone. Substituierte Benzaldehyde mit einer *p*-OH-Gruppe gingen die Rkk. nicht ein bzw. bildeten ölige oder harzige Körper. Dies beruht aber nicht nur auf der Stellung der OH-Gruppe, da von den benutzten Ketonen *p*-Oxybenzaldehyd und Vanillin leicht mit Aceton die n. Kondensation geben, während Protocatechualdehyd und β -Resorcyaldehyd dies nicht tun. — Die Einw. von Gentisinaldehyd auf *o*-Oxystyrylmethylketon lieferte merkwürdigerweise kein a. Distyrylketon, sondern eine zweite Modifikation des *o*-Oxystyrylmethylketons in farblosen Prismen vom selben F. wie die gewöhnliche gelbe Form, aber anderem Verh. Es scheint hier keine *cis-trans*-Isomerie vorzuliegen, sondern in einem Falle die *o*-Hydroxylgruppe ein Ringsystem mit dem Carbonylsauerstoff zu bilden (vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 1500; C. 1922. I. 545). — Die Kondensation von Salicylaldehyd mit substituierten Styrylmethylketonen ergab unbefriedigende ölige Reaktionsprod.

Experimentelles. *3',2'-Dioxydistyrylketon*, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}, \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$. Aus 12 g *m*-Oxybenzaldehyd mit 16 g *o*-Oxystyrylmethylketon in 70 ccm A. mit 24 ccm 50%ig. NaOH-Lsg. (3 Stdn. bei Zimmertemp). Aus A. umkrystallisiert, mit Bzl. ausgekocht, gelblichgrünes Pulver; F. 137° zu tief grüner Fl. — *Dibenzoylderiv.*, $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}_5$. Gelbe Prismen, F. 112 bis 113°. — *2'-Methoxy-2-oxystyrylketon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Mit *o*-Methoxybenzaldehyd über das rote Na-Salz. Aus Bzl. blaß apfelgrüne M., F. 129°, wl. in den gewöhnlichen Lösungsmun. — *3'-Methoxy-2-oxystyrylketon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Mit *m*-Methoxybenzaldehyd in sehr geringer Ausbeute. Aus Bzl. kanariengelbe Nadeln, F. 128° zu tief grüner Fl. — *4'-Methoxy-2-oxystyrylketon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Mit Anisaldehyd. Aus Chlf., dann aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 139°. Wl. in Bzl. oder Chlf., ll. in A. oder Aceton. *Additionsprod. mit p-Dimethylaminobenzaldehyd*, $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$. Citronengelbe Prismen, F. 91–92°; *m-Dinitrobenzoladditionsprod.*, $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$. Orangefarben, F. 117°. — *3',4'-Dimethoxy-2-oxystyrylketon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Mit Veratraldehyd über die roten Nadeln des Na-Salzes. Aus Bzl. apfelgrüne rhombische Krystalle, F. 140 bis 141°. — *3',4'-Methylenedioxy-2-oxystyrylketon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Mit Piperonal. Aus A. + Bzl. goldgelbe Nadeln, F. 170–171° (Zers.). Gelb l. in A., swl. in Bzl. — *2-Oxystyrylfurfurylidenmethylketon*, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O} = \text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Mit Furfurol in geringer Ausbeute. Aus A., dann aus Bzl. hellgelbe Prismen, F. 162–163° (Zers.). — *Neue Modifikation des o-Oxystyrylmethylketons*, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$. 5,4 g *o*-Oxystyrylmethylketon und 5,1 g Gentisinaldehyd in 50 ccm A. werden mit 5,3 g NaOH in 7,5 ccm W. versetzt. Nach einigen Minuten wurden 10 ccm W. zugesetzt. Die sich bald abscheidende dunkle feste M. wurde über Nacht stehen gelassen, mit W. verd., mit verd. Eg. neutralisiert, nach Sättigen mit Salzwasser mit Ä. extrahiert. Aus Bzl. Prismen, F. 139°. — *p-Oxystyrylmethylketon*. Aus *p*-Oxybenzaldehyd in Aceton + 50%ig. NaOH-Lsg. Ausbeute fast theoretisch. Nadeln aus sd. W., F. 114–115° [ZINCKE u. MÜHLHAUSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 134; C. 1903. I. 457) geben 102–103°]. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1095–1101. Juni. [16/5.] Liverpool, Univ.) BEHRLE.

W. Schlenk und Hermann Mark, *Über das freie Pentaphenyläthyl*. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Natur der Kohlenstoffbindung). Vff. haben freies Pentaphenyläthyl dargestellt und ziehen aus den Eigenschaften dieses Körpers Schlüsse auf die Natur der Kohlenstoffbindung. Die Darst. des Pentaphenyläthyls durch

Entchlorung des *Pentaphenylaethylchlorids* gelang nicht, da sich die letztere Verb. aus dem *Pentaphenylaethanol* durch Chlorieren nicht erhalten ließ. Hingegen zeigte es sich, daß bei der Einw. von *Triphenylmethylnatrium* auf *Diphenyldichlormethan* das primär entstehende *Oktophenylpropan* in *Triphenylaethyl* und in das gesuchte *Pentaphenylaethyl* dissoziiert. Auch das bei der Einw. von *Tetraphenyldinatriumäthan* auf *Triphenylchlormethan* zunächst entstehende *Dekaphenylbutan* dissoziiert sofort in zwei *Pentaphenylaethylradikale*, sodaß man zwei voneinander unabhängige Darstellungsweisen für das neue Radikal hat. In beiden Fällen erhält man eine rote äth. Lsg. des *Pentaphenylaethyls*, welche sich an der Luft sofort entfärbt und in denen sich zunächst die Anwesenheit des Radikals auf zwei Arten beweisen ließ. Leitet man in die rote Lsg. Cl_2 ein, so entfärbt sie sich augenblicklich unter B. des *Pentaphenylchloraethans*, welches durch Schütteln mit W. zum *Pentaphenylaethanol* umgesetzt wird. Das Äthanol läßt sich von dem begleitenden *Triphenylcarbinol* infolge seiner Schwerlöslichkeit trennen und identifizieren. Schüttelt man die rote Lsg. des Radikals mit Na, so erhält man die Na-Verb., die, mit W. behandelt, *Pentaphenylaethan* liefert. Auch die Isolierung des Radikals selbst gelang durch Auskrystallisieren.

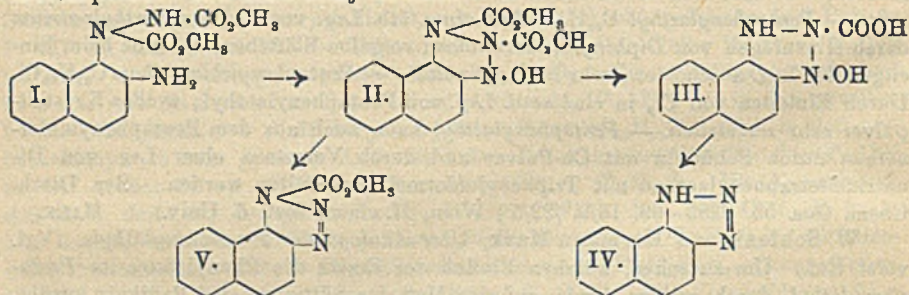
Aus der stark ungesättigten Natur des *Pentaphenylaethyls*, welches als substituiertes Triphenylmethyl aufgefaßt werden kann, ziehen Vf. einen Schluß auf die Art und Weise, wie sich zwei C-Atome gegenseitig absättigen, und finden, daß die von den Atomen zur Bindung beigesteuerten Energiebeiträge nicht gleich groß sein müssen, was eine rein elektrostatische Auffassung einer solchen Bindung nicht zuläßt. — *Pentaphenylaethyl* $\text{C}_{32}\text{H}_{35}$. Aus einer äth. Lsg. von *Triphenylmethylnatrium* durch Hinzufügen von *Diphenyldichlormethan*; rotgelbe Blättchen, die sich beim Einengen der Lsg. abscheiden; sehr luftempfindlich. — *Pentaphenylchloraethan* $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{Cl}$. Durch Einleiten von Cl_2 in eine äth. Lsg. von *Pentaphenylaethyl*; weißes Krystallpulver sehr zersetzlich. — *Pentaphenylaethyl* kann auch aus dem *Pentaphenylchloraethan* durch Schütteln mit Cu-Pulver und durch Versetzen einer Lsg. von Dinatriumtetraphenylaethan mit Triphenylchlormethan erhalten werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2285—99. 16/9. [22/5] Wien, II. chem. Inst. d. Univ.) MARK.

W. Schlenk und Hermann Mark, *Über Analoga des Pentaphenyläthyls*. (Vgl. vorst. Ref.) Um zu sehen, welchen Einfluß der Ersatz des Phenylrestes im *Pentaphenyläthyl* durch andere Aryle auf das Maß der Sättigung des Radikals ausübt, wurde das *Biphenylentriphenyläthyl* dargestellt und gefunden, daß es ebenso wie das *Pentaphenyläthyl* in seinen Lsgg. nur in monomerem Zustande vorhanden ist, also eine sehr stark dissoziationsfähige Bindung enthält. — *Biphenylentriphenyläthyl*, $\text{C}_{33}\text{H}_{33}$, aus *Triphenylmethylnatrium* durch Hinzufügen einer äth. Lsg. von *Fluorenonchlorid*; violette, prismatische Krystalle; sehr luftempfindlich. Die Lsg. entfärbt sich beim Chlorieren sofort u. erhält ihre tiefviolette Farbe beim Schütteln mit Cu-Pulver wieder. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2299—2302. 16/9. [22/5.] Berlin, I. Chem. Inst. d. Univ.) MARK.

Wallace Frank Short und John Charles Smith, *Die Kondensation von Phenolen mit den Chlorhydraten von Cyanaminen und Carbodisimiden und ihre Beziehung zur „Hoesch“-Reaktion*. Vf. untersuchen, ob die Einführung einer basischen Gruppe in ein Nitril oder ein Imidchlorid die Natur der Rk. dieser Körper mit Phenol ändert. Es wurden für die Unters. Derivv. des Cyanamids gewählt, weil im Falle n. Verh. (vgl. HOESCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1122; C. 1915. II. 598) eine neue Darstellungsweise substituierter *Benzamide* resultiert hätte. Die Kondensation von Cyanimid selbst mit Resorcin durch Einleiten von HCl führt zur B. von *Cyanamidchlorhydrat*, dem Vf. die Formel $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{Cl}$ zuschreiben; weiterhin entsteht ein wenig *Resaurin*, sowie verschiedene gefärbte Aurinderivv. — *Cyanamidchlorhydrat* u. Resorcin: Beim Einleiten von HCl in eine Lsg. von Resorcin

und Cyanamid in Ä. erhält man geringe Mengen von *Resaurin*. *Dibenzylcyanamid-dichlorhydrat*, $C_{16}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$, wird durch W. zers. Es wurde auch die Kondensation von *Carbodiphenylimidmonochlorhydrat* mit Resorcin durchgeführt, wobei eine dunkelrote Fl. als Reaktionsprod. erhalten wurde, die eine Mischung von *Carbodiphenylimid*, Anilinchlorhydrat und Resaurin darstellte. *Carbodiphenylimiddichlorhydrat* gibt bei der Kondensation mit Resorcin im wesentlichen Anilinchlorhydrat und Resaurin; Zimtsäure u. Resorcin geben Resaurin. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1803—8. Sept. [4/2.] Auckland, Univ.) MARK.

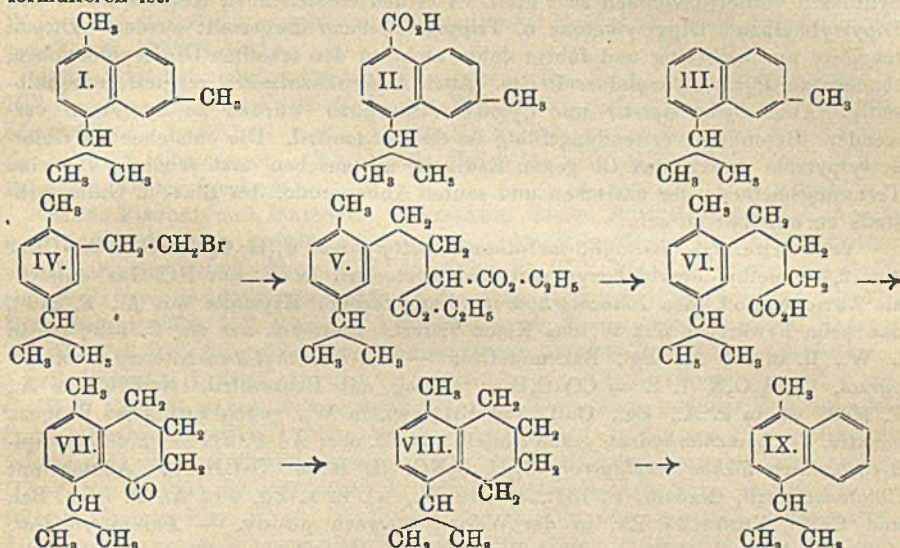
Otto Diels und Harald Wackermann, *Über die Struktur der bei der Oxydation der β -Naphthylaminazoesteradditionsprodukte entstehenden Verbindungen*. (Vgl. DIELS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1524; C. 1922. III. 665. Vgl. auch DIELS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 213; C. 1921. I. 671.) Aus β -Naphthylamin und Azodicarbonsäuredimethylester wurde das *Additionsprod. I* hergestellt; es ging durch Oxydation in *Verb. II* über. — Bei der Behandlung von II. (ebenso von dem früher beschriebenen Äthylester) mit verd. alkal. Laugen tritt Verseifung, Abspaltung eines Moleküls CO_2 und B. einer einbasischen Säure, der Vff. Formel III. zuschreiben, ein. *Verb. III* spaltet bei der Behandlung mit starkem, wss. Methylamin CO_2 und W. ab u. geht in *1,2-Azimidonaphthalin* (IV.) über. — Durch Einw. von CH_3N_2 auf *Verb. II* zerfällt der primär zweifellos entstehende Methyläther unmittelbar nach seiner B. unter Abspaltung von CO_2 und vermutlich Dimethyläther in *N-Carboxymethyl-1,2-azimidonaphthalin* (V.); letztere *Verb.* wurde auch aus *1,2-Azimidonaphthalin* und $ClCOOCH_3$ erhalten.



Versuche. *Verb. II*, $C_{14}H_{13}O_3N_3$. Zu der Lsg. von 2 g der *Verb. I* in 4 cem h. Eg. fügt man tropfenweise H_2O_2 ; nach 2 Minuten läßt man abkühlen. Aus möglichst wenig sd. CH_3OH braungelbe Prismen, F. 117° (starke Zers.). — Ll. in Essigsäure, CH_3OH und CH_3CN , weniger l. in Ä., A., Aceton und Bzl. — *Anlagerungsprod. von Carboxäthylisocyanat* an *Verb. II*, $C_{16}H_{15}O_3N_4$. Aus wenig h. CH_3OH umkrystallisiert, F. 138° . — *Benzylderiv. von Verb. II*, $C_{11}H_{10}O_3N_3$. K-*Verb.* mit Benzylchlorid erhitzt. Aus sd. $CH_3 \cdot CN$ Krystalle, F. 187° . — Ziemlich ll. in den meisten organischen Lösungsm., wl. in Ä. *Verb. III*, $C_{11}H_9O_3N_3$. Aus gleichen Teilen Bzl. + CH_3OH blaßgelb gefärbte Nadeln, F. 128° . Sl. in CH_3OH , CH_3CN , A. und Ä., wl. in Bzl. und PAe. — *N-Carboxymethylazimidonaphthalin*, $C_{15}H_{13}O_3N_3$ (V.). Aus $CH_3 \cdot CN$ schwach rotbraune Prismen, F. $132-133^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2443—450. 16/9. [1/7.] Kiel, Univ.) SONN.

