

Chemisches Zentralblatt.

1925 Band, II.

Nr. 15.

14. Oktober.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

P. Petrenko-Kritschenko, D. und B. Talmud, W. Butmy-de-Katzman und A. Gandelman, *Über die chemische Aktivität. I. Über die Haloidderivate des Methans.* Das Problem, ob durch Anhäufung von Cl-Atomen in einem Mol., dessen Reaktivität beeinflußt wird, was sich z. B. in der Begünstigung der Aufnahme weiterer Cl-Atome, wie es entsprechend bei O bereits beobachtet wurde (Wissensch. u. Techn. 2. 1 [1923]), äußern könnte, wird durch die Unterss. der Vff., die sich auf Rkk. von KOH, KCN, NH₃, C₂H₅OK, Benzylamin und Piperidin mit Äthyl-, Äthyl-, Äthylidenhalogenid, Trihalogenmethan, Tetrachlor- und Tetrabromkohlenstoff erstrecken, insoweit gelöst, als sich im allgemeinen eine deutliche Periodizität der Geschwindigkeiten der genannten Rkk. ergibt, u. zwar ist von den Dihalogeniden dasjenige, das die beiden Halogenatome an demselben C-Atom enthält, durchweg weniger aktiv als dasjenige mit verteiltem Halogen, während das Trihalogenmethan den beiden Dihalogeniden bei weitem überlegen ist. Im übrigen besteht ein bemerkenswerter — ungeklärter — Unterschied im Verhalten der Brom- u. Jodderiv. einerseits u. der Chlorderiv. andererseits. Der Einfluß einer Häufung von H-Atomen erweist sich als von zu vernachlässigender Größe. (Ztschr. f. physik. Ch. 116. 313—18. Odessa, Chem. Technikum.) GOLTERMANN.

Max Trautz und Wilhelm Gerwig, *Die Geschwindigkeit der Reaktion* $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ *im Kondensat.* Im Gaszustand verläuft die Einw. von NO auf Cl₂ nach: $NO + Cl_2 \rightleftharpoons NOCl_2$ u. $NOCl_2 + NO \rightarrow 2NOCl$. Vff. zeigen nun, daß die absol. spezif. Geschwindigkeit der pseudotrimolekularen NOCl-B. u. die der bimolekularen NOCl₂-Umsetzung mit NO durch Verlegung der Rk. aus dem Gasraum in das Reaktionsprod. NOCl als Lösungsm. nicht merklich verändert wird. — Geht die Gasrk. in fl. Cl₂ bzw. NOCl vor sich, so ist es vor allen Dingen nötig, die Konz. des „NO als solches“ in der Lsg. zu bestimmen. Dazu müssen die DD. von fl. Cl₂ u. NOCl, die Dampfdruckkurven der drei Bestandteile u. die Löslichkeit von NO in einigen dem NOCl bzw. Cl₂ analogen indifferenten Lösungsmm. bekannt sein. Vff. messen die Löslichkeit von NO in NOCl, in Pentan u. in Toluol bei einigen Temp. in der Umgebung der späteren Versuchstemp. von -58°. Die ermittelten Verteilungswerte geben das dimensionslose Verhältnis Konz. in Gas: Konz. in der Fl. Da es sich durchweg um verd. Lsgg. handelt, so wäre die Konstanz dieser Größen, ihre Unabhängigkeit von den Gasdrucken zu erwarten. Sie ist auch bei NO-Pentan ausreichend gewahrt, nicht aber bei NO-NOCl, wo die Löslichkeit von NO ohnehin erhöht erscheint. Das beigegebene Zahlenmaterial veranschaulicht, wie schnell sich NO in NOCl auflöst, trotz großer NOCl-Menge u. kleiner Oberfläche, welche durch die näher beschriebene Versuchsanordnung gegeben ist. — Das während der Rk. Cl₂-NO aufgenommene Schmelzdiagramm zeigt, daß bei raschem Einleiten von NO in überschüssiges fl. Cl₂, bei möglichst tiefer Temp., ein (verdecktes?) Maximum der Liquiduskurve etwa bei „NOCl₂“ angedeutet ist. Nach langem Warten aber bleibt es aus, u. man erhält zwischen NOCl u. Eutektikum die Guey-Bubnoffsche, die n. Cl₂-NOCl-Schmelzkurve. NOCl₂ ist daher als ein nicht dauernd beständiges Zwischenprod. anzusprechen.

Weiter messen Vff. in einer näher beschriebenen App. die Aufnahme-
VII. 2.

geschwindigkeit von NO durch fl. Cl_2 bei -58° . Die bei vereinfachter Berechnung auf $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow$ u. besser noch auf $\text{NO} + \text{NOCl}_2 \rightarrow$ passende Konstante wird ermittelt, sie kann im ersten Fall nur im Reaktionsbeginn u. nur wenig, im zweiten Fall garnicht merklich durch Beteiligung der Gask. am gemessenen Vorgang beeinflußt sein. Ein großes Zahlenmaterial wird gebracht. Der Absolutbetrag der in Lsg. gemessenen Geschwindigkeitskonstanten hängt von der Überschreitung der Gültigkeitsgrenzen des osmot. Gesetzes nicht viel ab, er ist prakt. gleich dem der entsprechenden Gask. u. widerspricht deshalb der van't Hoff'schen Zerlegung. — Falls sich die Gleichheit der Geschwindigkeitskonstanten prakt. quantitativ ablaufender Rkk. im Gasraum u. im Kondensat des Reaktionsprod. als Lösungsm. als allgemeinerer Grenzfall herausstellen sollte, wäre damit ein neuer Ausgangspunkt für die theoret. Förderung der Lehre von der Reaktionsgeschwindigkeit in Lsgg. gegeben. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 1—41. Heidelberg, Univ.)
ULMANN.

Ch. Moureu, Ch. Dufraisse und P. Lotte, Autoxydation und antioxygene Wirkung. XVI. Die katalytische Eigenschaft hat ihren Sitz im oxydablen Teil des Katalysatormoleküls. (XV. vgl. MOUREU, DUFRAISSE u. BADOCHÉ, Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1591; C. 1925. I. 1272.) Während bei Phenolen die Oxydabilität durch Verätherung vermindert oder beseitigt wird, ist dies bei Mercaptanen nicht der Fall, denn Sulfide sind noch weiter oxydierbar. Vf. haben daher Sulfide u. Sulfone in ihrer Eigenschaft als Katalysatoren bei der Autoxydation mit einander verglichen. Zur Unters. dienen: Methyl-, Äthyl- u. Phenylsulfid u. die entsprechenden Sulfone, Acetondiäthylmercaptol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$, Sulfonal, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$, Trional, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, ferner Diphenylsulfoxyd als Katalysatoren; Önanthol, Acrolein, Benzaldehyd, Furfurol, Styrol, Terpentinöl als autoxydable Substanzen. Als Beispiel ist Furfurol gewählt (Diagramme im Original), von den S-Verbb. wurde 1% zugesetzt. Während reines Furfurol den gesamten zur Verfügung stehenden O in ca. 20 Tagen absorbiert hat, verzögert das Mercaptol die Absorption sehr erheblich, u. die Sulfide verhindern sie so gut wie völlig. Dagegen sind die Sulfone u. Disulfone sowie das Sulfoxyd gänzlich unwirksam. Ähnliche Resultate lieferten die anderen autoxydablen Substanzen. Besondere Eigentümlichkeiten bietet der Fall des Acroleins. Methyl- u. Äthylsulfid wirken, wie früher gezeigt, als positive Katalysatoren, das obige Mercaptol als ziemlich stärker negativer Katalysator (keine nennenswerte Oxydation in 4 Tagen), Dimethyl- u. Diäthylsulfon wirken sehr schwach verzögernd, Sulfonal u. Trional sind unwirksam. Hier liegt ein Beispiel zweier entgegengesetzter Katalysen (prooxygen u. antioxygen) vor, bei dem die Wrkkg. durch den Übergang von S in SO_2 gerade aufgehoben werden. Die durch die Oxydation des S hervorgerufene Wrkkg. hängt nicht von der Art der ursprünglichen Katalyse ab. — Aus den Verss. folgt, daß die katalyt. Eigenschaft (positiv oder negativ) der S-Verbb. ihren Sitz im S-Atom hat u. in der Oxydabilität desselben besteht. Damit ist für einen bestimmten Fall ein kausaler Zusammenhang zwischen diesen beiden Faktoren festgestellt worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 993—98.)
LINDENBAUM.