L. Ruzicka und M. Mingazzini, *Höhere Terpenverbindungen. VI. Über die beiden vom Cadalin sich ableitenden Methylisopropyl-naphthaline*. (V. vgl. Ruzicka und MEYER, Helv. chim. Acta 5. 581; C. 1922. III. 671.) Um die Beziehungen des *Eudalins* zum Cadalin (I.) (vgl. Ruzicka, MEYER u. MINGAZZINI, Helv. chim. Acta 5. 345; C. 1922. III. 366) aufzuklären, wurden zwei der möglichen *Apocadalin*e dargestellt. Da Eudalin von beiden verschieden ist und höchstwahrscheinlich nicht dem dritten, noch unbekanntem Apocadalin, dem 1,6-Dimethyl-4-äthyl-naph-

thalin, entspricht, so kommt für diese Verb. die Konst. eines Apocadalins überhaupt nicht in Betracht. Die früher durch Oxydation des Cadalins gewonnene Methylisopropyl-naphthoesäure besitzt die Formel II., da sie durch CO_2 -Abspaltung in ein Methylisopropyl-naphthalin übergeht, das von dem synthetisch gewonnenen 1-Methyl-4-isopropyl-naphthalin (IX.) verschieden und deshalb entsprechend III. zu formulieren ist.



6-Methyl-4-isopropyl-naphthalin (III). Durch Dest. des Ba-Salzes der 6-Methyl-4-isopropyl-naphthoesäure (II.) mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ im H_2 -Strom. Kp_{12} 139–141°; D_{20}^{20} 0,9833; $n_D^{20} = 1,5884$. — Pikrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{16} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Orangegelbe Nadelchen aus A., F. 101–102°. Misch.-F. mit Eudalinpikrat (F. 91°) ca. 75°. — Styphnat, $\text{C}_{14}\text{H}_{16} \cdot \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_8$. Gelbe Nadelchen aus A., F. 163–164°. — β -(1-Methyl-4-isopropylphenyl-2-äthylmalonsäureäthylester (V.). Aus 1-Methyl-2-(β -bromäthyl)-4-isopropylbenzol (IV.) und Natriummalonester in Bzl. Dickes, farbloses Öl, Kp_{12} 200–210°. Die bei der Verseifung mit alkoh. KOH gewonnene Säure liefert bei der Dest. γ -(1-Methyl-4-isopropylphenyl-2)-buttersäure (VI.). Dickes Öl, Kp_{12} 195–200°. Das mit SOCl_2 erhaltene Chlorid, Kp_{12} 165°, geht beim Kochen mit AlCl_3 in Pae. in 1-Methyl-4-isopropyl-5-ketotetrahydronaphthalin (VII.) über. Fast farbloses Öl, Kp_{12} 160–170°. — Semicarbazon, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ON}_3$. Prismen aus A., F. 178–180°. — Beim Kochen des Ketons mit amalgamiertem Zn und 20%ig. HCl im Ölbad entsteht 1-Methyl-4-isopropyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin (VIII.). Farbloses Öl, Kp_{12} 135 bis 140°. Wurde mit S auf 180–230° erhitzt und dann dest., wobei 1-Methyl-4-isopropyl-naphthalin (IX.) übergeht. Kp_{12} 135–145°. — Pikrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{16} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Orangegelbe Nadeln aus A., F. 99–100°, Misch.-F. mit Eudalinpikrat (F. 91°) ca. 80°, mit dem Pikrat des 6-Methyl-4-isopropyl-naphthalins ca. 85°. (Helv. chim. Acta 5. 710–15. 2/10. [17/8.] Zürich, Techn. Hochsch.)

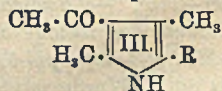
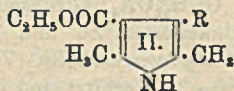
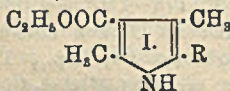
RICHTER.

L. Flatow, Über das Furylalanin. (Berichtigung zu meiner Arbeit: „Über den Abbau von Aminosäuren im Organismus“). Das früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 64. 389; C. 1910. I. 1370) beschriebene Furylalanin ist identisch mit dem von GRÄNACHER (Helv. chim. acta 5. 615; C. 1922. III. 673) nach anderem Verf. dargestellten. Das Cu-Salz ist wl. und fällt aus einer mit CuSO_4 versetzten Furylalaninlg. als blaß-blauer, leichter, krystalliner Nd. aus. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 143–44. 16/9. [10/7.] München.)

GUGGENHEIM.

Hans Fischer, Karl Schneller und Werner Zerweck, *Zur Kenntnis der Pyrrole*. III. Über Ketone, Ketonensäureester und Ketonensäurenitrile substituierter Pyrrole. (II. vgl. FISCHER u. ZERWECK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1949; C. 1922. III. 675.) Vff. haben gleichzeitig mit der GÄTTERMANNschen Blausäure-Aldehydsynthese die HOESCHsche Ketonynthese auf substituierte Pyrrole übertragen. Die Synthesen verliefen vielfach sehr glatt. Von den entstehenden Ketonen aus sollen Dipyrrylmethane, Dipyrrylketone u. Tripyrrylmethane dargestellt werden. Dicyan reagierte nur halbseitig und führte daher nicht zu den erhofften Dipyrryldiketonen; sondern zu *Pyrrylglyoxylsäurenitrilen*. Auch *Malonsäuredinitril* reagierte nur halbseitig. Auch *Cyanessigester* und *Cyankohlensäureester* wurden zu Synthesen verwendet. Besonders verwendungsfähig ist *Chloracetonitril*. Die entstehenden Chloracetylpyrrole lassen das Cl gegen Radikale austauschen und scheinen für eine Trennungsmethode der basischen und sauren Abbauprod. des Blut- u. Gallenfarbstoffs verwendbar zu sein.

Versuche. *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-acetylpyrrol*, $C_{11}H_{15}O_3N$ (I. R = CO·CH₃). Aus *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol* und Acetonitril in Ä. mit HCl-Gas entsteht als Zwischenprod. das *Iminchlorhydrat* (orangefarbige Krystalle aus A., F. 240°), das beim Erwärmen mit W. das Keton liefert. Blättchen aus A., F. 142°, zll. in h. W., ll. in A., Ä., Eg., Bzl. und Chlf. — *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-benzoylpyrrol*, $C_{16}H_{17}O_3N$ (I. R = CO·C₆H₅). Analog mit Benzonitril. Nadeln aus A., F. 108°, wl. in k. A., Eg., Chlf. und Bzl., swl. in W., gegen EHRLICHS Reagens negativ. — *Iminchlorhydrat*, gelbe Nadeln aus Eg. oder A., F. 232°. — *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-chloracetylpyrrol*, $C_{11}H_{14}O_3NCl$ (I. R = CO·CH₂Cl). Analog mit Chloracetonitril, Nadeln, F. 187°, unl. in W., wl. in k. Eg. und A., ll. in h. Bzl. und Chlf. EHRLICHS Rk. in der Wärme schwach positiv. — *Iminchlorhydrat*, gelblicher Nd., F. 110°. — *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{20}O_2N_2Cl$, gelbe Nadeln aus A., F. 164°. — *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-dimethylaminoacetylpyrrol*, $C_{13}H_{20}O_3N_2$, Krystalle aus A. + W., F. 95°, unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. und Eg. — *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-essigester*, $C_{11}H_{15}O_5N$ (I. R = CO·CH₂·COOC₂H₅), mit Cyanessigester, Nadeln aus A., F. 145°, ll. in h. A., Eg., Bzl. und k. Chlf., unl. in W. und Ä. EHRLICHS Rk. negativ. — *Iminchlorhydrat*, rotbraunes Öl. — *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-glyoxylsäurenitril*, $C_{11}H_{13}O_3N_2$ (I. R = CO·CN), mit Dicyan. Blättchen aus A. + W., F. 165°, unl. in W., grüngelb l. in A., rosa in Ä. und Chlf., farblos in Aceton, h. Eg., Bzl., Alkalien und Säuren. EHRLICHS Rk. schwach positiv. — *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-cyanacetylpyrrol*, $C_{12}H_{14}O_3N_2$ (I. R = CO·CH₂·CN), mit Malonsäuredinitril. Schwachgelbe Nadeln aus Eg., F. 234°, unl. in W., Ä., Bzl. und Chlf., l. in h. Aceton. EHRLICHS Rk. positiv. —



Entsteht auch aus obigem Chloracetylderiv. mit KCN. — *2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-chloracetylpyrrol*, $C_{11}H_{14}O_3NCl$ (II. R = CO·CH₂Cl). Aus *2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-pyrrol* und Chloracetonitril, Krystalle aus W., F. 130°, ll. in A., Chlf., Ä., zwl. in Eg., wl. in k. W. und Bzl. — *2,4,5-Trimethyl-3-chloracetylpyrrol*, $C_9H_{12}ONCl$, aus Trimethylpyrrol und Chloracetonitril. Krystalle, F. 193°, ll. in Aceton, wl. in k. W., A. und Eg., wl. in Chlf., Ä., Bzl. — *2,4,5-Trimethyl-3-cyanacetylpyrrol*, $C_{10}H_{12}ON_2$, aus vorstehender Verb. mit KCN, Krystalle aus verd. A., F. 178°, ll. in A., Eg., wl. in W., Ä. und Bzl. — *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-glyoxylsäureester*, $C_{13}H_{17}O_5N$ (I. R = CO·COOC₂H₅), aus Dimethylcarbäthoxy-5-pyrrol und Cyankohlensäureester. Gelbe Krystalle aus verd. A., F. 82,5°, dunkelrotviolett l. in konz. HCl, ll. in A., Eg., Chlf., Ä. u. Bzl., wl. in W. — Gibt mit

k. NaOH 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrol-5-glyoxyssäure, $C_{11}H_{15}O_6N$, Krystalle aus W., F. 192° (Gasentw.). — 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrol-4-glyoxyssäureester, $C_{13}H_{17}O_6N$ (II. R = CO·COOC₂H₅), Nadeln aus W., F. 102°, ll. in A., Eg., Chlf., Ä., Bzl., wl. in k. W. — 2,4-Dimethyl-3-acetylppyrol-5-glyoxyssäureester, $C_{15}H_{19}O_4N$ (III. R = CO·COOC₂H₅), aus Dimethylacetylppyrol und Cyankohlensäureester, Krystalle aus A. + W., F. 120°, sl. in A., Eg., Chlf., Bzl., zwl. in Ä., wl. in k. W. — 2,4-Dimethyl-3-acetylppyrol-5-glyoxyssäure, $C_{10}H_{11}O_4N$. Gelbliche Krystalle aus W., F. 178° (Gasentw.)

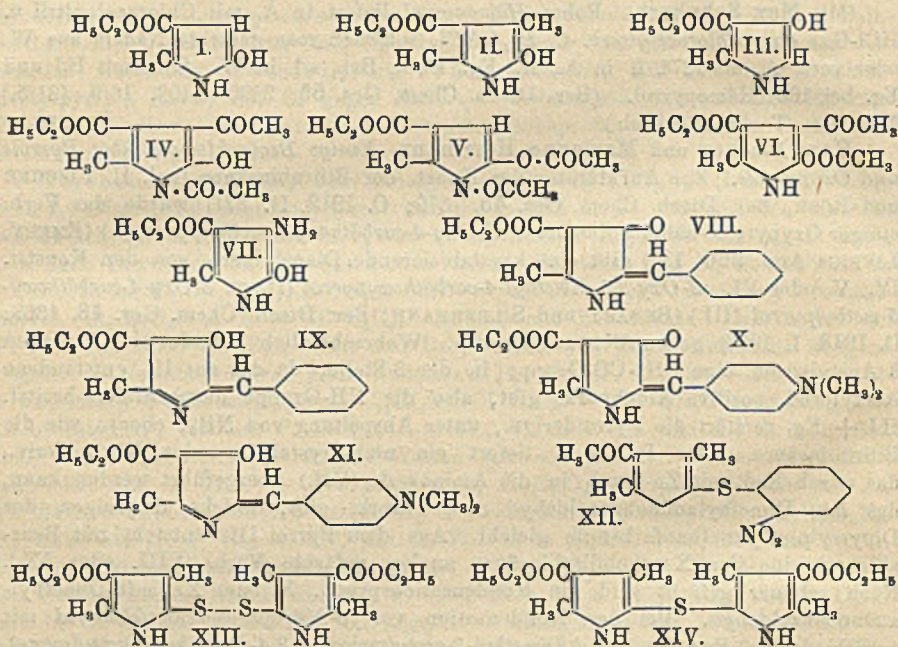
(Mit Max Schubert.) Rohes Hämopyrrol liefert in Ä. mit Chloracetonitril u. HCl-Gas eine Chloracetylverb. $C_{10}H_{14}ONCl$, schwach rosa gefärbte Nadeln aus W. oder verd. A., F. 127°, ll. in A., Ä., Eg., Chlf., Bzl., wl. in W. Gibt mit HJ und Eg. bei 100° Hämopyrrol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2390—2403. 16/9. [31/5.] München, Techn. Hochsch.)

POSNER.

Hans Fischer und Marianne Herrmann, *Einige Beobachtungen über Pyrrole und Oxypyrrrole*. Zur Aufklärung der Konst. der Bilirubinsäure (vgl. H. FISCHER und RÖSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1579; C. 1912. II. 271) wurde das Verb. einiger Oxypyrrrole näher untersucht. 2-Oxy-4-carbäthoxy-5-methylppyrol (I.) (EMERY, LIEBIGS ANN. 260. 137) gibt eine krystallisierende Diacetylverb. von den Konst. IV., V. oder VI. 2-Oxy-3,5-dimethyl-4-carbäthoxyppyrol (II.) u. 3-Oxy-4-carbäthoxy-5-methylppyrol (III.) (BENARY und SILBERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1363; C. 1913. I. 1976) geben Monoacetylverbb. Wahrscheinlich befindet sich bei allen 3 Acetylverbb. eine CH₂-CO-Gruppe in der 3-Stelle, da das aus III. entstandene Acetylprod. positive Aldehydrk. gibt, also die NH-Gruppe unsubstituiert besitzt. HJ + Eg. zerstört die Pyrrolderiv., unter Abspaltung von NH₂, ebenso wie die Bilirubinsäure. Das Pyrrol I. liefert ein nichtkrystallisierendes Nitrosoderiv., das durch Red. mit Zn-Staub in die Aminoverb. (VII.) übergeführt werden kann, das mit Dimethylaminobenzaldehyd eine Farbrk. gibt, welche derjenigen der Dipyrrolphenylmethanfarbstoffe gleicht. Aus dem Ppyrrol III. entsteht mit Benzaldehyd eine der Xanthobilirubinsäure analog gefärbte Verb. (VIII. oder IX.). Noch schöner gefärbt sind die Kondensationsprodd. X. oder XI. mit Dimethylaminobenzaldehyd. Bei der Kondensation von o-Nitrophenylschwefelchlorid mit verschiedenen Pyrrolen, 2,4-Dimethyl-3-acetylppyrol, 2,4-Dimethyl-5-acetylppyrol, 2,3,5-Trimethylppyrol, 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrol u. 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrol wurden schön krystallisierte Kondensationsprodd. erhalten. Die entstandenen Körper sind nach dem Typ XII. gebaut. o-Nitrophenylschwefelchlorid reagiert auch mit den Blutfarbstoffen und dem Bilirubin unter HCl-Entw. und unter B. amorpher Reaktionsprodd., jedoch nicht auf tetrasubstituierte Pyrrole. Von trisubstituierten Pyrrolen reagiert nur 1-Phenyl-2,5-dimethyl-3-carbäthoxyppyrol nicht. Bei der Einw. von S₂Cl₂ und SCl₂ auf Pyrrole mit freien Methingruppen wurden Substanzen von den Typen XIII. und XIV. erhalten. Mit einem Überschuß von SCl₂ und S₂Cl₂ geben diese Pyrrole intensive Rotfärbung.