Aristid v. Grosse, Zusammenhänge zwischen Wasserstoff- und Alkylverbindungen der Nichtmetalle. Nach HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 612; C. 1925. I. 1837) liegen die absol. Kpp. der Halogenalkyle, $\text{C}_n\text{H}_{n+1}\text{X}$, als Funktion der Anzahl der C-Atome in ein Koordinatensystem eingetragen auf einer Geraden. Vf. zeigt nunmehr, daß auch die Wasserstoff- u. Alkylverbb. der VI. Gruppe des period. Systems (O, S, Se, Te) dieser Regel folgen. Die absol. Kpp. der Verbb. vom Typus H_2X liegen bei $n = -1$. Ferner ist das Mol.-Vol. einer nicht assoziierten Wasserstoffverb. $\text{E}^{(\infty)}\text{H}_x$ gleich dem Mol.-Vol. des nullten Gliedes der Reihe der Elementalkyle $\text{E}^{(\infty)}(\text{C}_n\text{H}_{n+1})_x$ unters. an der VI. u. VII. Gruppen des period. Systems (Cl,

Br, J u. O, S, Se, Te). Die Werte für $n = 0$ sind die Volumina der Elementwasserstoffe in guter Übereinstimmung mit den tatsächlichen Werten. Aus dieser Regel läßt sich berechnen: Mol.-Vol. des Sauerstoffwasserstoffes (monomolekulares W.) bei seinem Kp. zu ca. 25,0 ccm (Mol.-Vol. des W. bei 373° abs. = 18,8 ccm), monomolekularer, NH₃ zu ca. 34,0 (Mol.-Volumen von NH₃ bei 239° absol. 25,4 ccm). Die berechneten Dichten sind dementsprechend (OH₂)₁ = 0,72 g/ccm u. (NH₃)₁ = 0,50 g/ccm. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1342—45.) TAUBE.

A. L. Kimball, jr. und D. E. Lovell, *Die Änderung des Youngschen Moduls mit der Temperatur aus Schwingungsmessungen*. Vff. messen die Temperaturabhängigkeit des Youngschen Moduls von 3,5% Nickelstahl u. 0,15% weichem Kohlenstoffstahl. In beiden Fällen ist der Temperaturkoeffizient derselbe. Zwischen 20 u. 500° nimmt der Youngsche Modul um 16% ab. Vff. schließen, daß dieser Modul eine Atomeigenschaft u. ist von Änderungen der Krystallgröße nicht beinflußt wird. (Physical Review [2] 26. 121—24. Schenectady, General Electr. Co.) BECK.

E. Schmid, *Über Reißverfestigung und Reißerholung von Zinkkrystallen*. Bei —185° ausgeführte Zerreiverss. an Zn-Krystallen, die unmittelbar vorher bei Zimmertemp. verschieden weit gedehnt worden waren, ergeben einen erheblichen Anstieg der Zerreifestigkeit mit zunehmender Weite der Dehnung. Wird der gedehnte Krystall vor dem Zerreivers. kurze Zeit erhöhter Temp. ausgesetzt, so verschwindet unter Erhaltung der Gitterlage ein beträchtlicher Teil der Festigkeitserhöhung. (Ztschr. f. Physik. 32. 918—21. Dablem, Kaiser Wilhelm-Inst. für Faserstoffchemie.) KRÜGER.

W. Isbekow, *Zersetzungsspannung der Lösungen von Metallbromiden in geschmolzenem Aluminiumbromid*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 143. 80; C. 1925. I. 1934.) Die Messungen werden nach der üblichen Methode durchgeführt u. ergeben eine Spannungsreihe: Al, Zn, Cd, Ag, Hg, Sb, Bi, die analog der Reihe der Bildungswärmen der untersuchten Verbb. verläuft, jedoch von der bekannten Spannungsreihe für wss. Lsgg. abweicht. Es wird also das — im Original vorangestellte — Postulat der Abhängigkeit der Lösungstension eines Elementes von der Natur des Lösungsm. bestätigt. (Ztschr. f. physik. Ch. 116. 304—12. Kiew, Polytechnikum.) GOLTERMANN.

W. P. Jorissen und C. van den Pol, *Induzierte Oxydation*. Vff. können die Beobachtung von MITTRA u. DHAR (S. 317), daß Na₂SO₃ die Oxydation von Na₂C₂O₄ u. NaNO₂ durch Luft induziert, nicht bestätigen. Es wird an Gemischen von Na-Arsenit, NaHCO₃, Na₂CO₃ u. Na₂SO₃ gezeigt, daß die Aktivierung des O₂ an eine bestimmte Alkalität gebunden ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 805—9. Leiden, Univ. u. Alphen a. d. Rijn, Labor. der Chr. II. B. S.) KRÜGER.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

A. Smits und A. Karssen, *Vorläufige Mitteilung über einen Zerfall des Bleiatoms*. Im Anschluß an eine Mitteilung von SMITS (Nature 114. 609; C. 1924. II. 2631) veröffentlichen Vff. unter Vorbehalt ihre bisherigen Ergebnisse bei Verss. zur Umwandlung des Pb. Es wurde analog der von MIETHE verwendeten Jaenicke-Quecksilberlampe eine sehr handliche Bleilampe konstruiert, die viele Stdn. hintereinander ruhig brennt. Das verwendete reinste Pb von KAHLBAUM kam im wärmsten Teil der Lampe nur in Kontakt mit reinem ausgeglühtem Quarz u. im kälteren Teile mit einem hochausgeglühten Stahl- u. einem Kohlenstift. Wenn die hochevakuierte Quarzbleilampe bei 100—120 V Klemmenspannung u. 10 Amp. 10 Stdn. brannte, so blieb das Pb-Spektrum vollständig ungeändert. Wurde aber die Bleilampe mit 30—35 Amp. bei 80 V belastet, so waren nach 10 Stdn. Brenndauer sowohl im sichtbaren als im ultravioletten Teil die stärksten Hg-Linien wie auch die charakterist. Tl-Linien sehr deutlich zu konstatieren, was auf einen Zerfall

des Pb-Atoms in *Hg* u. *Tl* hindeutet. (Naturwissenschaften. 13. 699. Amsterdam, Lab. f. anorgan. u. allg. Chemie.) BEHRLE.

F. C. Blake, *Präzisionsröntgenstrahlungsmessungen mittels der Pulvermethode*. Mittels einer Kamera, deren Radius 16,65 cm beträgt, werden an Aufnahmen von Al u. Fe bei Mo-Strahlung die Fehlerquellen besprochen, welche durch das Schrumpfen der Filme, Stäbchenbreite u. Eindringungstiefe der Strahlung in das aufzunehmende Präparat entstehen. Die Gitterkonstante des Fe wurde unter Korrektur dieser Fehler zu $d_{100} = 2,8603 + 0,0002 \text{ \AA}$ bestimmt. (Physical Review [2] 26. 60—70. Ohio, State Univ.) BECKER.

R. A. Patterson, *Die Krystalstruktur von Titan und Chrom*. Präzisionsmessungen an sehr reinem Cr u. Ti nach der Pulvermethode ergaben: Cr ist kub. raumzentriert, $a = 2,872 \text{ \AA}$. Ti ist hexagonal dichtest gepackt, $a = 2,951 \text{ \AA}$, $c/a = 1,590$. Eine Wärmebehandlung mit nachfolgendem Abschrecken ist bei Ti ohne Einfluß auf die Struktur. Die berechneten DD. sind für Cr 7,23 u. für Ti 4,49. (Physical Review [2] 26. 56—59. Rensselaer, Polytechnie Inst.) BECKER.

R. A. Millikan, *Die Natur des Nachweises für die Teilbarkeit des Elektrons*. Vf. bespricht die letzten Arbeiten über die Messung des Elementarquantums u. erörtert die dabei auftretenden Fehlerquellen. (Physical Review [2] 26. 99—104. California, Inst. of Technology.) BECKER.