2-Oxy-3,5-dimethyl-4-carbäthoxyppyrol, $C_9H_{13}NO_3$ (II.). Darst. durch Einw. von alkoh. NH₃ auf Methylacetylbernsteinsäureester. — 2-Oxy-4-carbäthoxy-5-methylppyrol, $C_9H_{11}NO_3$ (I.). Durch Einw. von alkoh. NH₃ auf Acetylbernsteinsäureester entsteht zunächst Aminoacetylbernsteinsäureester. F. 62°. $H_5C_2OOC·C(:OC·CH_2)·(NH_2)CH_2·COOC_2H_5$. Durch Erhitzen auf 150° erfolgt Umwandlung in das Pyrrol. Ausbeute 20—25%. F. 136. — Phenylhydraron aus Methylacetylbernsteinsäureester, $C_{17}H_{24}N_2O_4 = H_5C_2OOC·CH[CH_2·C(:N·NH·C_6H_5)]·CH(CH_3)·COOC_2H_5$. Farblose Krystalle aus PAe., F. 85°; ll. in A., Ä., Chlf., Essigester, Toluol, Bzl., Aceton, Pyridin, Eg., schwerer in PAe., unl. in W. Zers. beim Aufbewahren unter Braunfärbung. — Diacetylverb. des 2-Oxy-4-carbäthoxy-5-methylppyrols, $C_{13}H_{15}NO_5$. Aus Essigester kleine Nadeln, F. 220°, ll. in A., Eg., schwerer in Essigester, swl. in Ä.

— *Acetylverb. des 2-Oxy-3,5-dimethyl-4-carbäthoxyppyrrols*, $C_{11}H_{15}NO_4$; II. in A., Essigester, Bzl., Ä., Methylalkohol, Eg., etwas schwerer l. in Chlf., swl. in W. u. Ä. Aus Chlf. + PAe. gelbe Krystalle vom F. 118°. — *Aminoderiv.*, $C_9H_{11}N_3O_3$ (VII). Man löst I. in Eg. und versetzt langsam mit einer konz. Lsg. von $NaNO_2$. Die rote Lsg. wird mit Zn-Staub reduziert. Beim Verd. mit W. erfolgt Abscheidung gelblicher Krystalle. F. 240° unter Zers. Aus A. farblose Prismen, F. 244° (nach Bräunen und Sintern von 205° an). Ll. in Essigsäure und Salzsäure, unl. in Alkalien.



Kondensationsprodd. des 3-Oxy-4-carbäthoxy-5-methylpyrrols mit Benzaldehyd: $C_{16}H_{16}O_3N$. Gelbe Nadeln aus A., F. 228°. Rotfärbung mit EHRLICH'schem Reagens und mit $FeCl_3$, zll. in Eg., A., Pyridin, wl. in Chlf., swl. in Ä., Lg. und Aceton, unl. in W. — Mit *Dimethylaminobenzaldehyd*, $C_{17}H_{16}O_3N_2$. Ockergelbe Nadeln aus Aceton oder A., F. 240°, Bräunung bei 180°. Mit $FeCl_3$ Braunfärbung. Braunfärbung erfolgt auch bei Zugabe von HCl zur Lsg. in Aceton oder A. Dabei erfolgt Abscheidung von dunklen, metallisch glänzenden Nadeln, F. 170°, ll. in W. — Mit $HCHO + HCl$ keine Kondensation, wohl aber mit HCO_2H und HCN . — Mit *Essigsäureanhydrid*, $C_{10}H_{15}O_4N$. Farblose Nadeln, F. 123°; ll. in Eg., Chlf., Aceton und Pyridin, unl. in W. u. Ä. EHRLICH'sche Rk.: Grünfärbung, in der Hitze Rotfärbung. — Mit *Benzoylchlorid*. Das Reaktionsprod. kristallisierte nur unvollständig, F. 127°. — Mit *Benzoldiazoniumchlorid*, $C_{14}H_{15}O_3N_2$. Gelbe Nadelchen aus Eg., aus A. gelbe Schüppchen. F. 240° unter vorübergehendem Bräunen, wl. in Chlf. — Mit *p-Dichlorazobenzol*. Aus A. gelbe lange Stäbchen, F. 265°. — Mit *diazotiertem p-Nitroanilin*. Gelbe Nadeln aus Eg. und A. Wl. in Eg., Chlf., A. u. Ä.

Mit *Diazobenzolsulfosäure*. Feine gelbe Nadeln. *Kondensationsprodd. von o-Nitrophenylschwefelchlorid*. — Mit *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrrrol*, $C_{15}H_{16}N_2O_3S$. B. beim Zusammenbringen der Komponenten in Bzl., gelbe Oktaeder aus A. vom F. 191–192. Ll. in Essigester, Aceton, Chlf., Pyridin, schwerer in A., Bzl., Eg.

und \ddot{A} ., unl. in PAe. — Mit *2,5-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrrrol*, $C_{16}H_{16}N_2O_4S$. Feine gelbe Prismen aus A., F. 189°. Ll. in Essigester, Eg., Methylalkohol, Aceton, Bzl., etwas schwerer in A. u. \ddot{A} ., unl. in PAe. u. W. — Mit *2,4-Dimethyl-3-acetylppyrrrol*, $C_{14}H_{14}N_2O_3S$. Aus A. glänzende Krystalle, F. 252°. Swl. in A., Essigester, Bzl., Bzn., Chlf. und Aceton, unl. in 25%ig., ll. in konz. H_2SO_4 . — Mit *2,4-Dimethyl-5-acetylppyrrrol*, $C_{14}H_{14}N_2O_3S$. Aus A. glänzende Krystalle, F. 217–218°. Zwl. in Essigester, Bzl., A., Aceton, Eg., Methylalkohol, l. in Chlf., swl. in \ddot{A} ., unl. in PAe., Aldehydrk. in der Kälte negativ, in der Hitze positiv. — Mit *2,3,5-Trimethylppyrrrol*, $C_{18}H_{18}N_2O_3S$. Büschelförmig angeordnete, ziegelrote Nadeln aus A., F. 151–152°. Sll. in A., \ddot{A} ., Aceton, Essigester, Chlf., Eg., Bzl., schwerer in PAe., unl. in W. — Mit *Acetonppyrrrol Bayer* (Ber. Dtach. Chem. Ges. 19, 2184), amorphe Flocken F. 230°.

Kondensationsprod. von S_2Cl_2 mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrrrol, $C_{16}H_{16}N_2O_4S_2$. B. beim Zusammenbringen der Komponenten in äth. Lsg., F. 193°, ll. in A., Essigester, Chlf., Aceton, Eg., Bzl., unl. in \ddot{A} ., PAe. und W. Aus Chlf. hellgelbe Prismen vom F. 195°. — *SCl_2 und 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrrrol*. Beim Zusammenbringen der Komponenten in äth. Lsg. erfolgt Abscheidung feiner Nadeln, F. 187°. Aus h. A. + W. zunächst kurze Prismen, von denen abfiltriert wird, dann farblose Nadeln, F. 197°, Zus. $C_{18}H_{14}N_2O_4S$. Zll. in A., Essigester, Chlf., Bzl. u. Eg. — *S_2Cl_2 und 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrrrol*, $C_{18}H_{14}N_2O_4S_2$. Weißer Nd. vom F. 250°. Zll. in A., Eg., wl. in Chlf., Essigester und Aceton, unl. in Bzl., \ddot{A} . und PAe. Aus A. quadratische Blättchen, F. 272°. — *SCl_2 und 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrrrol*, $C_{18}H_{14}N_2O_4S_2$. In Chlf.-Lsg. reagierten die Komponenten unter B. des Disulfids. In äth. Lsg. entstand ein Gemisch von Sulfid und Disulfid, F. 215–217°, aus welchem durch Fraktionieren aus A. schwere rhombische, rosarot gefärbte Krystalle des Monosulfids, F. 224°, abtrennen werden konnten. — *S_2Cl_2 und 2,4-Dimethyl-5-acetylppyrrrol*, $C_{16}H_{16}N_2O_3S_2$. Beim Zusammenbringen der Komponenten in Chlf.-Lsg. scheidet sich zunächst ein Harz ab. Beim Erhitzen der Lsg. mit A. erfolgt Abscheidung eines rosa gefärbten Nd. Kleine Prismen aus Eg., F. 217°. Swl. in A., Chlf., Essigester, Aceton, all. in Eg., unl. in \ddot{A} ., Bzl., Methylalkohol, PAe. und CS_2 . Der gleiche Körper wurde auch bei Einw. von SCl_2 auf das Pyyrrrol in Bzl. und CS_2 erhalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 1–25. 16/9. [6/6.] Wien, Med.-chem. Inst. d. Univ.)

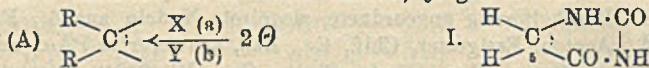
GUGGENHEIM.

8. Demjanowski, *Über die Gewinnung des Histidins aus dem Blute*. Für die Darst. des Histidins aus defibriniertem Blut empfiehlt sich 5- bis 6-std. Hydrolyse mit $\frac{1}{2}$ Vol. konz. HCl bei 1–2 Atmosphären Überdruck. H_2SO_4 ist weniger vorteilhaft. Bei Verwendung von nur 3–5% HCl bleibt die Hydrolyse sehr unvollständig. Bei gewöhnlichem Druck muß ca. 10 Stdn. gekocht werden. Es bilden sich dann harzige, dunkel gefärbte Nebenprodd., welche die Isolierung des Histidins erschweren. Nach der Hydrolyse wird mit Soda bis zur schwach lackmussauren Rk. neutralisiert. Nach 24 Stdn. wird abfiltriert und dem weißgelben Filtrat eine h. gesätt. Na_2CO_3 -Lsg. zugefügt. Man kocht bis zur Verjagung von sämtlichen NH_3 . Die filtrierte Lsg. wird bei schwach sodaalkal. Rk. mit einer Lsg. von $HgCl_2$, so lange versetzt, bis die Fl. mit k. gesätt. $HgCl_2$ -Lsg. beim Stehen keinen Nd. mehr gibt. Der anfänglich gallertige Nd. setzt sich beim Verdünnen mit W. gut ab. Nachträglicher Zusatz von Soda ist zu vermeiden, da der Nd. sonst in Lsg. geht und sich unter Abspaltung von NH_3 und B. von $HgCl_2$ zersetzt. Der Nd. wird nach 24 Stdn. filtriert, ausgewaschen, mit W. aufgerührt und bis zur schwach kongosauren Rk. mit 10–15%ig. HCl versetzt. Das Histidin-Hg geht dabei in Lsg., $HgCl_2$ und andere Beimengungen bleiben ungel. Man versetzt das Filtrat mit h. gesätt. Sodalsg. und wenig $HgCl_2$ -Lsg. Der Nd. wird filtriert, ausgewaschen, mit H_2S zers. Das Filtrat wird bis zum Sirup konz., worauf bei stark

salzsaurer Rk. das Histidindichlorhydrat auskristallisiert. Ausbeute 90 g aus 8 1/2 l Blut. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 93—97. 16/9. [20/6.] Russ. Wissensch.-Chem. Inst.)

GUGGENHEIM.

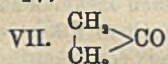
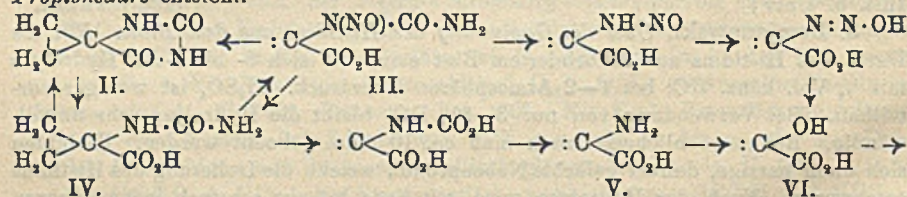
Christopher Kelk Ingold, Shinichi Sako und Jocelyn Field Thorpe, *Der Einfluß von Substituenten auf die Bildung und Stabilität heterocyclischer Verbindungen*. Teil I. *Hydantoine*. Auf Grund der Theorie von INGOLD (Journ. Chem. Soc. London 119. 305; C. 1921. III. 302), daß die Atome (a) und (b) in der Gruppierung (A) sich einander um so mehr nähern, je größer das Atomvolumen der



Gruppen R ist, berechnen Vf. nach von ihnen aufgestellten Gleichungen den Winkel 2θ in *Hydantoin* (I.) und einigen in 5 substituierten Derivv. desselben. Durch Best. der Geschwindigkeit der Spaltung durch Alkali zur entsprechenden Hydantoinensäure gelingt es ihnen darzulegen, daß eine sehr einfache Beziehung zwischen der Stabilität der Substanzen (dargestellt durch die Geschwindigkeitskonstanten K ihrer Überführung in Hydantoinensäuren) und der berechneten Größe von 2θ besteht. Aus folgender Tabelle ergibt sich, daß mit ziemlicher Genauigkeit der Wert $\log_{10} K / (2\theta - 110,7)$ konstant = 0,20 ist:

	2θ	K	$\log_{10} K$	$\frac{\log_{10} K}{2\theta - 110,7}$
Cyclopropanspirohydantoin	116,9	13,8	+1,14	0,18
Hydantoin	115,3	11,2	+1,05	0,22
Cyclobutanspirohydantoin	113,0	2,63	+0,42	0,18
Methylhydantoin	112,5	2,28	+0,36	0,20
Dimethylhydantoin	109,5	0,551	-0,26	0,21
Diäthylhydantoin	107,0	0,146	-0,84	0,22

Aus *Cyclopropanspirohydantoin* (II.), das leicht in größerer Menge herzustellen ist, sollte auf dem durch die Formeln gekennzeichneten Wege das schwer zu gewinnende *Cyclopropanon* (VII.) erhalten werden. Letzteres konnte aber aus den Reaktionsprodd. der *1-Oxycyclopropan-1-carbonsäure* (VI.) mit h. H_2SO_4 nur in geringer Ausbeute isoliert werden, da unter den Reaktionsbedingungen hauptsächlich *Propionsäure* entsteht.



Experimentelles. *Cyclopropan-1-carbonsäureamid-1-carbonsäureäthylester*, $C_7H_{11}O_3N$. Aus *Cyclopropan-1,1-dicarbonsäureäthylester* (dargestellt nach DOX und YODER,

Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 677. 2097; C. 1921. I. 999. 1922. I. 1075) u. NH_3 . Farblose Blättchen aus Aceton, F. 125°. — *Cyclopropan-1,1-dicarbonsäureamid*. Aus dem Diäthylester mit NH_3 . Aus A. Nadeln, F. 192—194°. Ll. in h. W. und A., wl. in Aceton, fast unl. in Bzl., Chlf. oder Ä. — *Cyclopropan-1,1-dicarbonsäurebromamid*, $(CH_2)_2C(CO \cdot NHBr)_2 = C_5H_8O_2N_2Br_2$. Aus Eg. Krystalle, Zers. bei ca. 163°, ohne zu schm. Lsgg. in A. und Essigester sind unstabil und bilden das Diamid zurück. — *5-Cyclopropanspirohydantoin*, $C_6H_8O_2N_2$ (II). Aus dem Bromamid mit CH_3ONa . Nadeln aus W., F. 214°. Ll. in CH_3OH , A. und h. W., l. in Essigester oder Aceton. Gibt ein Ag- und Na-Salz. Konz. wss. Lsg. entfärben

Phenolphthalein. — *Dibromderiv.*, $C_6H_4O_2N_2Br_2$. Mit Br + etwas J 3 Stdn. im Rohr bei 120—130°. Nadeln aus Essigester, Zers. bei 224—225°. — *Cyclobutan-1,1-dicarboxylamid*, $C_6H_{10}O_2N_2$. Nadeln aus A., F. 275—277°. — *Cyclobutan-1,1-dicarbonsäurebromamid*, $C_6H_8O_2N_2Br_2$. Gelbe Nadeln, Zers. bei 160°. — *5-Cyclobutanspirohydantoin*, $C_6H_8O_2N_2$. Nadeln aus W., F. 225°. — *Dimethylmalonbromamid*, $(CH_3)_2C(CO \cdot NHBr)_2 = C_6H_8O_2N_2Br_2$. Aus dem Diamid mit Br in 3-n. NaOH. Schwach gelbe Nadeln, Zers. bei ca. 157°. Bildet mit $NaOCH_3$ *5,5-Dimethylhydantoin*, F. 175—176°, das wie auch das *5-Methylhydantoin* außerdem noch nach URECH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 6. 1113; LIEBIGS Ann. 164. 264), bezw. HEINTZ (LIEBIGS Ann. 169. 125) dargestellt wurde. — *Diäthylmalonbromamid*, $C_7H_{12}O_2N_2Br_2$. Zers. bei ca. 160°. — *5,5-Diäthylhydantoin*, F. 165°. — In $\frac{1}{10}$ - bis $\frac{1}{100}$ -n. Lsg. erwies es sich als ausführbar, zur Feststellung der Geschwindigkeit der Spaltung durch Alkali die entstandenen Hydantoinsäuren in Ggw. der Hydantoine titrimetrisch zu bestimmen. Ein Zusatz von $Ba(OH)_2$ zeigte durch B. von $BaCO_3$ zu weitgehende Zers. an.

1-Carbamidocyclopropan-1-carbonsäure, $C_6H_8O_2N_2$ (IV.). Aus II. mit NaOH. Prismen aus A., F. 200° (Zers.). Ll. in W., l. in A., wl. in Aceton. Geht mit HCl in II. über. — *1-Nitrosocarbamidocyclopropan-1-carbonsäure*, $C_6H_7O_4N_2$ (III.). Aus II. oder IV. mit HNO_2 . Kleine gelbe Körnchen, die sich explosiv bei 160° zers. Wl. in W., mit welchem es besonders in Ggw. von Säuren IV. zurückbildet. Geht mit Alkali in VI. über unter Abspaltung von CO_2 , NH_3 und N_2 . — *1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure* (V.). Findet sich im Filtrat der Darst. der Nitroverb. — *Hydrochlorid*, $C_6H_7O_2N, HCl$. Aus A. + Aceton Prismen, F. 222° (Zers.). — *Hydrochlorid des Äthylesters*, $C_6H_{11}O_2N, HCl$. F. 107°. Ll. in W., A., Aceton, sehr hygroskopisch. — *1-Aminocyclopropan-1-carbonsäureamid*, $C_6H_8ON_2$. Aus Chlf. Nadeln oder Platten, F. 122—123°. Ll. in W., A., Aceton, wl. in Chlf., Ä., Bzl. — *Hydrochlorid*, $C_6H_8ON_2, HCl$. Aus A. Prismen, F. 218° (Zers.). — *1-Oxypropan-1-carbonsäure*, $C_6H_6O_2$ (VI.). Aus III. mit Alkali oder aus V. mit HNO_2 . Aus Bzl. Platten oder Nadeln, F. 109—110°. Mit konz. H_2SO_4 erwärmt, bis die CO-Entw. stark zu werden beginnt, liefert sie *Cyclopropanon* (VII.) (vgl. INGOLD, Journ. Chem. Soc. London 119. 314; C. 1921. III. 302), das aus dem in w. W. gegossenen Reaktionsgemisch durch Dampf, bezw. besser komprimierte Luft übergetrieben wird, und *Propionsäure*. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1177—98. Juli. [1/4.] South Kensington, Coll. of Sc. and Techn.)

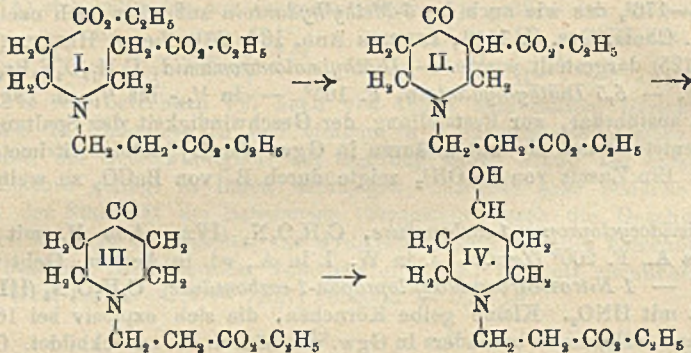
BEHLE.

James Alexander Hawkins, *Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Bildungsgeschwindigkeit quarternärer Ammoniumsalze*. Es wurde die Anlagerung von *Allylbromid* an *Pyridin* in Bzl., Toluol, A., Aceton, p-Nitrotoluol, Acetophenon und Nitrobenzol untersucht. Gefrierpunktskurven der Mischungen von Lösungsm. und Pyridin und von Lösungsm. und C_2H_5-Br gaben keine Anhaltspunkte für die Existenz von Additionsverb., so daß der Einfluß der Lösungsmm. auf die Bildungsgeschwindigkeit des quarternären Ammoniumsalzes nicht auf die B. solcher Verb. zurückgeführt werden kann. Die Temperaturkoeffizienten und die Werte des kritischen Energieinkrements E (= Betrag an Energie, der nötig ist, ein Grammoll zur Rk. zu bringen) wurden in den verschiedenen Lösungsmm. bestimmt und im Einklang mit der Theorie von LEWIS (LAMBLE und LEWIS, Journ. Chem. Soc. London 105. 2330; C. 1915. I. 120) gefunden, daß jedes Agens, das die Reaktionsgeschwindigkeit vermehrt, den Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstanten verringert. — Der Temperaturkoeffizient ist nicht umgekehrt proportional der Reaktionsgeschwindigkeit, so daß noch andere Einflüsse als die einer infraroten Strahlung maßgebend sein müssen. — Es besteht ein angenäherter Parallelismus zwischen DE. der Lösungsmm. und den Reaktionsgeschwindigkeiten, während eine Beziehung

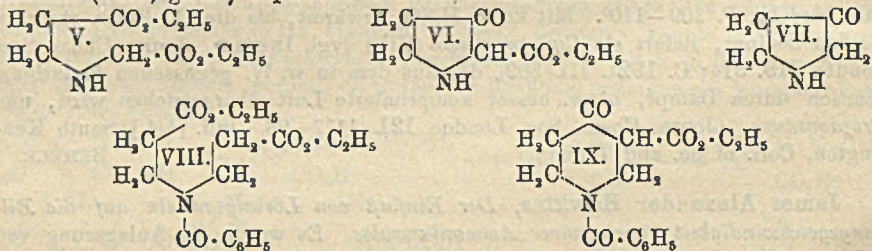
zur Viscosität nicht vorlag. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1170—76. Juni. [4/5.] Edinburgh, Univ.)

BEHRLE.

L. Ruzicka und C. F. Seidel, *Zur Kenntnis des γ -Piperidonringes*. II. (I. vgl. Ruzicka und Fornasir, *Helv. chim. Acta* 3. 806; C. 1921. III. 108.) Beruht die Selbstkondensation des γ -Piperidons auf einer Umsetzung der Keto- mit der Imino-Gruppe, so muß der Ersatz des reaktionsfähigen Imido-H eine Stabilisierung des γ -Piperidons bewirken. In der Tat kann der nach dem Schema:



gewonnene β -(4-Ketopiperidino)-propionsäureäthylester (III.) unverändert aufbewahrt und dest. werden. Bei der Kondensation von Iminoessigester- β propionester (V.) mit Na entsteht die Na-Verb. eines Ketoesters (VI.?), der mit HCl verseift wurde. Das wahrscheinlich entstandene β -Pyrrolidon (VII.) ließ sich infolge seiner Veränderlichkeit nicht isolieren. Auch die Kondensation des Benzooats des Iminoessigester- β -propionesters mit Na und Spaltung des Reaktionsprod. mit HCl gab keine klaren Resultate (vgl. SEIDEL, Diss. Zürich, 1922), während aus Benzoyl- β, β' -iminodipropionester (VIII.) glatt γ -Piperidon erhalten werden konnte.



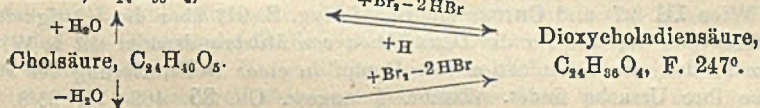
Experimentelles. β -(4-Ketopiperidino)-propionsäureäthylester (III.). Durch Kochen von Ammoniaktripropionester (I.) mit Na-Äthylat in Bzl. und Verestern des mit 20%ig. HCl gekochten Reaktionsprod. mit alkob. HCl. Dickes Öl. $Kp_{0,5}$ 100 bis 110°. Zll. in W. — Liefert in Eg. mit Pt und H_2 β -(4-Oxypiperidino)propionsäureäthylester (IV.). Dickes Öl, $Kp_{0,5}$ 125°. Ll. in W., daraus durch K_2CO_3 fällbar. — Hydrochlorid des Benzooats, $C_{17}H_{24}O_4NCl$. Aus dem Benzooat und HCl in Ä. Krystalle aus A., F. ca. 195° nach starkem Sintern, ll. in Chlf. — Iminoessigester- β -propionester (V.) (mit V. Fornasir). Durch Kochen von β -Jodpropionester und salzsaurem Glykokollester mit Na in A., $Kp_{0,1}$ 100—105°. — Benzooat, $C_{16}H_{21}O_6N$, $Kp_{0,5}$ 170—180°. — Die Kondensation des Benzoyl- β, β' -iminodipropionesters mit Na wurde in bekannter Weise ausgeführt, das Kondensationsprod. (IX.) nach der Verseifung mit HCl im Vakuum eingedampft und der Rückstand in Dibenzal- γ piperidon verwandelt. (*Helv. chim. Acta* 5. 715—20. 2/10. [17/8.] Zürich, Techn. Hochschule.)

RICHTER.

F. Boedecker und H. Volk, *Zur Kenntnis ungesättigter Gallensäuren*. III. Ab-

handlung. Über die Beziehungen der Apocholsäure, Dioxycholensäure (Schmelzpunkt 260°) und Cholsäure zur Desoxycholsäure. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2489; C. 1922. I. 46.) Die Apocholsäure geht beim Abbau mit Br in einer Ausbeute von etwa 40% in eine ausgezeichnet krystallisierende Dioxycholadiensäure über, die nicht mehr befähigt ist, den Choleinsäuren entsprechende Additionsverbb. zu bilden. Sie nimmt nur 1 Molekül H_2 auf unter B. einer ungesätt. Säure, die der Apocholsäure in allen Eigenschaften mit Ausnahme der optischen gleicht. Die Dioxycholensäure liefert beim Abbau mit Br ebenfalls Dioxycholadiensäure (60% Ausbeute). — Die Dioxycholensäure nimmt (bei Ggw. von Pd-Schwarz) leicht 1 Molekül H_2 auf und geht dabei quantitativ in Desoxycholsäure über. — Die Doppelbindung der Dioxycholensäure liegt wahrscheinlich zwischen 2 sekundären C Atomen. Vff. haben also folgende Übergänge festgestellt:

Apocholsäure, $C_{24}H_{38}O_4$, F. 173°.



Dioxycholensäure, $C_{24}H_{36}O_4$, F. 260°.

$\xrightarrow{+ H_2}$ Desoxycholsäure, $C_{24}H_{40}O_4$.

Versuche. Dioxycholadiensäure, $C_{24}H_{36}O_4$. Unter Rühren läßt man bei einer Temp. von -10° zu 30 g Eg.-Apocholsäure in 250 ccm CH_3OH eine Auflösung von 3,6 ccm Br in 50 ccm CH_3OH langsam zutropfen. Das beim Eingießen in Eiswasser ausgefallene gelbe Harz zerfällt unter W. allmählich zu einem Pulver. Das Harz wird durch Kochen mit alkoh. KOH verseift. Aus 60%ig. Essigsäure oder aus Eg. kurze Stäbchen, F. 245–247° (Bläschenbildung). Wl. in Essigsäure u. A., kaum l. in Ä., Bzl. und den anderen gewöhnlichen Lösungsm. — $[\alpha]_D^{18} = +20,3^\circ$. — Die Alkalisalze sind in W. u. A. l. — $MgCl_2$, u. $BaCl_2$ geben ölige Ndd., die beim Kochen krystallinisch werden. Ba-Salz krystallisiert aus h. W. in krystallwasserhaltigen, sternförmig verwachsenen Nadelchen. — Ag-Salz, $C_{24}H_{36}O_4Ag$. Feine Nadelchen. — Methylester, $C_{24}H_{36}O_4 \cdot CH_3$. Mit Diazomethan. Sinterung bei 79°, F. 85°. — Apocholsäure, $C_{24}H_{38}O_4$. $[\alpha]_D^{21} = +52,04^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2302–9. 16/9. [2/6.] Wissenschaftl. Lab. d. J. D. RIEDEL A.-G.) SONN.

Heinrich Lüers und Max Landauer, Über die Kinetik der Hitzezerinnung von Proteinen. Die Hitzezerinnung der Proteine läuft in zwei voneinander trennbaren Phasen ab. Die Denaturierung, der primäre Vorgang, ist ein chemischer; die Gerinnung ist ein kolloidchemisches Phänomen, eine Zustandsänderung der denaturierten, suspensoiden Proteinteilchen. Bei geeignetem Säuregrad, Konstanz der $[H^+]$, genügendem Elektrolytgehalt und gleichmäßiger mechanischer Bewegung geht die Agglutination der jeweils denaturierten, lyophoben Eiweißteilchen mit praktisch unmeßbarer Geschwindigkeit vonstatten, so daß mit Hilfe der Koagulation die Geschwindigkeit der Denaturierung gemessen werden kann. Vff. haben den Vorgang am Leukosin, an Auszügen aus Gerste oder hellem Malz verfolgt. Die elektrometrische Messung der $[H^+]$ vor und nach der Koagulation ergab ihre Konstanz; sie ist auf das Puffersystem von primären und sekundären Phosphaten zurückzuführen. Zu den Verss. diente in Fig. 10 abgebildete App. Der Rührer aus Glas geht durch den Kühler; neben dem Thermometer ist eine Pipette vorgesehen, die Probenahmen gestattet. Da es nicht gelang, die Ermittlung der

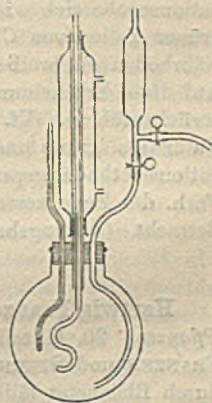


Fig. 10.