T. R. Hogness und E. G. Lunn, *Die Ionisation von Wasserstoff durch Elektronenstoß, gemessen durch die Kanalstrahlenanalyse*. Mittels einer früher beschriebenen (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 398; C. 1924. II. 2822) Versuchsanordnung werden in H_2 positive Ionen durch Elektronenstoß erzeugt, durch ein elektr. Feld beschleunigt u. zu einem Faradayschen Halbzylinder durch ein magnet. Feld abgelenkt. Dadurch wird die relative Anzahl der Ionen H^+ , H_2^+ u. H_3^+ als Funktion des Gasdruckes ($0,1 \cdot 10^{-4}$ mm bis $0,6 \cdot 10^{-3}$ mm) u. als Funktion der Stoßenergie (bis 60 Volt) bestimmt. Bei tiefen Drucken werden nur H_3^+ -Ionen gebildet. Mit zunehmendem Druck treten H^+ - u. H_2^+ -Ionen auf. Doch werden erstere maximal nur bis 4% der Gesamtmenge an Ionen gebildet, während H_3^+ -Ionen bis zu 60% anwesend sein können. Es scheint also der primäre Prozeß der Ionisation in H_2 so zu verlaufen, daß zuerst das Mol. ionisiert wird, ohne daß eine Dissoziation eintritt. Bei dem Ionisationspotential von 16 V werden H_2^+ -Ionen gebildet. Gleichzeitig treten einige H_3^+ -Ionen auf. Wahrscheinlich werden einige H_2^+ -Ionen durch Stöße dissoziiert u. das neu gebildete H^+ -Ion vereinigt sich mit einem H_2 -Mol. zu H_3^+ . In H_2 -He-Gemischen ist der Anteil an H^+ -Ionen größer als an H_2^+ -Ionen. H_3^+ -Ionen treten nicht auf. Wahrscheinlich werden die H_2^+ -Ionen durch Zusammenstöße mit He-Atomen leicht dissoziiert. Ferner wurden HeH^+ -Ionen u. HeH_2^+ -Ionen nachgewiesen. (Physical Review [2] 26. 44—55. Univ. of California.) BECKER.

J. Stuart Foster, *Beobachtete Starkeffektaufnahmen in Helium*. Vf. zeigt an Photographien die Aufspaltung der Linien des Parheliums 4922 u. des Orthoheliums 3965 in einem elektr. Feld von 45 u. 50 Kilovolt/cm. (Nature 116. 135. Montreal [Canada], Univ.) BECKER.

Robert S. Mulliken, *Der Isotopeneffekt im Bandenspektrum*. III. *Das durch aktiven Stickstoff angeregte Spektrum des Kupferjodids*. (II. vgl. S. 7.) Sorgfältig gereinigter N_2 wird nach der von STRUTT (Proc. Royal Soc. London, Serie A 85. 219; C. 1911. II. 346) angegebenen Methode durch elektr. Entladung aktiviert u. der aktive Stickstoff mit einer Geschwindigkeit von 20—60 l pro Stde. abgesaugt. Hinter dem Entladungsrohr wurde der aktive Stickstoff mit Dämpfen von CuF_2 , $CuCl$, $CuCl_2$, $CuBr_2$ u. CuJ vermischt, wodurch diese zum Leuchten angeregt wurden. Es wurden die Bandenspektren von CuF , $CuCl$, $CuBr$ u. CuJ vermessen. Wahrscheinlich regt der aktive Stickstoff durch Stöße zweiter Art die Kupferhalogenide

zu den verschiedenen Elektronenzuständen an. Eine Anzahl dieser Stöße scheint auch eine Dissoziation der Moll. zu bewirken, da eine Anzahl von Cu u. J-Linien beobachtet wurden. Analoge Ergebnisse wurden auch bei PbJ_2 , HgJ_2 u. $HgBr_2$ erzielt. Das Bandenspektrum des CuJ ist ausführlich beschrieben u. der Isotopeneffekt u. die Intensitätsverteilung der Banden diskutiert. Im Anschluß daran wird das Zustandekommen von Bandenspektren durch die B. polarer Moll. erörtert. (Physical Review [2] '26. 1—32. HARVARD Univ.) BECKER.

J. Plotnikow, *Bemerkung zu der Arbeit von S. L. Langedyk: I. Die Absorptionsspektren einiger Ketone.* (Vgl. BÖESEKEN, COHEN u. LANGEDYK. Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 173; C. 1925. I. 2057.) Vf. weist darauf hin, daß die von LANGEDYK gefundene Abweichung vom photochem. Absorptionsgesetz auf Nichtbeachtung der therm. Absorption beruht; die bisherigen Methoden zur Berechnung der Lichtverteilung zwischen mehreren absorbierenden Komponenten sind willkürlich. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 798—99. Zagreb, Techn. Hochschule.) KRÜGER.

J. Plotnikow, *Über die periodischen Erscheinungen in der Photochemie.* (Vgl. Bull. Acad. St. Pétersbourg. [6.] 1917. 819; C. 1925. I. 2535.) Die beobachteten Fälle von Periodizität bei photochem. Rkk. werden zusammengestellt u. die Möglichkeiten zur Deutung der Erscheinung diskutiert. (Ztschr. f. Physik. 32. 942—47. Zagreb, Techn. Hochschule.) KRÜGER.

A. Predwoditelew, *Zur Theorie des Abklingens der Fluorescenz.* Es wird eine Methode zur Berechnung der mittleren Energie eines Resonators auf nicht-quantentheoret. Grundlage angegeben u. eine Beziehung zwischen der Fluoreszenzausbeute α , der spez. Wärme bei konstantem Vol. u. der Dissoziationsarbeit der fluoreszierenden Molekeln abgeleitet, die die bei Fluorescein, Rhodamin B u. Eosin in verschiedenen Lösungsm. gefundene Abhängigkeit von α von der Konz. befriedigend wiedergibt. (Ztschr. f. Physik. 32. 861—71. Moskau.) KRÜGER.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

André Strohl und Félix Portes, *Über sogenannte unpolarisierbare Elektroden.* Es wird gezeigt, daß die Elektroden aus Cu-CuSO₄-Cu, Ni-Ni(NO₃)₂-Ni, Zn-ZnSO₄-Zn, Ag-AgNO₃-Ag, Pt-PtCl₄-Pt, Au-AuCl₃-Au im Grunde genommen keine unpolarisierbaren Elektroden sind, sondern bei bestimmter Versuchsanordnung Polarisationsphänomene aufweisen. (C. r. soc. de biologie. 93. 310—12. Paris.) OPP.

W. Mestrezat und Y. Garreau, *Experimenteller Beitrag zur Untersuchung des Durchganges von Elektrolyten. Diffusionsgeschwindigkeit durch ein Septum und Ionenwahl.* (Vgl. MESTREZAT u. JANET, Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 829; C. 1925. I. 1213 u. S. 897.) Im Anschluß an die Ergebnisse von MESTREZAT, GIRARD, MORAX (C. r. soc. de biologie 87. 637; C. 1922. III. 1055) wurden 0,25-n. Lsgg. von NaJ, NaNO₃, MgSO₄, Na₂HPO₄, K₄Fe(CN)₆ gegen dest. W. u. gegen NaCl-Lsgg. (0,01—0, 05—0, 10—0, 25-n.) dialysiert. Als Diaphragmen gelangten entkalkte Schafshäute, mit Cu₂S beladene Schweinsblasen, wenig durchlässige Kollodiumsäckchen zur Anwendung. Es wurde folgendes beobachtet: Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit der Anionen J⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻, Fe(CN)₆⁴⁻, wenn das äußere Milieu NaCl enthält. Für eine gegebene NaCl-Konz. gehen die Diffusionsgeschwindigkeiten durch ein Maximum. Die Zunahme variiert von einer Membran zur anderen u. für ein u. dieselbe Membran, mit der Diffusionsrichtung u. der physikal. Beschaffenheit des Septums. Die NaCl-Konz., für die die Diffusionsgeschwindigkeiten des Ions sich am größten erweisen, sind der Wertigkeit des betreffenden Anions umgekehrt proportional. Die optimale Konz. war 0,14-n. für einwertige Ionen, 0,08-n. für zweiwertige Anionen, 0,05-n. für dreiwertige Ionen u. nur 0,01-n. für Fe(CN)₆⁴⁻. Die Ionenwertigkeiten machen sich ebenfalls bemerkbar, wenn die maximalen Diffusionsgeschwindigkeiten nach Maßgabe wie die Wertigkeiten ver-

des Pb-Atoms in *Hg* u. *Tl* hindeutet. (Naturwissenschaften. 13. 699. Amsterdam, Lab. f. anorgan. u. allg. Chemie.) BEHRE.