Konz. interferometrisch genügend zuverlässig durchzuführen, wurden die Koagula direkt gewogen. Als Filter dienten Goochtiiegel mit einer Schicht Quarzsand über einer Lage Asbest. Die Proben wurden in Eis gekühlt, zentrifugiert, durch den Goochtiiegel dekantiert, zuletzt das Koagulum aufgegeben, mit k., dann w. W. gewaschen bis zum Verschwinden der α -Naphtholrk., mit A.-Ä. entwässert und bei 100° getrocknet. Die analytischen Belege sind in Tabellen wiedergegeben. Die Denaturierung des Leukosins erfolgt nach dem Gesetz der Rkk. erster Ordnung. Der Temperaturkoeffizient besitzt bei $\text{pH} = 6,09$ und zwischen 52,90—57,05°, für je 1° Steigerung der Temp. den Wert 1,47. Die ARRHENIUSsche Konstante μ berechnet sich zu 83500. Daraus ergibt sich für $\frac{K_{63}}{K_{53}}$ der hohe Wert 48. Die graphische Darst. ergibt eine logarithmische Abhängigkeit von Denaturierungsgeschwindigkeit und Temp. Die Beobachtungen BALLNEES (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 111. 97) und CHICKS (Journ. of Hyg. 8. 91) über die Gültigkeit eines logarithmischen Gesetzes für die Desinfektion von *Milchbrandsporen* mit h. W. lassen annehmen, daß die Desinfektion mit Dampf in einer Denaturierung der Plasmaproteine ihre Ursache findet. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 469—71. 25/8. [9/6.*] München, Univ., Deutsche Forschungsanst. f. Lebensmittelchemie.) JUNG.

E. Biochemie.

Pierre Girard, W. Mestrezat und V. Morax, *Experimentaluntersuchungen über die Durchlässigkeit lebender Gewebe gegenüber Ionen*. Die Vorgänge im lebenden Organismus sind bisher zu sehr unter dem Gesichtspunkt thermischer Reaktionsgleichungen betrachtet worden. Es muß das Milieu, in dem sie sich abspielen, mehr berücksichtigt werden. Dieses ist kein starres, sondern steht unter der Einw. der selektiven Permeabilität, wie sie von HAMBURGER zuerst beobachtet worden ist. (C. r. soc. de biologie 87. 69—72. 10/6.* Paris, Inst. PASTEUR; Lab. d'ophtalmologie de LARIBOISIÈRE.) SCHMIDT.

Stefanie Lichtenstein, *Agglutination bei Algen, Hefen und Flagellaten. Zur Frage des Mechanismus der Zellreaktion*. Bericht über Verss., mit Hilfe der Agglutination eine Gruppeneinteilung der Algen zu ermöglichen. (Vgl. Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. 1912. 1914.) Es wurde beobachtet, daß zwei Kulturen, die von einer und derselben Kultur abstammen, bei der Agglutinationsprobe sich wie zwei verschiedene Spezies verhielten. Nach Überimpfung der grünen Zellen von *Chlorella protothecoides* entstand neben diesen auf demselben Nährboden ein weißer Belag, der aus farblosen chlorophyllfreien Zellen bestand. Auf diese Erscheinung ist das verschiedene agglutinatorische Verh. wahrscheinlich zurückzuführen. Vf. hat weiterhin Algen und andere Mikroorganismen, die in der Natur als grüne und farblose Parallelförmigkeiten auftreten, mit der gleichen Agglutinationsmethode geprüft und berichtet über die Ergebnisse. Für das spezifische Verh. der Zelle kommt nur der Aufbau des Protoplasmas oder die Kernsubstanz in Betracht. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1922. 127—34. 20/4.) BOBINSKI.

I. Pflanzenchemie.

Hartwig Franzen und Fritz Helwert, *Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen*. 20. Mitteilung. *Über die Säuren der Kirschen (Prunus avium)*. (19. vgl. FRANZEN und STERN, Ztschr. f. physiol. Ch. 121. 195; C. 1922. III. 1200.) Die durch Bleiacetat fällbaren Säuren der Kirschen bestehen hauptsächlich aus Äpfelsäure, nebenbei sind Spuren von Oxalsäure und geringe Mengen von Bernstein- und Citronensäure vorhanden. Im Filtrat der fällbaren Bleisalze finden sich erhebliche Mengen von Milch-, Bernstein-, Äpfelsäure und wahrscheinlich ungesätt. Säuren. In % wurden erhalten: Oxalsäure 0,1(?), Bernsteinsäure 4,7, Äpfelsäure 83,25,

Citronensäure 1,4, Milchsäure 9,3, ungesätt. Säuren 1,25%. — Aus 98 l Kirschsafft mit 9,8% Trockensubstanz wurden unter möglicher Vermeidung eines Überschusses des Fällungsmittels die mit neutralem und mit basischem Bleiacetat fällbaren Pb-Salze abgeschieden. Die Pb-Ndd. wurden zur Entfernung der ihnen anhaftenden Mutterlaugen und der Pb-Verbb. des Inosits und der Zucker in W. verteilt, mit CO_2 behandelt, wobei die Pb-Verbb. der Kohlenhydrate zerlegt werden. Die Filtrate werden mit dem ursprünglichen Filtrat der Pb-Ndd. vereinigt, mit H_2S versetzt, die Lsg., auf 30%-ig. Trockensubstanz konz., und mit Ä. etwa 50% der Trockensubstanz extrahiert. Bequemer ist es, die Lsg. direkt zum Sirup einzudampfen und diesen mit A. zu behandeln, wobei Pektinstoffe ungel. zurückbleiben. Die alkoh. Lsg. wird konz. und der Rückstand nochmals mit A. aufgenommen. Die nun klare alkoh. Lsg. wurde verestert, der A. abdest., mit Ä. aufgenommen, wobei sich der Kirschenfarbstoff als rote, etwas schmierige M. abschied. Bei der Fraktionierung der Ester war Laevulinsäureester und Äthoxymethylfurfurolacetal abwesend, was beweist, daß die Glucose durch die Behandlung der Pb-Ndd. mit CO_2 vollständig entfernt worden war. Der Hauptteil bestand aus Äpfelsäureester. Zur näheren Kennzeichnung der geringen Beimengungen anderer Ester wurden die Hydrazide dargestellt und diese in die Benzylidenverbb. übergeführt. In den niedrig sd. Fraktionen findet sich *Oxalsäureester*, Kp_{11} 74°, Kp_{16} 78°. In den Fraktionen von 55—75° und 75—95° ist er mit *Bernsteinsäureester*, Kp_{16} 96°, gemischt. Er findet sich noch in den höher sd. Fraktionen bis 115°. Zum Nachweis des Oxalsäureesters eignet sich das *Dihydrasid*, welches auch aus sehr verd. Lsg. rasch auskristallisiert. Feine, glitzernde Blättchen, F. 243—244° unter Gasentw. Nach dem Schmelzen wird das Hydrasid wieder fest, wahrscheinlich unter B. des sekundären Hydrazids. Die Darst. des *Bernsteinsäuredihydrasids* aus den Estern und Hydrazin dauert bedeutend länger als beim Oxalsäuredihydrasid. Beginn der Abscheidung nach ca. $\frac{1}{2}$ Stde., Ende nach 24 Stdn. Zur Überführung von freier Bernsteinsäure in das Hydrasid wird das trockene K-Salz mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ in den Dimethylester verwandelt und dieser mit Hydrazin behandelt. Es gelingt nicht, die Bernsteinsäure durch Erhitzen ihres Hydrazinsalzes auf 110° in das Hydrasid umzuwandeln, da das sehr wl., wenig kennzeichnende sekundäre Hydrasid entsteht. Oxalsäure- und Bernsteinsäuredihydrasid können durch A. leicht voneinander getrennt werden, in welchem ersteres unl. ist. 1,0 g Bernsteinsäuredihydrasid lösen sich in 63 ccm sd. A. u. 140 ccm absol. A., u. Mk. flache Nadeln. — *Benzylidenverb. des Bernsteinsäuredihydrasids*, 1. 1 g in ca. 335 ccm sd. A., feine Blättchen, F. 233—234°. — *Äpfelsäuredihydrasid*, läßt sich von Bernsteinsäuredihydrasid leicht trennen. Es ist in A. viel weniger l., 1 g in 800 ccm sd. A. Ein durch Krystallisation nicht trennbares Gemisch der beiden Hydrazide trennt man durch Überführung in die Benzylidenverbb. Das Bernsteinsäuredihydrasid ist in A. swl., das Äpfelsäuredihydrasid verhältnismäßig ll. Bernsteinsäureester findet sich in Mischung mit Äpfelsäureester bis zur Fraktion 124—126°, dann folgt reiner Äpfelsäureester. Die höher sd. Fraktionen von 127° an bleiben nach Zugabe des Hydrazids klar, trüben sich dann nach kurzer Zeit und scheiden eine klare, schmierige Schicht von *Citronensäuretrihydrasid* ab. Von der Beimengung des warzenförmigen mikrokristallinen Äpfelsäuredihydrasids trennt man es durch Auskochung mit A., in welchem es ll. ist. *Benzylidenverb. des Citronensäuretrihydrasids*, gelbliche, feine Flocken aus A., sintert bei 175°, schmilzt bei 227°. — Das Filtrat der fällbaren Pb-Salze und die mit CO_2 gesätt. Waschwässer werden entbleit und auf 8 l (4856 g feste Stoffe) eingedampft. Man versetzt mit soviel H_2SO_4 , als dem Aschengehalt entspricht, und extrahiert mit Ä. Aus dem zurückbleibenden Extrakt krystallisiert eine geringe Menge Bernsteinsäure. Der Rest, 292 g, ist in W. klar l. Der unl. Teil wird mit Bzl. extrahiert, der l. Teil verestert und fraktioniert. Das Siedepunktsbild zeigt, daß große Mengen Ester

bei 49–50°, 120–132° und bei 170–175° überdestillieren und verhältnismäßig große Mengen auch noch bei 80–110°. Die Kpp. deuten auf Milchsäureester (48 bis 51%), Bernsteinsäureester (80–110%), Äpfelsäureester (120–132°) und einen Ester unbekannter Natur (170–175°).

Die Trennung des Milchsäurehydrazids von dem Bernsteinsäurehydrazid erfolgt auf Grund der leichten Löslichkeit der ersteren in A. Man kann die beiden Hydrazide auch in die Benzylidenverb. überführen und aus Methylalkohol umkrystallisieren, in welchem die Benzylidenverb. des Bernsteinsäurehydrazids swl. ist. — Die über 128–130° sd. Fraktionen des rohen Äpfelsäureesters liefern nach der Abtrennung des Äpfelsäurehydrazids im Filtrat mit Benzaldehyd schmierige, gelbe, in A. ll. Benzylidenverb. von ungesätt. Fettsäureestern. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 46–85. 16/9. [22/6.] Karlsruhe, Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.)

GUGGENHEIM.

Emile André, *Beitrag zur Kenntnis der Traubenkernöle. Untersuchung der festen Fettsäuren. Verfahren zur Trennung der Stearin- und Palmitinsäure.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences. 172. 1413; C. 1921. III. 1034.) Die, wie früher beschrieben, erhaltenen Li-Salze der festen Säuren wurden dreimal mit der 20fachen Menge bei 70° sd. A. ausgezogen. Der 1. Auszug ergab fl., der 2. pastige, der 3. feste Fettsäuren. Letztere Fraktion hatte den F. 58–59° und ein Mol.-Gew. 262. Es wurde auf mit Stearinsäure verunreinigte Palmitinsäure geschlossen. Um erstere zu entfernen, wurde in sd. alkoh. Lsg. $\frac{1}{3}$ der zur Sättigung benötigten Menge Li_2CO_3 zugefügt. Der beim Erkalten ausfallende Nd. enthielt den Hauptanteil der Stearinsäure, aus den Mutterlängen wurde Palmitinsäure gewonnen. — Die Rückstände der festen Säuren wurden nach dem Verf. von HEINTZ, verbessert von MEYER und ECKERT (Monatshefte f. Chemie 31. 1227; C. 1911. I. 742) zerlegt. Es wurde in einer Ausbeute von 1–2‰, bezogen auf das Öl, eine Säure isoliert, F. 84–85°. Mol.-Gew. 445, die sich der Melissinsäure (Mol.-Gew. 452) sehr nähert. Die Herkunft wird auf den wachsartigen Überzug der Beeren zurückgeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 107–109. 10/7.)*

SIELISCH.

P. West und Zoila Montes, *Die Zusammensetzung, Löslichkeit und Oxydation von Lumbangöl.* Das Lumbangöl, stammend von den Nüssen von Aleurites molucana, hat, wie die Unters. ergab, eine dem Leinöl sehr ähnliche Zus. Das durch Extraktion erhaltene Öl, VZ. 214, Jodzahl 140, D_{20}^{25} 0,9206 enthielt keine nachweisbaren Mengen von Elaeomargarinsäure, war also vom chinesischen Holzöl (von Aleurites fordii und A. montana) wesentlich verschieden. An weiteren Ergebnissen wurden ermittelt: Fl. Fettsäuren 93,04%, feste 2,73%, Linolensäure 6,28%, Linolensäure 32,04%, Ölsäure 54,53%. Das Öl war unl. in k. A., CH_3OH u. Eg., l. in k. Terpentingöl, Chlf., Ä., CCl_4 , CS_2 , PAe. und Aceton. Bei der Oxydation mittels Durchleiten von Luft bei 80° werden folgende Werte beobachtet:

Sdn.	0	9	15	24	31	47	62
VZ.	214,0	229,1	237,7	242,6	252,3	258,9	262,6
Jodzahl (HUBL)	140,0	135,3	126,8	112,9	101,0	81,2	67,1
SZ.	4,962	—	—	—	—	—	7,542
D_{20}^{25}	0,9206	—	—	—	—	—	0,9222

Hierbei wurde das Öl allmählich dunkler, dick und viscos, ähnlich wie Leinöl. Die Schnelligkeit der Oxydation steigt bis zur 31. Stde. an, um dann anscheinend infolge der gestiegenen Viscosität abzunehmen; es werden also zu Beginn Autokatalysatoren gebildet, die die Rk. fördern. (Philippine Journ. of Science 18. 619 bis 633. Juni.)

GROSZFELD.

K. L. Moudgill und K. R. Krishna Iyer, *Das ätherische Öl aus Inchigras.* Aus dem lufttrockenen Gras von Cymbopogon Caesius wurde mit einer Ausbeute von 0,8% ein äth. Öl gewonnen, D_{20}^{25} 0,9187, $n_D^{20} = 1,484$, $\alpha_D^{20} = -38,9^\circ$,

SZ. 1,7, VZ. 5,6, AZ. 120, Aldehydgehalt: 4,2% l. in 7 Vol. 80%ig. A., l. in 0,8 Vol. 87%ig. A. Zum Vergleich der Werte geben Vf. in der Arbeit die ermittelten Daten anderer Autoren, sowie auch die entsprechenden Werte des nur aus Blättern bzw. Blüten gewonnenen Öles ab, während die obigen Zahlen dem Öl aus der ganzen Pflanze entsprechen. Von den Ölen aus den nahe verwandten Pflanzenarten *Cymb. flexuosus* und *Cymb. Martini* unterscheidet sich das untersuchte Öl dadurch, daß das im ersteren Öl enthaltene Citral und das im zweiten enthaltene Geraniol in dem untersuchten Öl fehlen, während als neue Bestandteile *l-Borneol*, *l-Campher*, *l-Limonen*, *l-Terpineol* und Sesquiterpene nachgewiesen wurden. (Perfumery Essent. Oil Record 13. 292—95. Aug. Trivandrum Maharaja Coll.) HESSE.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Raoul Combes und Denise Kohler, *Die Bedeutung der Atmung bei der Verminderung des Kohlenhydratgehalts der Blätter während des herbstlichen Gelbwerdens*. Unterss. an den herbstlichen Blättern von *Fagus silvatica*, *Aesculus Hippocastanum* und *Ampelopsis hederacea* zeigen, daß bei der Atmung beträchtliche Mengen von Kohlenhydraten verbraucht werden, während der ersten 6 Tage des Vers. 22—39 mg pro g Trockensubstanz. Kleinere Mengen werden wohl durch die atmosphärischen Ndd. entfernt, und nur ein Bruchteil des Gesamtgehalts wandert in die Zweige. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 406—9. 28/8.)*

SCHMIDT.