F. C. Blake, *Präzisionsröntgenstrahlungsmessungen mittels der Pulvermethode*. Mittels einer Kamera, deren Radius 16,65 cm beträgt, werden an Aufnahmen von Al u. Fe bei Mo-Strahlung die Fehlerquellen besprochen, welche durch das Schrumpfen der Filme, Stäbchenbreite u. Eindringungstiefe der Strahlung in das aufzunehmende Präparat entstehen. Die Gitterkonstante des Fe wurde unter Korrektur dieser Fehler zu $d_{100} = 2,8603 + 0,0002 \text{ \AA}$ bestimmt. (Physical Review [2] 26. 60—70. Ohio, State Univ.) BECKER.

R. A. Patterson, *Die Krystalstruktur von Titan und Chrom*. Präzisionsmessungen an sehr reinem Cr u. Ti nach der Pulvermethode ergaben: Cr ist kub. raumzentriert, $a = 2,872 \text{ \AA}$. Ti ist hexagonal dichtest gepackt, $a = 2,951 \text{ \AA}$, $c/a = 1,590$. Eine Wärmebehandlung mit nachfolgendem Abschrecken ist bei Ti ohne Einfluß auf die Struktur. Die berechneten DD. sind für Cr 7,23 u. für Ti 4,49. (Physical Review [2] 26. 56—59. Rensselaer, Polytechnic Inst.) BECKER.

R. A. Millikan, *Die Natur des Nachweises für die Teilbarkeit des Elektrons*. Vf. bespricht die letzten Arbeiten über die Messung des Elementarquantums u. erörtert die dabei auftretenden Fehlerquellen. (Physical Review [2] 26. 99—104. California, Inst. of Technology.) BECKER.

T. R. Hogness und E. G. Lunn, *Die Ionisation von Wasserstoff durch Elektronenstoß, gemessen durch die Kanalstrahlenanalyse*. Mittels einer früher beschriebenen (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 398; C. 1924. II. 2822) Versuchsanordnung werden in H_2 positive Ionen durch Elektronenstoß erzeugt, durch ein elektr. Feld beschleunigt u. zu einem Faradayschen Halbzyylinder durch ein magnet. Feld abgelenkt. Dadurch wird die relative Anzahl der Ionen H^+ , H_2^+ u. H_3^+ als Funktion des Gasdruckes ($0,1 \cdot 10^{-4}$ mm bis $0,6 \cdot 10^{-2}$ mm) u. als Funktion der Stoßenergie (bis 60 Volt) bestimmt. Bei tiefen Drucken werden nur H_3^+ -Ionen gebildet. Mit zunehmendem Druck treten H^+ - u. H_2^+ -Ionen auf. Doch werden erstere maximal nur bis 4% der Gesamtmenge an Ionen gebildet, während H_2^+ -Ionen bis zu 60% anwesend sein können. Es scheint also der primäre Prozeß der Ionisation in H_2 so zu verlaufen, daß zuerst das Mol. ionisiert wird, ohne daß eine Dissoziation eintritt. Bei dem Ionisationspotential von 16 V werden H_2^+ -Ionen gebildet. Gleichzeitig treten einige H_3^+ -Ionen auf. Wahrscheinlich werden einige H_3^+ -Ionen durch Stöße dissoziiert u. das neu gebildete H^+ -Ion vereinigt sich mit einem H_2 -Mol. zu H_3^+ . In H_2 -He-Gemischen ist der Anteil an H^+ -Ionen größer als an H_2^+ -Ionen. H_3^+ -Ionen treten nicht auf. Wahrscheinlich werden die H_2^+ -Ionen durch Zusammenstöße mit He-Atomen leicht dissoziiert. Ferner wurden HeH^+ -Ionen u. HeH_2^+ -Ionen nachgewiesen. (Physical Review [2] 26. 44—55. Univ. of California.) BECKER.

J. Stuart Foster, *Beobachtete Starkeffektaufnahmen in Helium*. Vf. zeigt an Photographien die Aufspaltung der Linien des Parheliums 4922 u. des Orthoheliums 3965 in einem elektr. Feld von 45 u. 50 Kilovolt/cm. (Nature 116. 135. Montreal [Canada], Univ.) BECKER.

Robert S. Mulliken, *Der Isotopeneffekt im Bandenspektrum*. III. Das durch aktiven Stickstoff angeregte Spektrum des Kupferjodids. (II. vgl. S. 7.) Sorgfältig gereinigter N_2 wird nach der von STUBBT (Proc. Royal Soc. London, Serie A 85. 219; C. 1911. II. 346) angegebenen Methode durch elektr. Entladung aktiviert u. der aktive Stickstoff mit einer Geschwindigkeit von 20—60 l pro Stde. abgesaugt. Hinter dem Entladungsrohr wurde der aktive Stickstoff mit Dämpfen von CuF_2 , $CuCl$, $CuCl_2$, $CuBr_2$ u. CuJ vermischt, wodurch diese zum Leuchten angeregt wurden. Es wurden die Bandenspektren von CuF , $CuCl$, $CuBr$ u. CuJ vermessen. Wahrscheinlich regt der aktive Stickstoff durch Stöße zweiter Art die Kupferhalogenide

zu den verschiedenen Elektronenzuständen an. Eine Anzahl dieser Stöße scheint auch eine Dissoziation der Moll. zu bewirken, da eine Anzahl von Cu u. J-Linien beobachtet wurden. Analoge Ergebnisse wurden auch bei PbJ_2 , HgJ_2 , u. $HgBr_2$ erzielt. Das Bandenspektrum des CuJ ist ausführlich beschrieben u. der Isotopeneffekt u. die Intensitätsverteilung der Banden diskutiert. Im Anschluß daran wird das Zustandekommen von Bandenspektren durch die B. polarer Moll. erörtert. (Physical Review [2] 26. 1—32. HARVARD UNIV.) BECKER.

J. Plotnikow, *Bemerkung zu der Arbeit von S. L. Langedyk: I. Die Absorptionsspektren einiger Ketone.* (Vgl. BÖESEKEN, COHEN u. LANGEDYK. Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 173; C. 1925. I. 2057.) Vf. weist darauf hin, daß die von LANGE-DYK gefundene Abweichung vom photochem. Absorptionsgesetz auf Nichtbeachtung der therm. Absorption beruht; die bisherigen Methoden zur Berechnung der Lichtverteilung zwischen mehreren absorbierenden Komponenten sind willkürlich. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 798—99. Zagreb, Techn. Hochschule.) KRÜGER.

J. Plotnikow, *Über die periodischen Erscheinungen in der Photochemie.* (Vgl. Bull. Acad. St. Pétersbourg. [6.] 1917. 819; C. 1925. I. 2535.) Die beobachteten Fälle von Periodizität bei photochem. Rkk. werden zusammengestellt u. die Möglichkeiten zur Deutung der Erscheinung diskutiert. (Ztschr. f. Physik. 32. 942—47. Zagreb, Techn. Hochschule.) KRÜGER.

A. Predwoditelew, *Zur Theorie des Abklingens der Fluorescenz.* Es wird eine Methode zur Berechnung der mittleren Energie eines Resonators auf nicht-quantentheoret. Grundlage angegeben u. eine Beziehung zwischen der Fluoreszenzausbeute α , der spez. Wärme bei konstantem Vol. u. der Dissoziationsarbeit der fluoreszierenden Molekeln abgeleitet, die die bei Fluorescein, Rhodamin B u. Eosin in verschiedenen Lösungsm. gefundene Abhängigkeit von α von der Konz. befriedigend wiedergibt. (Ztschr. f. Physik. 32. 861—71. Moskau.) KRÜGER.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

André Strohl und Félix Portes, *Über sogenannte unpolarisierbare Elektroden.* Es wird gezeigt, daß die Elektroden aus Cu-CuSO₄-Cu, Ni-Ni(NO₃)₂-Ni, Zn-ZnSO₄-Zn, Ag-AgNO₃-Ag, Pt-PtCl₄-Pt, Au-AuCl₃-Au im Grunde genommen keine unpolarisierbaren Elektroden sind, sondern bei bestimmter Versuchsanordnung Polarisationsphänomene aufweisen. (C. r. soc. de biologie. 93. 310—12. Paris.) OPP.

W. Mestrezat und Y. Garreau, *Experimenteller Beitrag zur Untersuchung des Durchganges von Elektrolyten. Diffusionsgeschwindigkeit durch ein Septum und Ionenauswahl.* (Vgl. MESTREZAT u. JANET, Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 829; C. 1925. I. 1213 u. S. 897.) Im Anschluß an die Ergebnisse von MESTREZAT, GIRARD, MORAX (C. r. soc. de biologie. 87. 637; C. 1922. III. 1055) wurden 0,25-n. Lsgg. von NaJ, NaNO₃, MgSO₄, Na₂HPO₄, K₄Fe(CN)₆ gegen dest. W. u. gegen NaCl-Lsgg. (0,01—0,05—0,10—0,25-n.) dialysiert. Als Diaphragmen gelangten entkalkte Schafshäute, mit Cu₂S beladene Schweinsblasen, wenig durchlässige Kollodiumsäckchen zur Anwendung. Es wurde folgendes beobachtet: Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit der Anionen J⁻, NO₃⁻, SO₄⁻², HPO₄⁻², PO₄⁻³, Fe(CN)₆⁻⁴, wenn das äußere Milieu NaCl enthält. Für eine gegebene NaCl-Konz. gehen die Diffusionsgeschwindigkeiten durch ein Maximum. Die Zunahme variiert von einer Membran zur anderen u. für ein u. dieselbe Membran, mit der Diffusionsrichtung u. der physikal. Beschaffenheit des Septums. Die NaCl-Konz., für die die Diffusionsgeschwindigkeiten des Ions sich am größten erweisen, sind der Wertigkeit des betreffenden Anions umgekehrt proportional. Die optimale Konz. war 0,14-n. für einwertige Ionen, 0,08-n. für zweiwertige Anionen, 0,05-n. für dreiwertige Ionen u. nur 0,01-n. für Fe(CN)₆⁻⁴. Die Ionenwertigkeiten machen sich ebenfalls bemerkbar, wenn die maximalen Diffusionsgeschwindigkeiten nach Maßgabe wie die Wertigkeiten ver-

gleichbare chem. Affinitäten darstellen, betrachtet werden. KJ' , NO_3' , SO_4'' , die sich alle auf starke Säuren beziehen, zeigen in 2 Stdn. im äußern Milieu 0,043-n. u. 0,023n. Anionenkonz., die umgekehrt proportional den Ionenladungen sind. Trägt man die Konz. des diffundierten Anions als Ordinaten, den zunehmenden Gehalt an NaCl der im äußeren Milieu benutzten Lsgg. als Abszissen auf, so zeigen die erhaltenen Kurven das oben erwähnte Maximum u. den Einfluß von lediglich Spuren von NaCl. Die Existenz dieses Maximums rührt weder her von der Verarmung an Anionen (Cl') des äußeren Milieus noch von der absol. bzw. relativen Menge der nach dem inneren Milieu diffundierten Ionen (Cl'). Die einzige in Betracht kommende Variable ist die absol. NaCl-Konz. auf der äußeren Fläche des Septums, welche Konz. eine Änderung der Polarisation herbeizuführen vermag. Diese Auffassung gilt insbesondere für das Innere eines Gewebes, dessen zellulare Konst. die beobachteten Diffusionsvorgänge vervielfacht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1069—71.)

K. WOLF.

Hugo Puiggari, *Der elektrische Transport in einem Hydrosol von Ferrioxyd*. An einem *Eisenoxydhydrosol* ($p_H = 3,8$) wird durch Wägung des an der Kathode Koagulierten der Durchgang des elektr. Stromes studiert. Bei Variation der Stromstärke (0,002—0,01 A), der Spannung (20—220 V) u. der Zeit des Stromdurchganges zeigt sich, daß die Menge des Koagulierten proportional der Stromstärke u. der Dauer des Stromdurchganges ist. Bei Stromstärken unterhalb 0,0003 A findet keine Koagulation mehr statt, durch Temp.-Erhöhung wird der Koagulationsprozeß beschleunigt. (Anales Asoc. Quim. Argentina 13. 23—32.)

HANTKE.

Akiji Fujita, *Untersuchungen über elektrische Erscheinungen und die Ionen-durchlässigkeit von Membranen*. III. Mitt. *Potentiale an Pergamentmembranen*. (II. vgl. MICHAELIS u. FUJITA, S. 472). Die Potentialdifferenz zweier verschieden konz., durch eine Pergamentmembran getrennter Elektrolytlsgg. ist verschieden von der bei freier Berührung der Lsgg. entstehenden Potentialdifferenz. Der Sinn der Änderung ist stets der, daß die Durchlässigkeit für das Anion vermindert erscheint, indem entweder auf Grund eines kapillarelekt. Phänomens die Beweglichkeit des Kations innerhalb der Membran relativ vergrößert oder die des Anions relativ vermindert wird im Vergleich zur freien Diffusion. Der Membraneffekt bei variierten Kationen nimmt mit der Wertigkeit des Kations ab (Ausnahme H' , das fast keinen Effekt hat), bei variierten Anionen zu. (Biochem. Ztschr. 159. 370—78. Nagoya, Biochem. Inst.)

LOHMANN.

P. Walden, H. Ulich und O. Werner, *Über Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen*. II. *Allgemeiner Überblick: Einfluß gelöster Salze auf die Dielektrizitätskonstanten verschiedenartiger Lösungsmittel*. (I. vgl. S. 582.) Mit der früher (I. c.) beschriebenen App. gelingt es Vff., Messungen der DE sowohl an wss. wie auch an organ. Elektrolytlsgg. bis zu einer Leitfähigkeit von $\alpha \sim 10^{-4}$ aufwärts mit einer Genauigkeit von 1% auszuführen. Die Messungen erstrecken sich auf Lsgg. von *Tetrapropylammoniumjodid*, *Diäthylaminhydrochlorid*, *Tetraäthylammoniumpicrat*, *Anilinchlorhydrat* u. NH_4J in Chlf., Brombenzol, Chlorbenzol, Äthylanilin, Anilin, o-Dichlorbenzol, symm. Tetrachloräthan, Äthylchlorid, Pyridin, m-Nitrotoluol u. W. sowie auf wss. Lsgg. von KCl, CdBr₂ u. BaCl₂. Die erhaltenen DE-Konzentrationskurven besitzen die folgende allgemeingültige Gestalt: bei höchsten Verdünnungen Abnahme der DE. proportional steigender Elektrolytkonz., sodann Durchgang durch ein Minimum u. schließlich Anstieg bis auf Werte, die die des reinen Lösungsm. erheblich überschreiten. Dieser aufsteigende Ast nimmt einen von Fall zu Fall wechselnden Verlauf u. ist für W. in dem bei der Versuchstemp. von 20° zugänglichen Konzentrationsbereich nicht realisiert worden, während der Winkel des erwähnten geradlinigen Abfalls bei höchsten Verdünnungen sowie die Lage des Minimums der Kurven in gesetzmäßigem Zusammenhang mit

der DE des betreffenden Lösungsm. stehen, bzgl. dessen hier nur auf den ausführlichen theoret. Teil des Originals verwiesen werden kann. (Ztschr. f. physik. Ch. 116. 261—90. Rostock, Univ.) GOLTERMANN.