Edward Charles Cyril Baly, Isidor Morris Heilbron und Donald Pryce Hudson, *Photokatalyse*. Teil II. *Die Photosynthese von Stickstoffverbindungen aus Nitraten und Kohlensäure*. (I. vgl. BALY, HEILBRON und BARKER, Journ. Chem. Soc. London 119. 1025; C. 1921. III. 1116. BALY, Journ. Soc. Dyers Colourists 38. 4; C. 1922. I. 699. BALY und HEILBRON, Wchschr. f. Brauerei 38. 265; C. 1922. I. 876.) Dem aktivierten *Formaldehyd*, wie er durch die photokatalytische Einw. von Chlorophyll auf CO_2 entsteht, wird die metastabile Form $\text{H}\cdot\text{C}\cdot\text{OH}$ eines Deriv. des zweiwertigen Kohlenstoffs zugeschrieben. Er reagiert äußerst rasch mit — aus Nitraten durch Red. mit ultraviolettem Licht erhältlichen — Nitraten, im besonderen dem bekanntlich in Blättern vorhandenen KNO_3 , unter B. von *Formhydroxamsäure*. Diese Rk. vollzieht sich, bevor die Polymerisation des aktivierten CH_2O zu reduzierenden Zuckern beginnt, und die gebildete Formhydroxamsäure wirkt sogleich auf weitere Moleküle CH_2O ein. Sind von letzteren mehr als nötig vorhanden, so polymerisiert sich der Überschuß zu reduzierenden Zuckern, unter denen nur *Hexosen* nachzuweisen waren, während Pentosen vollständig fehlten. — Unzweifelhaft ist Formhydroxamsäure der erste Schritt bei der Phytosynthese von Stickstoffverb. in der Pflanze. Sie gibt bei Belichtung mit ultraviolettem Licht in Ggw. von CH_2O sofort komplexere Prodd., deren Menge und Zus. je nach der Konz. der Lsgg. und der Zeitdauer der Einw. sehr stark schwanken, da die Kondensationsrkk. mit großer Schnelligkeit vor sich gehen. Hauptsächlich folgt die Synthese hierbei zwei großen Linien: der B. von α -Aminosäuren und von N-haltigen Basen. Letztere bestehen aus verschiedenen Typen, nämlich Pyrrol, Pyridin und Imidazol, welche durch weitere Kondensation mit aktiviertem CH_2O Indol-, Chinolin-, i-Chinolin- und Xanthinderivv. geben. Je nach Umständen vereinigen sich diese Basen mit den α -Aminosäuren zu substituierten α -Aminosäuren wie *Histidin*, *Tryptophan* usw. Der Überschuß an Basen kondensiert sich zu *Alkaloiden*, während sich die substituierten α -Aminosäuren zu *Proteinen* zusammenschließen. Die Leichtigkeit, mit der alle diese Rkk. sich in den Blättern der Pflanze vollziehen, erklärt sich daraus, daß diese Verb. immer in hochreaktiven Phasen gebildet werden, ähnlich dem photosynthetisierten aktivierten CH_2O . — Bei der Photosynthese von Formhydroxamsäure aus CH_2O trat öfter *Methylamin* auf. — In verschiedenen Stadien der Synthese der N-Verb. wird Sauerstoff frei-

gemacht, was durch die eingetretene Oxydation von Formhydroxamsäure zu Ameisensäure bewiesen werden konnte. Hierzu ist bemerkenswert das V. des Enzyms Katalase in den Blättern, das wohl auch die Ursache der Red. von KNO_3 zu KNO_2 sein kann. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1078—88. Juni. [22/4.] Liverpool, Univ.)

BEHRLE.

Herm. Christoph, *Nachgärung durch wilde Hefen bei pasteurisierten Bieren*. Es wird über eine aus nachgegorenem, pasteurisiertem Flaschenbier isolierte wilde Hefe berichtet, deren Sporen sowohl wie Sproßzellen gegen hohe Temp. (65—75°) sehr widerstandsfähig waren; 80° wurde nicht mehr vertragen. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 1922. 999—1000. 18/9. 1003—4. 19/9. München.)

RAMMSTEDT.

M. Glusman und L. Kandiba, *Über die bakteriologischen Blutbefunde bei Fleckfieberkranken*. Bei 63% aller Fleckfieberkranken findet man das anaerobe PLOTZsche Stäbchen. Es ist nicht möglich, dieses Stäbchen mit anderen Methoden zu erhalten. Es ruft beim Meerschweinchen kein Fleckfieber hervor, ist für sie nicht pathogen und scheinbar auch nicht für andere Tiere (Kaninchen). Bei anderen Erkrankungen konnte es nicht beobachtet werden. Im Blute von Fleckfieberrekonvaleszenten findet man im Vers. nach BORDET-GENGOU Antistoffe gegen das PLOTZsche Stäbchen in 66—70% der Fälle. Dieselben Antikörper findet man aber auch im menschlichen Blute, das augenscheinlich keine Beziehung zum Flecktyphus hat, in 40% der Fälle. Beweise, daß es sich um den Erreger des Fleckfiebers handelt, fehlen. Die Impfung mit PLOTZschen Stäbchen ist unschädlich und scheint kaum Immunität gegen Flecktyphus zu erzeugen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 96. 337—46. 25/9. Charkow, Bakteriolog. Inst. d. Med. Gesellsch.)

BORINSKI.

L. Kandiba, *Über Kulturverfahren mit Gonokokken und deren Mutationsbildung*. Vers. mit Gonokokkenkulturen auf gewöhnlichem Agar zeigten, daß Gonokokken in der ersten Generation auch auf Nährböden ohne menschliches Eiweiß Kulturen bilden, doch zeigen die folgenden Generationen keine Beständigkeit in dieser Hinsicht. Man braucht hierbei keine speziellen Nährböden mit bestimmtem basischen Verb. anzufertigen. Laboratoriumsstämme erwerben häufig selbst die Eigenschaft, auf gewöhnlichem Agar zu wachsen, wenn sie eine Reihe von Übertragungen auf Ascitesnährböden durchgemacht haben. Zur Erlangung eines üppigen Wachstums der Gonokokken wird der Ascitesagar nicht mit Fleischw. zubereitet, sondern mit einem Aufguß von Hammelleber und Milz zu gleichen Teilen. Ein gutes Wachstum auf fl. Nährboden erzielt man nur bei Luftzutritt, und zwar bei breiter Oberfläche und dünner Schicht. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 96. 347—50. 25/9. Charkow, Bakteriolog. Inst. d. Med. Gesellsch.)

BORINSKI.

M. Rhein, *Ein p-Kresol bildendes Bacterium*. Nach der früher (C. r. soc. de biologie 84. 561; C. 1921. III. 355) beschriebenen Methode konnte Vf. in der Jauche oder in Gartenerde ein Bacterium nachweisen, das in Gehirnbouillon p-Kresol bildet und das er *Bac. cresologenes* nennt. Es ist ein Stäbchen von 2—4 μ Länge und 0,5—0,7 μ Breite, ganz mit Cilien besetzt und, wenn es noch keine Sporen hat, sehr lebhaft beweglich, leicht färbbar, unvollkommen grampositiv, anaerob. Es wächst gut auf allen Nährböden unter B. eines ekelerregenden Geruches. Indol ist nicht nachweisbar, wohl aber Skatol. p-Kresol ist in der Kultur schon nach 24 Stdn. nachweisbar, es ist Stoffwechsellprod.; Vf. hat es mit den verschiedensten Methoden identifiziert. Im menschlichen Kot, der auch p-Kresol enthält, konnte *Bac. cresologenes* nicht nachgewiesen werden. (C. r. soc. de biologie 87. 575—77. 15/7. [7/7.*] Straßburg, Hyg. Inst. der Univ.)

SCHMIDT.

J. E. Danvergne, *Der Diphtheriebacillus und die diphtherieähnlichen Bakterien*. Beschreibung der differentialdiagnostischen Eigenschaften dieser Gruppen, die sich im wesentlichen auf das anaerobe Wachstum, B. von Säure aus Zucker u. Kohlenhydraten und das hämolytische Vermögen beziehen. Als wesentlichste Vertreter

werden *Xerosebacillen*, *Paradiphtheriebacillen* u. *Pseudodiphtheriebacillen* behandelt. (Rev. d'Hyg. 44. 826—38. Sept.) BORINSKI.

H. Vallée und H. Carré, *Über die Vielheit der Erreger der Aphthenseuche*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 207; C. 1922. III. 1315.) Durch die früher geschilderte Erfahrung, daß Erkrankung bezw. Immunisierung gegen das Virus O nicht vor Infektion mit dem Virus A schützt, kann man auf eine Verschiedenheit beider schließen. Wie weit diese aber geht, ob sie bedingt ist durch 2 Arten desselben Bacteriums oder durch 2 verschiedene Bakterien, wollen Vff. noch nicht entscheiden. Auf Grund vieler übereinstimmender Merkmale neigen sie der ersteren Annahme zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1498—1500. 6/6.*) SCHMIDT.

H. Christoph, *Hemmung der Nachgärung infolge Infektion durch einen esterbildenden Schimmelpilz*. Aus einem dunklen bayrischen Vollbier wurde ein Pilz isoliert, der dem Bier einen feinen bananenartigen Geruch und Geschmack gab und die Nachgärung auf dem Lagerfaß verhinderte. Der mit L. 192 bezeichnete Pilz, ein Hyphomycet, bevorzugt helle Biere, er neigt in schwachsauren Nährsubstraten zur B. von Conidien, sowohl durch Sprossung wie durch Entstehung an kurzen Seitenästen. Bei submersem Wachstum findet Gasentw. und B. von 0,5% A. in 14 Tagen in Würze statt; in schwachsauren Substraten, wie Würze, Bier usw., kräftige Entw. von Geruch nach Bananen infolge B. von Estern. Die genaue Beschreibung des Pilzes kann im Original gelesen werden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 45. 125—27. 1/9. 133—37. 15/9. 139—44. 1/10. München, Wissenschaftl. Station f. Brauerei.) RAMMSTEDT.

3. Tierchemie.

Johann Muck, *Studien über die ungesättigten Alkohole, welche aus dem Fett der Ovarial-Dermoidcysten gewonnen werden*. In dem unverseifbaren Anteil des Dermoidfettes findet sich weder Iso- noch Oxycholesterin. Dagegen konnte eine geringe Menge eines Körpers isoliert werden, der das Br-Deriv. von der Zus. $C_{11}H_{20}OBr_4$ gibt. Bei der Oxydation der Dermoidalkohole entsteht als Hauptprod. eine einbasische Säure $C_{11}H_{18}O_4$, welche ebenso wie ihre Muttersubstanz voraussichtlich dem Cholesterin nahesteht. — Zur Darst. der Dermoidalkohole wurde das Fett mit alkoh. Kali verseift und der im Vakuum getrocknete unverseifbare Rückstand mit PAc. aufgenommen. Leicht fl. bis talgartige M. von charakteristischem Geruch. Bei längerem Stehen bei 0° krystallisieren Cholesterin und aliphatische Alkohole, die abgetrennt wurden. Die hellgelbe bis rotbraune Fl. gibt positive Cholesterinrk. Oxycholesterinrk. negativ. Durch Dest. bei vermindertem Druck konnte keine konstant sd. Fraktion erhalten werden. Mit Digitonin entsteht nur eine geringe Fällung von Digitonincholesterid. Bei der Red. mit Zn-Staub u. HJ werden keine definierten Prod. erhalten, bei Ggw. von Pd wird H_2 absorbiert. — Bromderiv., $C_{11}H_{20}OBr_4$. Die Bromierung der Dermoidalkohole erfolgt am besten in 8 Teilen A. + Ä. Man läßt solange Br eintropfen, bis die Lsg. sich braun färbt. Farblose Krystalle, ll. in Bzl., schwerer in Ä. und Essigäther, swl. in k., etwas leichter in h. A. Aus Bzl. + A. sandiges Pulver. Zers. bei 150° unter Braunfärbung, Cholestolrk. negativ. Bei langem Kochen spaltet sich alles Br ab. Mit Amylnitrit entsteht eine Fällung, ebenso wenn die ursprünglichen Dermoidalkohole bei Ggw. von Amylnitrit mit Br behandelt wurden. Mit Piperidin entsteht daraus kein definiertes Reaktionsprod. Die nicht krystallisierenden Br-Deriv. lassen sich nach den üblichen Methoden nur unvollständig entbromen. Bei der Oxydation der Dermoidalkohole mit CrO_3 in Eg. entsteht ein mit Wasserdampf flüchtiges, ungesätt. Keton, welches dem Destillat aus alk. Lsg. mit Ä. entzogen wird, ein saurer Anteil und ein neutraler Anteil nebst gesätt. höheren Fettalkoholen und -säuren, die vom Chromoxyd zurückgehalten werden. Der saure Anteil besteht größtenteils aus der

Säure $C_{19}H_{34}O_4$. Zu ihrer Darst. wurden die mit NH_3 neutralisierten Fettsäuren mit LiOH versetzt, wobei die Li-Salze der höheren Fettsäure ausfallen. Das klare Filtrat wird angesäuert, ausgeäthert und die vereinigten Ätherextrakte nochmals mit LiOH behandelt. Aus dem so von den Fettsäuren befreiten zäbfl., bräunlichen, glasklaren Prod. wurde ein amorphes Ca-Salz in ammoniakalischer Lsg. mit $CaCl_2$ abgeschieden. Die Säure ist bei Zimmertemp. zähfl., von charakteristischem Geruch und wird bei 50° ölig. D_{16} 1,048, optisch inaktiv. Unl. in W., l. in A., Ä., Chlf. und Bzl. Bildet mit NH_4 , K, Na und Li in W. ll. Salze. Pb-, Ca-, Ba- und Ag-Salze sind unl. Br und J werden nicht addiert. Cholestolrk. positiv. — Ca-Salz, $C_{18}H_{32}O_4Ca \cdot 2H_2O$, das Krystallw. verdampft bei 180° . — Ba-Salz $C_{18}H_{32}O_4Ba \cdot 2H_2O$. — Ag-Salz $C_{19}H_{34}O_4Ag$, gelblicher, amorpher Nd. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 125—42. 16/9. [8/7.] Prag, Med.-chem. Inst. d. Dtsch. Univ.) GU.

4. Tierphysiologie.

W. Biedermann, *Fermentwirkungen durch Nichtfermente*. Vf. behandelt die komplexe Natur mancher Fermente, in denen neben spezifischen organischen Stoffen oder Stoffgemischen andere (Komplemente, Kofermente, Aktivatoren) wirksam sind, im besonderen seine Feststellungen über *Speicheldiastase* (vgl. Fermentforschung 4. 258. 359. 556; C. 1921. III. 357. 359. 1172. Biochem. Ztschr. 129. 582; C. 1922. III. 525). Wie mit der Speichelalbumose lassen sich auch mit der nach NEUMEISTER (Ztschr. f. Biol. 26) hergestellten *Atmidalbumose* u. mit einfachen Aminosäuren wie *Glykokoll* bei geeignetem Salz- und O_2 -Gehalt der Lsgg. diastatische Wrkgg. erreichen. (Münch. med. Wchchr. 69. 1402—4. 29/9. Jena.) SPIEGEL.