L. R. Ingersoll und S. S. de Vinney, *Unmagnetische Filme aus Nickel*. Vff. stellen durch Zerstäubung in H₂ auf einer gekühlten Oberfläche dünne, vollkommen unmagnet. Ni-Schichten dar. Sie zeigen keinerlei magneto-opt. Drehung noch sonstige Beeinflussung durch ein Magnetfeld. Nach einem kurzen Tempern bei 300 bis 400° werden sie jedoch stark magnet. Filme, welche nach derselben Methode hergestellt werden u. dicker als 120 $\mu\mu$ sind, sind vom Anfang an magnet. Eine Unters. mittels Röntgenstrahlen ergab, daß die magnet. Filme die Krystallstruktur des gewöhnlichen Ni besitzen, daß aber die unmagnet. Filme amorph sind. Nach dem Tempern werden sie krystallin. Man kann daraus schließen, daß der Ferromagnetismus keine Eigenschaft des Atoms, sondern der Krystallstruktur ist. Der Wechsel in den magnet. Eigenschaften ist mit einer Änderung des elektr. Widerstandes verbunden. Nach starkem Tempern kann der Widerstand bis auf $\frac{1}{6}$ des ursprünglichen Wertes abnehmen. Der Halleffekt der amorphen Ni-Folien ist etwa 1% von jenen der magnet. Filme. Die Filme zeigen lebhaftere Farben, besonders, wenn sie auf mit fl. Luft gekühlten Flächen niedergeschlagen wurden. Die spektroskop. Unters. des reflektierten Lichtes zeigt die Abwesenheit eines nur kleinen u. begrenzten Spektralbereiches. Dieses Absorptionsgebiet wird mit zunehmender Dicke des Films gegen Rot verschoben. Bedeckt man die Filme mit Fil. von hohem Brechungsexponenten, wie CS₂, dann verschwindet die Farbe. Dagegen wird sie durch Fil. mit niederen Brechungsexponenten verstärkt. (Physical Review [2] 26. 86—91. Univ. of Wisconsin.) BECKER.

C. W. Oseen, *Über eine mögliche Erklärung der von Ingersoll entdeckten unmagnetischen Nickelschichten*. Vf. erklärt den unmagnet. Charakter der von INGERSOLL u. DE VINNEY (vorst. Ref.) durch kathod. Zerstäubung erhaltenen Ni-Schichten atomist, indem er annimmt, daß die M-Schale eines solchen Ni-Atoms vollständig besetzt ist, wodurch der Diamagnetismus zustande kommen muß. Ist dagegen die M-Schale unvollständig besetzt, wie beim gewöhnlichen Ni, dann ist das Atom paramagnet. (Ztschr. f. Physik 32. 940—41. Upsala.) BECKER.

W. P. Jorissen und J. H. A. P. Langen van der Valk, *Der Einfluß von Dichlor- und Trichloräthylen auf die Entflammbarkeitsgrenzen von Kohlenoxyd-Luftgemischen* IV. (III. vgl. S. 640.) Die obere Grenze der Entflammbarkeit von CO-Luftgemischen wird durch Zusatz von Dichloräthylen erniedrigt, während die untere Grenze erst fällt, dann etwas steigt. Gemische mit 16,6% Dichloräthylen explodieren bei Ggw. von 2,5% CO; bei höheren Dichloräthylenkonz. erfolgt keine Entflammung mehr. Trichloräthylen, CCl₄ u. CHCl₃ erhöhen die untere u. erniedrigen die obere Entflammbarkeitsgrenze von CO-Luftgemischen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 810—13.) KRÜGER.

W. P. Jorissen und B. L. Ongkiehong, *Der Einfluß von Trichloräthylen auf die Entflammbarkeitsgrenzen von Wasserstoff-Luftgemischen*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird gezeigt, daß die obere u. untere Grenze der Entflammbarkeit von H₂-Luftgemischen durch Zusatz von Trichloräthyldampf erniedrigt werden; die Erniedrigung der unteren Grenze steigt mit der Temp. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 814—17. Leiden, Univ.) KRÜGER.

J. Wüst und E. Lange, *Lösungs- und Verdünnungswärmen von Salzen von der äußersten Verdünnung bis zur Sättigung*. I. Alkalihalogenide: KCl, KBr, KJ, NaCl, NaBr, NaJ. Im Rahmen der Arbeiten, die die Deutung der Kräfte zwischen den Komponenten von Lsgg. zum Ziel haben, bestimmen Vff. die Lösungswärmen der Alkalihalogenide KCl, KBr, KJ, NaCl, NaBr, NaJ, in ihrer Abhängigkeit von der Konz. Die Bestst. werden nach der calorimetr. als der allgemeinst verwendbaren

Methode ausgeführt. Das benutzte adiab. Calorimeter u. die Arbeitsweise finden im Original eingehendste Beschreibung. Die erzielte Genauigkeit ist bei Wärmelösungen > 1000 Cal ca. 3% , bei kleineren geringer. Es werden isotherme Lösungs- u. Verdünnungswärmen der genannten Salze bei 25° im ganzen bei dieser Temp. zugänglichen Konzentrationsbereich gemessen. Das allgemeine Charakteristikum der gewonnenen Kurven ist die Entw. zu positiveren Werten mit steigender Konz. unabhängig vom Vorzeichen u. absoluten Betrag der Lösungswärmen bzw. zu negativeren Werten c. p. bei den differentialen Verdünnungswärmen, während als spezielles Charakteristikum der Na-Salze sich die Ausb. der Maxima bei den Lösungswärmen u. der Minima bei den differentialen Verdünnungswärmen erweist. — Die Negativität der differentialen Verdünnungswärmen nimmt zu nach Maßgabe der Größe der Ionen der betreffenden Salze. Eine entsprechende Regelmäßigkeit zeigen die Lösungswärmen der Na-Salze, während die der K-Salze scheinbar regellos in- u. übereinander greifen. Jedoch verspricht eine sinngemäße Zerlegung dieser Werte in die von FAJANS fingierten Teilbeträge der Dehnungsarbeit u. der Hydratationswärme der Ionen die Aufdeckung tieferer Zusammenhänge u. Gesetzmäßigkeiten. (Ztschr. f. physik. Ch. 116. 161—214. München, Bayer. Akad. der Wissensch.)
GOLTERMANN.

J. J. van Laar und Richard Lorenz, *Berechnung von Mischungswärmen kondensierter Systeme*. Mathemat. Ableitung mit Hilfe der Gleichungen des thermodynam. Potentials, unter dem Gesichtspunkt, daß sich beim Mischen zweier kondensierter Stoffe zugleich Volumenänderungen abspielen können. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 42—44. Tavel sur Clarens. Frankfurt a. M., Univ.)
ULMANN.

B. Anorganische Chemie.

Georg Kaßner, *Über die stoffliche Grundlage des Nitroxanprozesses zur katalytischen Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure*. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 263. 112—20. 1924. — C. 1924. II. 599.)
OHLE.

Edward Joseph Weeks, *Die Bildung von Antimonhydrid (Stibin) an einer Antimonkathode in alkalischer Lösung*. III. (II. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 201; C. 1925. I. 2432.) Die für Stibinausbeute γ in % bei der Elektrolyse von NaOH an einer Sb-Kathode gültigen Gesetzmäßigkeiten bestehen auch für Na_2CO_3 - u. Na_2SO_4 -Lsgg. als Elektrolyte. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 795—97. London, Battersea Grammar School.)
KRÜGER.

A. Bach, *Über aktiven Wasserstoff*. Aktiver Wasserstoff wird am häufigsten nachgewiesen, indem das aktivierte Gas über fein gepulvertes S geleitet, u. H_2S mit Bleiacetatpapier nachgewiesen wird, wobei als Aktivator glühendes Pt oder Pd verwendet wird. Vf. zeigt nunmehr, daß auch ohne Vorlegen von S die Rk. auf H_2S eintritt, wenn das Pt frisch verwendet wird u. daß die Rk. bald verschwindet, um dann auch nach erfolgtem Vorlegen von S nicht wieder zu erscheinen. Wird das verwendete Pt jedoch in H_2SO_4 getaucht oder mit Laboratoriumsluft behandelt, so tritt bei erneutem Erhitzen die H_2S -Entw. wieder auf. Somit ist nach Ansicht des Vfs. die H_2S -Probe auf aktiven Wasserstoff unzulässig, indem sie nur von den Verunreinigungen des Pt, welches S-Verbb. adsorbiert, herrührt. Verss., aktiven Wasserstoff durch Red. von Nitrat zu Nitrit, Metylenblau zur Leukobase oder Wolframtrioxyd zum Dioxyd nachzuweisen, schlugen fehl. Pd verhält sich dem Pt vollkommen analog. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1388—93. Karpow, Inst. Moskau.)
TAUBE.