Alexis Carrel und Albert H. Ebeling, *Hitze und die das Wachstum hindernde Wirkung des Serums*. (Vgl. Journ. Exp. Med. 35. 17; C. 1922. I. 1153.) Die hemmende Wrkg., die homologes Serum auf das Wachstum der Fibroblasten in vitro ausübt, wird durch Erhitzen des Serums auf 56° oder 70° verstärkt, dagegen vermindert durch Erhitzen auf 100° . (Journ. Exp. Med. 35. 647—56. 1/5. [5/1.] ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) SCHMIDT.

Albert H. Ebeling, *Vernarbung von Wunden*. XIII. *Der Temperaturkoeffizient*. Jungen Alligatoren wurde ein Stück Haut an der Bauchseite entfernt und die Schnelligkeit der Heilung einmal bei 23° und einmal bei 33° Zimmertemp. beobachtet. Es zeigte sich, daß die Schließung der Wunde im zweiten Fall ungefähr doppelt so schnell erfolgte. (Journ. Exp. Med. 35. 657—59. 1/5. [11/1.] ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) SCHMIDT.

Albert Fischer, *Wirkung des Antigens auf Fibroblasten in vitro*. (Vgl. Journ. Exp. Med. 34. 447; C. 1922. I. 424.) Gibt man zu einer Kultur von Fibroblasten menschliche Ascitesfl., so daß der Gehalt an fremden Proteinen 7% beträgt, so bleibt die Schnelligkeit des Wachstums unverändert. Benutzt man ein Medium, das 50% Ascitesfl. enthält, so wird die Wachstumsgeschwindigkeit einer gewöhnlichen Fibroblastenkultur stark vermindert, während eine Kultur, die auf einem Nährboden mit dem geringen Asciteszusatz gewachsen ist, keine Beeinflussung zeigt. (Journ. Exp. Med. 35. 661—66. 1/5. [4/1.] ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) SCH.

Muriel Bond, *Eine Modifikation der Grundnahrung für Rattenfütterungsversuche*. An Stelle von Caseinogen wird getrocknetes Eiereiweiß verwandt, das über Nacht mit Leitungswasser eingeweicht und durch vorsichtiges Erhitzen unter Umrühren wieder gefällt wurde. (Biochemical Journ. 16. 479—81. [21/4.] London, Medizinschule f. Frauen.) ARON.

D. Breese Jones, A. J. Finks und H. C. Waterman, *Eine Bemerkung über den gleichen Nährwert der Proteine der chinesischen und Georgia-Sambhohnen mit Bezug auf die Zusammensetzung der Aminosäuren*. Vf. wiederholen, um Mißverständnisse zu vermeiden, die in einer früheren Arbeit (WATERMAN u. JONES, Journ.

Biol. Chem. 47. 285; C 1921 III. 1330) dargelegte Feststellung, daß die Proteine der Samtbohne als einzige Eiweißquelle für n. Wachstum ausreichen, wenn man sie durch Erhitzen von den unverdaulichen Teilen befreit. (Journ. Biol. Chem. 52. 209—10. Mai. [15/3.] Washington, U. S. Dep. of Agric.) SCHMIDT.

Henry Lyster Jameson, Jack Cecil Drummond und Katherine Hope Coward, *Synthese von Vitamin A durch eine in Reinkultur gezüchtete Meeresdiatomee (Nitzschia Closterium W. Sm.)*. Reinkulturen der genannten Diatomeenart, die auf MIQUELScher Lsg. oder sterilem Meerwasser gezüchtet waren, enthielten sehr große Mengen Vitamin A. Ratten wuchsen bei einer an Vitamin A freien Kost auf Zulagen von Mengen der Diatomee, die etwa 0,08 g Trockensubstanz pro Tag (4 mg Fett) entsprachen. Wahrscheinlich beruht der hohe Gehalt mancher Seetiere (Lebertran!) an Vitamin A auf der Aufnahme solcher Organismen. Auch die Mollusken enthalten beträchtliche Mengen von Vitamin A. (Biochemical Journ. 16. 482—85. [28/4.] London, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Jack Cecil Drummond, Sylvester Solomon Zilva und Katherine Hope Coward, *Der Ursprung des Vitamins A in Fischtranen und Fischeleberölen*. (Vgl. vorst. Ref.) Verschiedene Planktonarten erwiesen sich als reich an Vitamin A; 0,1 g Trockensubstanz, täglich an Ratten verfüttert, förderte das Wachstum stark. Die untersuchten Planktonarten nähren sich vor allem von Diatomeen. Sie bilden ihrerseits die wichtigste Nahrung einer Reihe kleiner Fischarten, aber auch größerer bis herauf zu manchen Walen. Die kleinen Fische, welche von den untersuchten Planktonarten leben, lieferten ein mit Chlorophyll und anderen Pigmenten intensiv gefärbtes Fett, das sich bei Verfütterung an Ratten als reich an Vitamin A erwies. Besonders ist das der Fall bei einigen Arten (z. B. Mallotus vilosus), welche den Lebertran liefernden Schellfischen als Nahrung dienen. Auf diese Weise ist die Entstehung des Vitamins A auf die synthetischen Fähigkeiten der Meeresalgen zurückgeführt, welche die wichtigste Nahrungsquelle aller Seetiere darstellen. (Biochemical Journ. 16. 518—22. [18/5.] London, Univ. College; LISTER Inst.) ARON.

Emil Aberdalden, *Bemerkungen zu „Die Rolle der Vitamine im Zellechemismus“ von W. R. Heß*. (Vgl. W. R. HESZ, Ztschr. f. physiol. Ch. 120. 277; C. 1922. III. 931.) Wiederholung der Prioritätsansprüche und Äußerung von Zweifeln bzgl. der von HESZ vermuteten Beziehungen zwischen der durch HCN und Avitaminose herabgesetzten Gewebsatmung. Vf. vermutet, daß es sich bei der Auslösung von Krämpfen bei reisgefütterten Tauben durch HCN nur um Zufügung einer weiteren Noxe handelt, welche mit der bereits bestehenden, durch die Reismahrung bedingten Schädigung nichts zu tun hat. Auch durch Herabsetzung des O₂ und Erhöhung der CO₂ der Atmungsluft lassen sich an solchen Tieren Krämpfe auslösen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 88—92. 16/9. [28/6.] Halle a. S., Physiol. Inst. d. Univ.) GU.

R. J. Anderson und W. L. Kulp, *Eine Untersuchung über den Stoffwechsel und den Gasaustausch beim Geflügel während Vitaminmangel und Polyneuritis*. Das erste deutliche Zeichen des Vitaminmangels der jungen Hühner war Appetitverlust, der Nahrungsverbrauch wurde immer geringer, und schließlich wurde der polierte Reis gänzlich verweigert. Sobald Reis verfüttert wurde, hörte das Eierlegen ganz auf, starker Gewichtsverlust trat auf, u. nach 6 Wochen war die Polyneuritis deutlich ausgebildet. Die Wärmeb. wird langsam geringer und sinkt schließlich auf 40—50% des n. Basalstoffwechsels, und Verdauung u. Assimilation hören schließlich ganz auf; noch 8 Tage nach der letzten Nahrungsaufnahme findet man unveränderten Reis in Kropf und Magen. Der Respirationsquotient sinkt auf 0,73—0,82. — Erholen sich die Tiere von der Polyneuritis, so erreichen Stoffwechsel und Wärmeb. schnell n. Werte, aber der Appetit bleibt gering und die Gewichtszunahme erfolgt nur langsam. (Journ. Biol. Chem. 52. 69—89. Mai. [6/2.] Geneva, New York Agric. Exper. Station.) SCHMIDT.

Alwin M. Pappenheimer, *Experimentelle Rachitis bei Ratten. VI. Die anatomischen Veränderungen, welche den Heilungsvorgang der experimentellen Rachitis unter dem Einfluß von Lebertran und seinen wirksamen Derivaten begleiten.* (V. vgl. PAPPENHEIMER, McCANN und ZUCKER, Journ. Exp. Med. 35. 447; C. 1922. III. 1138.) Die Einlagerung der Ca-Salze und die Heilungsvorgänge, welche sich bei der experimentellen Rattenrachitis unter der Behandlung mit Lebertran und einer wirksamen Fraktion, über deren Darst. aber noch nichts gesagt wird, abspielen, entsprechen histologisch ganz den Heilungsvorgängen im Knochen bei der menschlichen Rachitis. (Journ. Exp. Med. 36. 335—55. 1/9. [8/5.] New York, Columbia Univ.) ARON.

E. J. Morgan, C. P. Stewart und F. G. Hopkins, *Über die anaerobe und aerobe Oxydation von Xanthin und Hypoxanthin durch Gewebe und Milch.* Bei Ggw. von Methylenblau oxydieren zahlreiche tierische Gewebe Xanthin und Hypoxanthin unter anaeroben Bedingungen zu Harnsäure. Es besteht genaue Parallelität mit dem O₂-Verbrauch dieser Gewebe, wie man ihn im BARCROFTSchen App. messen kann. Milch enthält den gleichen oder einen ähnlichen Katalysator wie die Gewebe. Sie oxydiert beide Purinbasen aerob und anaerob schnell zu Harnsäure. Auch Adenin, aber keine andere Purinbase, wird unter Red. von Methylenblau oxydiert. Adenin wird aber nicht direkt oxydiert, nur durch Adenase in Hypoxanthin verwandelt. — Setzt man zu ganz frischer Milch Hypoxanthin oder Xanthin und Methylenblau hinzu, so wird dieses sofort reduziert, und zwar bei Hypoxanthin doppelt so schnell wie bei Xanthin. Die O₂-Aufnahme erfolgt also in beiden Fällen gleich schnell; der Katalysator scheint der gleiche zu sein. Unter aeroben Bedingungen braucht Hypoxanthin doppelt so lange zur Umwandlung in Harnsäure wie Xanthin. — Tierische Gewebe (Ratte) scheinen gelegentlich keine Oxydase zu enthalten. Bei abgeänderten Versuchsbedingungen findet man sie aber doch. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 94. 109—31. 1/3. [23/6.] Cambridge, Dep. of Biochemistry.) MÜLLER.

Henry E. Armstrong, *Studien über Enzymwirkung. XXIII. Homo- und heterolytische Enzyme.* (Vgl. MORGAN, STEWART und HOPKINS, Proc. Royal Soc. London Serie B. 94. 109; vorst. Ref.) An HOPKINS' Befunden ist besonders bemerkenswert, daß Hypoxanthin und Xanthin bei gleicher molekularer Konz. hydroxyliert werden, obwohl bei dem einen die doppelte Arbeit geleistet werden muß. Vf. glaubt, daß die OH-Gruppe des W., nicht O₂, die Hauptrolle spielt. Man muß sich an die Anschauung gewöhnen, daß O₂ selbst kein oxydierendes Agens ist. Im vorliegenden Fall ist das Eigenartige, daß 2 Moleküle, nicht, wie bisher meist gefunden, 2 Gruppen eines Moleküls, die Bestandteile des W. aufnehmen. Der zweite Fall findet sich auch bei der Gärung des A. Man sollte daher homolytische und heterolytische Fermente unterscheiden. (Vgl. auch ARMSTRONG, Proc. Royal Soc. London, Serie B. 86. 561; C. 1913. II. 1845.) (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 94. 132—33. 1/9. [29/6.]) MÜLLER.

E. J. Lund, *Quantitative Untersuchungen über intracelluläre Atmung. V. Die Art der Wirkung von KCN auf Paramacium und Planaria, mit experimentellen Prüfungen von Kritik und Betrachtungen Childs und anderer.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 45. 365; C. 1922. III. 1013.) KCN setzt selbst in Mengen, die Cytolyse machen, den Stoffwechsel von Paramacium caudatum nicht herab, im Gegensatz zu Planaria und vielen anderen Zellen. Es wirkt nicht die Alkaleszenz, sondern KCN als solches. Bei Planaria ist die Hemmung des Stoffwechsels, wenn die Tiere gefüttert sind, ebensogroß wie im Hungerzustand. Die Auffassung von CHILD und seine Kritik (Vgl. CHILD u. HYMAN, Biol. Bull. 36. 183. CHILD, Biol. Bull. 39. 147) sind unrichtig. (Amer. Journ. Physiol. 57. 336—49. 1/9. [6/6.] 1921. Univ. of Minnesota.) MÜLLER.

Tomoichi Nakagawa, *Die Wirkung von Kalebassen-Curare auf die Irisbewegung*. Eine 1%ig. filtrierte Curarelg., subcutan Katzen und Hunden in Mengen von etwa 1—2 cem pro kg Körpergewicht, also in Mengen, die größer sind, als zu einer motorischen Lähmung notwendig ist, eingespritzt, ruft nach 10 Min. meist Mydriasis (Pupillenerweiterung) oder Myosis (Verengerung) hervor. Die Reizung des Oculomotorius ist unwirksam. Das Ganglion ciliare wird von so großen Dosen Curare gelähmt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 196. 123—26. 27/9. [24/7.] Berlin, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

F. Felix Werner, *Physiologische und pharmakologische Studien an der Atmung des Kaltblüters*. Mit Hilfe der photographischen Spiegelregistrierung am Frankenschen Kymographion wird gezeigt, daß beim Urethan die Kehldackelbewegungen des Frosches erhalten bleiben, aber in- und expiratorische Phasen eingestellt werden, beim Chloralhydrat umgekehrt die Kehldackelbewegungen eingestellt werden, während In- und Expirationsphasen erhalten bleiben. Bei Strophanthin wird die Atmung erst sekundär geschädigt. Die Atmung im Strychnintetanus beginnt mit einer forcierten Expiration, dann folgt Aufpumpung. Während der Dauer des Tetanus fehlt jede Atemtätigkeit. — Atropinschwefelsäureester hat auf das n. und geschädigte Atemzentrum eine erregende Wrkg. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 196. 83—91. 27/9. [5/5.] Freiburg i. Br.) ARON.

Hugo Kämmerer und Ludwig Schaetz, *Der Einfluß chemotherapeutischer Silberpräparate auf die physiologische Bactericidie des menschlichen Gesamtblutes in vitro*. Nach Reagensglasverss. mit Kollargol, Argochrom, Argoflavin, Fulmargin, Dispargen, Electrokollargol scheint es nicht möglich zu sein, die bactericide Wrkg. der untersuchten Ag-Präparate in den bisher beim Erwachsenen angewandten Mengen dem Körper nutzbar zu machen. Durch das Vollblut wird schon in vitro die bactericide Wrkg. wohl infolge Adsorption durch die corpusculären und kolloiden Blutbestandteile, besonders Eiweißkörper, ganz oder zum größten Teil aufgehoben. Eine Ausnahme ergab sich bei Einw. von Fulmargin auf Paratyphusbacillen. Durch dieses negative Ergebnis kommt zugleich zum Ausdruck, daß durch Zusatz der Ag-Präparate zum Vollblut eine Vitalitätsabschwächung der Bakterien und dadurch eine Steigerung der physiologischen Blutbactericidie in irgendwie nennenswerter Weise nicht eintritt. Die physiologische Bactericidie des Vollbluts wird durch die Ag-Präparate in den gewöhnlich therapeutisch angewandten Verdünnungen nicht beeinträchtigt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 96. 298—316. 25/9. München, 2. med. Klin.) BOBINSKI.