Francesco Giordani, *Über die Kinetik der Zersetzung von Natriumhypochloritlösungen*. (Rendiconto Accad. Scienze Fis. e Mat. [3] 30. 107—14. 1924. Sep. — C. 1925. I. 825.)
ZANDER.

B. Fricke und F. Ruschhaupt, Untersuchungen über das komplexchemische Verhalten des Berylliums I. (Vgl. Ztschr. f. anorgan. u. allg. Ch. 131. 130; C. 1924. I. 407.) Wie nach theoret. Überlegungen u. aus dem Verh. von Be^{++} bei der Hydratation zu erwarten war, geht BeCl_2 sehr leicht Molekülverb. mit den verschiedensten Stoffen ein. Dabei treten die Koordinationszahlen 4 u. 8 auf. Das Bestehen einer bei Zimmertemp. stabilen Verb. mit 8 Addenden — 2 Aceton u. 4 Bzl. außer den 2 Cl — am verhältnismäßig kleinen Be^{++} läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß die 4 Bzl.-Molekeln in einer zweiten kompletten Sphäre, welche dicht um die erste gelagert wäre, sich befinden.

Versuche. Da bei der Hygroskopizität der erhaltenen Verb. jegliche Feuchtigkeit ferngehalten werden mußte, bringen Vff. die sorgfältig getrockneten Komponenten in einem mit Glasstopfen verschlossenen u. mit einem Trockenrohr versehenen Kölbchen zur Rk. Ein breites dem Kolbenhalse entspringendes Ansatzrohr gestattet es, die mit BeCl_2 gesätt. Reaktionsfl. in ein zweites Gefäß hinüberzudekantieren u. hier getrennt vom Bodensatz zur Krystallisation zu bringen. Die Trennung der erhaltenen Verb. von der Mutterlauge, das Waschen u. Trocknen geschah ebenfalls unter möglichstem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einem besonderen App. Analysiert wurde nach Zers. der Verb. in W., unter Anwendung eines bestimmten Volumenteiles dieser Lsgg. — *Acetonitrilverb.*, $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, weiße tetraederähnliche Krystalle, l. in Aceton, A. u. Ae., swl. in Bzl. — *Pyridinverb.*, $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, aus den Komponenten unter Zugabe von Bzl., kurze weiße Krystalle, ll. in absol. A., wl. in Ae. — *Acetonverb.*, $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$, große farblose Krystalle, ll. in Bzl., swl. in Lg. — *Aceton-Benzolverb.*, $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_6$, relativ kräftige prismat. Nadelchen von weißem Glanz, ll. in absol. A., swl. in Bzl., werden durch Lg. zers. — Mit Maria Bach. BeSO_4 . *Äthylendiamin*. $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, durch Zusammengeben aequimolekularer Mengen der Komponenten u. Füllen mit Aceton oder Einengen bei Zimmertemp., kleine schlanke Prismen, aus W. umkrystallisierbar, verliert bei längerem Erhitzen offenbar Krystallwasser. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 103—20.)

ULMANN.

B. Fricke und L. Havestadt, Untersuchungen über das komplexchemische Verhalten des Berylliums. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Es gelingt Vff. die Darst. einer weiteren Reihe von Molekülverb., in welchen das Be mit den Koordinationszahlen 4 u. 8 auftritt. In einem Fall finden Vff., daß anscheinend auch die Zahl 6 vorkommen kann, u. zwar in einer Verb. von großer Stabilität, in welcher 3 Phenylhydrazinmoll. eingelagert sind. Letztere besetzen vermutlich je 2 Stellen in der ersten Sphäre, während die 2 Cl⁻ sich in der zweiten befinden.

Versuche. *Nitrobenzolverb.*, $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, schwachgelbe Kryställchen, ll. in A., wl. in Aceton, swl. in Chlf., Essigester, Bzl., CS_2 u. Ä. — *Nitromethanverb.*, amorphes gelbes Pulver. — *Benzaldehydverb.*, $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$, weiß, feinkrystallin., l. in Aceton, ll. in A., wl. in den übrigen Lösungsmm. — *Phenolverb.*, weißes amorphes Pulver, wl. in k. W., ll. in verd. HCl. — *Anilinverb.*, $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, seidenartig glänzende Nadelchen, an der Luft beständig, in W. u. A. langsam unter Zers. l., ll. in Aceton, wl. in den übrigen Lösungsm. — *Ätherverb.*, $\text{BeCl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, weiße, offenbar hexagonale Krystalle, unl. in Lg., l. in den übrigen Lösungsmm. — *Methylaminverb.*, $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{NH}_2$, weißer, pulveriger Nd., wird durch W. u. absol. A. zers., wl. in den übrigen Lösungsmm. — *Ammoniakverb.*, $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, weißer, voluminöser Nd., k. W. bewirkt Zers., wl. in den verschiedenen Lösungsmm. — *Ammoniakacetonverb.*, $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{COCH}_3$, mikrokristalliner Nd., beim Waschen mit Lg. oder längerem Darüberleiten von trockener Luft verliert die Verb. an Gewicht u. die Analyse weist auf die Formel $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ hin. Beide Verb. werden durch W. u. A. langsam zers., wl. in den verschiedenen Lösungsmm. — *Phenylhydrazinverb.*, $\text{BeCl}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, weißes, schwach hygroskop. Pulver,

L in W., A. u. Aceton, swl. in den übrigen Lösungsm. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 121—31. Münster i. W., Univ.)

ULMANN.

William Wardlaw und Frank Harold Nicholls, *Molybdänpentoxyd*. Es wird die Existenz von Mo_2O_5 — entgegen der Behauptung anderer Autoren — in Übereinstimmung mit KLASON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 148 [1901.]) bestätigt. Mo_2O_5 ist in HCl u. H_2SO_4 unl. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1487—8. Birmingham, Univ.)

HANTEK.

A. C. Krause und Francis C. Krauskopf, *Einige substituierte Ammoniummolybdate und -wolframate*. Einige Salze der Molybdän- u. Wolframsäure wurden durch Rk. der freien Säuren (oder des NH_4 -Salzes der Molybdänsäure) mit substituierten organ. Aminen dargestellt: *Phenylammoniummolybdat*, $C_6H_5NH_2 \cdot H_2MoO_4 \cdot MoO_3$; *Methyl-2- u. Methyl-4-phenylammoniummolybdat*, $CH_3C_6H_4NH_2 \cdot H_2MoO_4 \cdot MoO_3$; *Phenyl-dimethylammoniummolybdat*, $(CH_3)_2NC_6H_5 \cdot H_2MoO_4 \cdot MoO_3$; *Phenyl-diäthylammoniummolybdat*, $(C_2H_5)_2NC_6H_5 \cdot H_2MoO_4 \cdot MoO_3$; *Methylpyridiniummolybdat*, $CH_3C_5H_4N \cdot H_2MoO_4 \cdot MoO_3$; *Piperidiniummolybdat*, $(C_5H_{11}N)_2 \cdot H_2MoO_4 \cdot MoO_3$; *Äthylendiammoniummolybdat*, $C_2H_4N_2 \cdot 2H_2MoO_4 \cdot 2MoO_3 \cdot H_2O$; *Dimethylammoniummolybdat*, $(CH_3)_2NH \cdot 2H_2MoO_4$; *Methylammoniumwolframat*, $(CH_3NH_2)_2W_7O_{24} \cdot 2H_2O$; *Piperidiniumwolframat*, $(C_5H_{11}N)_2 \cdot W_7O_{24} \cdot 4H_2O$; *Methyl-2-phenylammoniummolybdat*, $(CH_3C_6H_4NH_2)_2 \cdot H_2W_7O_{16}$. — Die in W. l. Salze der aliph. Amine wurden leicht u. in gut kristallisiertem Zustande erhalten; die Salze der arom. Amine waren wl. in W. Die arom. Salze erleiden leicht Hydrolyse. Die Ausbeute an Salzen schwankt sehr mit der Temp., dem Druck, dem Lösungsm. u. der Konz. der reagierenden Komponenten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1689—94. Madison, Univ. of Wisconsin.)