P. Steffan, *Morphologische Untersuchungen über die Wirkung verschiedener Heilmittel auf Trypanosomen*. Es wurde geprüft, welche morphologischen Veränderungen Trypanosomen durch Menschenserum und nachstehende Heilmittel erleiden: Trypaflavin, Atoxyl, Tartarus stibiatus, Stibenyl, Parafuchsin, Tryparosan, Flavacid, Trypasafrol, Trypanrot, „Bayer 205“. Die Unterss. ergaben, daß die meisten der geprüften Mittel eine morphologisch nachweisbare Protoplasmawrkg. ausüben. Primär protoplasmaschädigend waren Atoxyl, Tryparosan, Flavacid, Trypaflavin und Trypanrot; bei Trypasafrol (?), „Bayer 205“ und Menschenserum war die Wrkg. zweifelhaft. Bei Tartarus stibiatus und Stibenyl besteht eine einwandfrei nachweisbare spezifische Affinität des Kernes. Den Blepharoplasten bringen Parafuchsin, Tryparosan, Flavacid und Trypaflavin zum Verschwinden. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 96. 263—87. 25/9. Hamburg, Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankheiten.) BOBINSKI.

C. Levaditi und A. Navarro-Martin, *Prophylaktische und heilende Wirkung bei Syphilis durch das Acetylderivat der Oxyaminophenylarsinsäure (Natriumsalz)*. (Vgl. VF., FOUBNIER u. SCHWARZ, C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1380; C. 1922. III. 1235.) Bei Kaninchen bewirkten schon 0,3 g pro kg vom Na-Salz der Acetyloxy-

aminophenylarsinsäure („Nr. 190“), *per os* gegeben, Heilung von experimenteller Syphilis. Beim Affen wirkten im ganzen 2,5 g heilend. Die Erscheinungen u. die Spirochäten verschwinden nach 2–3 Tagen. Die tödliche Dosis *per os* ist 0,66 g pro kg (Tod nach 3 Wochen). Bei experimenteller Syphilisinfektion des Menschen verhinderten 4 g *per os*, 2 $\frac{1}{2}$ und 16 Stdn. nach der Infektion eingenommen, eine Erkrankung. — Kranke mit primärer Syphilis wurden durch 14–16 g, in täglichen Dosen von 1–2 g, anscheinend geheilt. Über die Dauer des Heilerfolges kann man noch nichts sagen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 893–95. 27/3*. Paris.) MÜLLER.

William Henry Willcox, *Eine Vorlesung über tödliche Arsenvergiftung*. Ausführliche Beschreibung des V., der klinischen Symptome, der Sektionsbefunde bei Arsenvergiftung, Verteilung und Ausscheidung des As, der chemischen Best., der Art der As-Präparate. (Brit. Medical Journal 1922. II. 118–24. 22/7. [4/4.*] London, St. Mary's Hospital.) SCHMIDT.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

H. D. Dakin, *Die Wirkung des Muskelgewebes auf Fumar-, Malein-, Glutacon- und Äpfelsäure*. Läßt man 100 g zerkleinertes steriles Muskelgewebe vom Hund oder Kaninchen auf das neutrale Na-Salz der Fumarsäure wirken, so bildet sich, im Gegensatz zu EINBECKs Beobachtung (Biochem. Ztschr. 95. 296; C. 1919. III. 618), ausschließlich l-Äpfelsäure. Maleinsäure gibt unter denselben Versuchsbedingungen keine opt.-akt. Äpfelsäure, konnte vielmehr in großer Menge regeneriert werden, 1 $\frac{1}{2}$ ig. Lug. hat deutlich antiseptische Wrkg. Glutaconsäure gibt kleine Mengen β -Oxyglutarsäure. Unterwirft man inaktive Äpfelsäure der Wrkg. des Muskelgewebes, so wird etwas Fumarsäure gebildet, der Rückstand enthält relativ mehr d-Äpfelsäure. — Darst. des *Bisphenylhydrazids der Äpfelsäure*, F. 221 bis 224° (unkorr.). (Journ. Biol. Chem. 52. 183–89. Mai. [1,3.] Scarborough-on-Hudson.) SCHMIDT.

Edmund Nirenstein, *Über das Vorkommen freier Säure im Verdauungstrakt von Oligochäten*. In der als Magen bezeichneten Erweiterung des auf den Ösophagus folgenden Darmabschnittes konnte bei Chätogaster und auch bei anderen Naididen mkr. durch Indikatoren (Congorot, Dimethylaminoazobenzol) freie Säure nachgewiesen werden. Nach Farbenvergleichen mit Tropaeolinlgg. entspricht die Säure im Chätogastermagen mindestens einer $\frac{1}{20}$ -n. Säure. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 196. 60–65. 27/9. [28/4.] Wien, Univ., Abt. f. allg. u. vergleich. Physiol.) AR.

W. Kolmer und E. Löwy, *Beiträge zur Physiologie der Zirbeldrüse*. Auch bei ganz jungen Ratten konnte mit dem Thermokauter die Zirbeldrüse zerstört werden, ohne daß eine Schädigung irgendwelcher Art zurückblieb. Die Zirbeldrüse kann also bei der Ratte nicht lebenswichtig sein. Irgendwelche Zeichen von sexueller Frühreife oder Veränderungen in der Fettentw. ließen sich nach ihrer Entfernung nicht nachweisen. Bei makroskopischer und mkr. Unters. der Zirbeldrüsen kastrierter Tiere und n. Vergleichstiere zeigten sich keine Unterschiede, die auf eine Schädigung der Zirbeldrüse durch den Wegfall der Keimdrüsenhormone schließen lassen könnten. Für einige Säugergruppen werden durch mkr. Unters. neue Nervenbündel, als Nervus conarii bezeichnet, zwischen der Zirbeldrüse und den großen Gehirnvenen (Vena magna Galeni) aufgedeckt; darauf gegründet wird die Ansicht vertreten, daß die *Liquorsekretion* in der Zirbel einen Regulationsapp. besitzt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 196. 1–14. 27/9. [21/4.] Wien, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

R. Brinkman und E. van Dam, *Die chemische Übertragbarkeit der Nervenreizwirkung*. Es gelang, die Übertragung von „Herznervenreizstoffen“ auf humoraalem Wege einwandfrei zu demonstrieren, indem das überlebende Herz eines ersten Frosches und der Magen eines zweiten Frosches hintereinandergeschaltet durch-

strömten wurden. Reizung des Vagosympathicus des ersten Frosches mit Vaguseffekt war von typischer Magenvaguskontraktion des zweiten Tieres gefolgt. Umgekehrt verursachte Reizung des Herzens mit sympathischem Effekt beim ersten Tiere eine charakteristische Hemmung der Magenbewegungen beim zweiten Tiere. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 196. 66—82. 27/9. [17/5.] Groningen, Physiol. Inst. d. Reichsuniv.)

ARON.

Alexander Lipschütz (zusammen mit Charles Wagner, Robert Tamm und Felix Bormann), *Weitere Experimentaluntersuchungen über die Hypertrophie der Sexualdrüsen*. (Vgl. LIPSCHÜTZ, Dtsch. med. Wochschr. 47. 350; C. 1921. III. 77.) Bei jungen Meerschweinchen hypertrophiert nach Exstirpation des einen Hodens oder Ovariums die zurückbleibende Drüse erheblich. Dasselbe trifft zu für zurückbleibende Reste eines Ovariums nach Entfernung des anderen, dagegen nicht für Hodenreste. Die Tubuli seminiferi degenerieren dabei nicht. — Die Hypertrophie des samenbildenden Teiles des Hodens nach einseitiger Kastration ist nicht kompensatorisch bedingt. — In dem hypertrophischen Ovarialfragment hypertrophieren die Follikel. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 94. 83—92. 1/9. [3/3.] Dorpat [Estland], Physiol. Inst. d. Univ.)

MÜLLER.

Evelyn Ashley Cooper und Hilda Walker, *Weitere Beobachtungen über die Natur der reduzierenden Substanz im menschlichen Blute*. (Vgl. Biochemical Journ. 15. 415; C. 1921. III. 1507.) Die Red. von CuCO_3 durch Glucose, wie sie MAC LEANS-Verf. benutzt, wird von Chloriden, Bromiden, Jodiden und Citraten, aber nicht von Sulfaten und Phosphaten gehemmt. Glucose und die reduzierende Substanz im menschlichen Blute werden durch Kochen mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl und $\frac{1}{10}$ -n. H_3PO_4 zum Teil zerstört, was die Best. der hydrolysierbaren reduzierenden Substanzen im Blute hindert. Glucose ist der hauptsächlich im menschlichen Blute vorkommende Zucker; reduzierende Substanzen komplexer Art sind nur gelegentlich vorhanden. Die Jodmethode zur Best. des Zuckers scheint für physiologische Arbeiten nicht geeignet. — Unter dem Einfluß körperlicher Anstrengung kann der Blutzuckergehalt beträchtlich ansteigen. Während die Darmwand Glucose in die reaktive Äthylenoxydform umwandeln kann, scheint das menschliche Blut dazu nicht imstande zu sein. Der Diabetes kann möglicherweise auf einem Fehlen dieses Zuckers in die reaktive Äthylenoxydform umwandelnden Fermentes beruhen. (Biochemical Journ. 16. 455—59. [3/4.] Birmingham, Univ.)

ARON.

John Smith Sharpe, *Der Lipoidphosphor im Blut und Leber bei Hunden mit experimenteller Rachitis*. Der Lipoid-P in Blut und Leber hat bei Hunden keine Beziehungen zur Gewichtszunahme, dem Alter, dem Fettgehalt der Nahrung und dem Gesamtfettgehalt von Blut und Leber. Bei jungen rachitischen Hunden wurde weniger Lipoid-P in Blut und Leber gefunden als bei n. Die Menge des Lipoid-P in der Leber ist im Verhältnis zu der des Blutes bei rachitischen Hunden geringer als bei nichtrachitischen. (Biochemical Journ. 16. 486—88. [1/5.] Glasgow, Physiol. Univ.-Inst.)

ARON.

F. Häffner, *Über den Mechanismus von Hämolyse und Agglutination durch Ionen*. Sowohl Elektrolyte mit wirksamem Anion wie solche mit wirksamem Kation wirken auf rote Blutkörperchen in mittleren Konz. lysierend und in höheren Konz. unter bestimmten Reaktionsbedingungen fixierend und gleichzeitig agglutinierend. Diese fixierende Wrkg. wird bei Kationen mit Zunahme der OH^- , bei Anionen mit Zunahme der H^+ -Konz. gefördert, bezw. tritt erst bei saurer Rk. auf. Die einzelnen Ionen zeigen erhebliche graduelle Unterschiede; bei den Metallsalzen tritt die lysierende Wrkg. umso mehr gegenüber der fixierenden hervor, je edler das Metall ist. — Die ohne Fixierung einhergehende Agglutinationswrkg. sehr niedriger Kationenkonz. beruht auf einer Flockung der Stromata in und um ihren (elektrophoretisch bestimmten) isoelektrischen Punkt. Die Flockung der Stromata

wird in ihrem ganzen Flockungsbereich, auch in ihrem isoelektrischen Punkte, durch NaCl und andere Neutralsalze gehemmt; deshalb flocken einzelne Kationen, wie H⁺, Hg²⁺, nur in elektrolytarmem Medium. Der Flockung der Stromata durch Ionen liegt eine Fällung der Stromasubstanz in jeder einzelnen Zelle zugrunde, die mkr. im Sichtbarwerden des Zellgerüsts, außerdem in starker Erhöhung der Zellresistenz gegenüber lytischen Agentien zum Ausdruck kommt. Die Stromatasubstanz verhält sich im natürlichen elektrolytreichen Medium wie ein hydrophiles Kolloid. Zu ihrer Flockung und damit zur Agglutination der Zellen ist daher notwendig: 1. Dehydratation der Stromasubstanz; 2. Herstellung isoelektrischer Rk.

Die Fixierung und die mit Fixierung verknüpfte Agglutination der Körperchen durch hohe Ionenkonz. und die bereits in mittlerer Ionenkonz. erfolgende Lyse ist ausschließlich von einer *Zustandsänderung des Hämoglobins* abhängig. Der Fixierung geht eine Fällung, der Lyse umgekehrt eine Hemmung bezw. Aufhebung der Hitze- und Alkoholgefällbarkeit des Hämoglobins parallel. Die Lyse kann als Folge einer durch Aufladung eintretenden Hydratationssteigerung des Hämoglobins angesehen werden. Die Aufladung des Hämoglobins beschleunigt die Denaturierung durch Hitze und A. und führt rasch bei H⁺, etwas langsamer bei OH⁻-Aufladung zu einer irreversiblen Veränderung: Auftreten von Hämatin, also Spaltung des Hämoglobinmoleküls. Das entstehende hydrophobe Prod. hat denselben Flockungsbereich wie das Hitzedenaturat. Dieses zeigt als Kation Farbe und Spektrum des braunen, als Anion diejenigen des roten Hämatins. Der Denaturierungsvorgang und damit die Hitzefällung des Hämoglobins wird durch NaCl von den niedersten Konz. an stark gefördert. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 196. 15—59. 27/9. [19/4.] München, Pharmakol. Univ.-Inst.) ARON.

Eric Ponder, *Veränderungen im Durchmesser der Erythrocyten während Hämolyse*. Durch photographische Aufnahmen der Bilder in der Blutzählkammer wurde festgestellt, daß bei Hämolyse durch *hypotonische Salzlsgg.* Schwellung erfolgt, wie sie für ein Ellipsoid mit elastischer Außenschicht und fl. Inhalt zu erwarten war, wenn der Innendruck infolge osmotischen Eintritts von Fl. steigt. — *Saponin* und *taurocholsaures Na* setzen die Oberflächenspannung herab und verändern die Gerüstsubstanz, und zwar ist das zweite bei Saponin stärker wirksam als bei den gallensauren Salzen. — Die Hämolyse durch *Amboceptor* und *Komplement* erfolgt ohne Änderung der Oberflächenspannung oder der Permeabilität. Die Gerüstsubstanz wird chemisch verändert. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 94. 102—8. 1/9. [7/6.] Edinburgh, Dep. of Physiol.) MÜLLER.

N. Waterman, *Über die Hemmung der Natrium-Oleat-Hämolyse durch das Serum bei verschiedenen Krankheiten, insbesondere bei malignen Tumoren*. Prioritätsanspruch gegenüber KAHN und POTHOFF. (Klin. Wehschr. I. 372; C. 1922. I. 839.) (Klin. Wehschr. I. 1946—47. 23/9.) BORINSKI.

Josef Igersheimer und Hans Schloßberger, *Tuberkulosestudien. VII. Über Reinfektionsversuche mit säurefesten Bakterien (nach Untersuchungen am Auge)*. (Vgl. Dtsch. med. Wehschr. 47. 526; C. 1921. III. 354.) Zur Prüfung des Zusammenhanges zwischen Passagestämmen und echten Tuberkelbacillen sollte festgestellt werden, ob bei Vorbehandlung eines Meerschweinchens mit Passagestamm und intraokularer Nachinfektion mit echten Tuberkelbacillen sowie bei umgekehrter Versuchsanordnung Immunitäterscheinungen auftreten. Verss. ergaben, daß sich Tiere, die mit Passagestämmen vorbehandelt waren, ebenso gegenüber einer Superinfektion mit Typus humanus verhielten wie Tiere, die mit Typus humanus vorbehandelt waren. (Dtsch. med. Wehschr. 48. 1001—02. 28/7. Frankfurt a M., Staatl. Inst. für experimentelle Therapie. Göttingen, Univ.-Augenklin.) BORINSKI.