ZANDER.

R. Fricke und F. Buschhaupt, *Einige Molekülverbindungen von Halogenmetallsäuren mit Säureamiden*. Vf. zeigen, daß Au- u. Pt-Chlorwasserstoffsäuren, trotzdem sie bereits selbst koordiniert sind, mit Benzamid u. Acetamid leicht Molekülverb. geben. Die verschiedenen Verb. wurden durch Zusammengeben von konz. Lsgg. der Komponenten erhalten. — $H AuCl_4 \cdot 2C_6H_5 \cdot CONH_2$, gelbe flache Prismen oder rhombusartige Plättchen, ll. in A. u. konz. HCl, wl. in Ä., schon unter 100° tritt Zers. unter Ausscheidung von metall. Au ein. — $H AuCl_4 \cdot 2CH_3 \cdot CONH_2$, gelbe Nadelchen, ll. in A. u. W., wl. in Ä., beim Erhitzen Ausscheidung von Au. — $H_2PtCl_6 \cdot 2C_6H_5 \cdot CONH_2 \cdot 2H_2O$, dunkelberosteinfarbige Krystalle, l. in A., wl. in Ä., werden in W. weiß u. undurchsichtig, in HCl k. wl., dagegen l. beim Erwärmen, jedoch tritt dabei teilweise Verseifung ein; bei 100° erweichen die Krystalle, aber erst bei 130—140° ist alles geschmolzen. — $H_2PtCl_6 \cdot 2CH_3 \cdot CONH_2 \cdot 2H_2O$, goldbraune, prismat., hygroskop. Krystalle, ll. in W. u. A., wl. in Ä., erweichen bei 65° u. schm. bei 83—84° klar. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 141—48. Münster i. W., Univ.)

ULMANN.

W. Guertler, *Versuche zur Feststellung der Verwandtschaftsreihe der Metalle gegenüber Schwefel nach der „mikrostatistischen“ Methode*. Auf Grund einer Reihe von Arbeiten, die die Verwandtschaft von Metallen zu S nach der mikrostat. Methode (mkr. Analyse der Struktur von erschmolzenen Reguli) untersuchen, stellt Vf. die Verwandtschaftsreihe der Metalle zum S auf. Die Arbeit gibt neben einer Reihe von Schließbildern u. sonstigen Kurven die Diagramme der ternären Systeme Cu-Pb-S, Cu-Bi-S, Mo-Sb-S, Ag-Fe-S, Pb-Fe-S, Ag-Pb-S, Co-Pb-S, Cu-Mn-S, Cu-Ni-S, Co-Ni-S, Ag-Cu-S, Cu-Fe-S, Cu-Sn-S, Pb-Sb-S, Cu-Sb-S, Ni-Sb-S u. Ni-Pb-S wieder. Die Verwandtschaftsreihe ist in absteigender Folge nachstehend: Mn, Cu, Fe, Ni, Co, Pb, Sb, Ag. (Metall u. Erz 22. 199—209. Berlin.)

LÜDER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

J. Orceel, *Über einen weißen Chlorit von Madagaskar*. Der Chlorit kommt bei Midongy, Provinz Ambalofinandrahana in beinahe 10 cm großen, 1 mm dicken

Krystallen vor. Er ist opt. positiv mit $n_\alpha = 1,5904$, $n_\beta = 1,5474$ u. $n_\gamma = 1,5749$. D. 2,735. Infolge seines geringen Gehalts an Fe ist er ein ausgezeichnetes Isoliermaterial (Lamellen von 0,3 mm Dicke werden bei 15000 V nicht durchschlagen). Nach der Analyse hat er die Zus. $7\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{MgO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Damit steht er dem Leuchtenbergit sehr nahe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1672—74.) ENSZLIN.

John Wellington Finch, *Platinfunde in Wyoming*. Durch neue Unterss. kommt Vf. zum Schluß, daß die Pt-Erze der Empire Company keine bedeutenden VV. darstellen. (Engin. Mining. Journ.-Press 120. 95—96. Denver, [Col.]) ENSZIN.

John Melhase, *Andalusit in Californien*. In den weißen Bergen, Mono County, Cal., werden große Andalusitlager abgebaut, um den Bedarf der Automobilindustrie an Zündkerzen zu decken. Der Andalusit, dessen Herkunft noch nicht aufgeklärt ist, kommt in großen MM. zusammen mit Pyrophyllit in radial fasrigen Krusten, Muskovit in dünnen Plättchen, Lazurit in begleitendem Quarz u. Lazulit in blaugrünen Äderchen vor. Außerdem findet sich dort seltener saphirblauer Korund u. etwas Rutil, gelegentlich etwas Schwefel, Pyrit u. Baryt. Der Andalusit ist graugrün bis braun. Das Erz enthält 75—80% desselben. (Engin. Mining. Journ.-Press 120. 91—94. San Francisco, Calif.) ENSZLIN.

Lloyd T. Emory, *Bauxitablagerungen in Britisch Guayana*. Einige mineralog. u. techn. Angaben über die Bauxitvorkommen u. ihre Ausnutzung in Britisch Guayana, sowie Abbildungen u. statist. Angaben aus einigen Betrieben. (Engin. Mining Journ.-Press 119. 686—89. Philadelphia.) HERTER.

D. F. Hewett, *Carnotit entdeckt bei Aguila, Ariz.* Die erste größere Carnotitlagerstätte wurde in der Nähe von Aguila, Maricopa County entdeckt. Das Mineral findet sich in Trüffeln u. bildet dort zitronengelbe Stücke. Sein Herkommen ist bis jetzt nicht aufgeklärt. (Engin. Mining. Journ.-Press. 120. 19.) ENSSLIN.

Jaques de Lapparent, *Zwei Arten des Vorkommens von Kohlenwasserstoffen in den Ölschiefen*. Die KW-stoffe sind auf zwei verschiedene Weisen in den Ölschiefen enthalten, einmal als einfache kleine Einschlüsse, die erst bei der Dest. frei werden, nicht aber beim Pulverisieren. Sie sind vor allem im *Kuckersit* zu finden. In den Kohleschiefen, *Boghead* genannt, sind die KW-stoffe an kolloidale anorgan. Substanzen wie Kalk, Quarz gebunden, welche beim Entfernen der KW-stoffe krystallisieren. Abb. von letzteren vgl. Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1676—78.) ENSZLIN.

Hans Klähn, *Die Entstehung der Kalke in Süßwasserseen und in Meeren. Ein Vergleich*. Die Ausscheidung des Kalkes in Gewässern hängt von der Konz. desselben, von der Konz. der CO_2 u. des O_2 , sowie von der Tiefe, Temp. u. der Wasserbewegung des Sees ab. Die physiolog.-chem. Ursachen sind die Assimilation der Pflanzen u. Tiere u. die Verwesung des Schlammes. Vf. ist der Ansicht, daß es sich bei der Entstehung der Kalke in Süßwasserseen weniger um einen rein chem. als um einen physiolog.-chem. Absatz handelt. Für die ozean. Kalklager wird dasselbe vermutet. (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. Abt. B. 77. 3—24. Rostock.) ENSS.

G. B. Zanda, *Das Kupfer in Mineralwässern und Meereswasser*. (Vgl. Biochim. e terap. sperim. 10. 390; C. 1924. II. 737.) Mit der Hämatoxylin- u. Phenolphthaleinprobe ist Cu in den genannten Wässern nachzuweisen. (Biochim. e terap. sperim. 11. 368—77. 1924. Cagliari, Univ.; Ber. ges. Physiol. 31. 334. Ref. RENNER.) WOLFF.

Fernandez Navarro, *Der Meteorit von Olivenza (Spanien)*. Beschreibung der Umstände des Falls des im Ganzen etwa 140 kg schweren Olivin-Hypersthen-Chondriten. Derselbe ist aschgrau, seine D. beträgt 3,453—3,456. Als Mineralien sind enthalten: Olivin, ein fast farblos schwach pleochroit. Hypersthen, kleine Peridotkörner, saurer Oligoklas, 6% Pyrrhotit u. nur 1,18% NiFe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1674—76.) ENSZLIN.

D. Organische Chemie.

Edmund O. von Lippmann, *Glykose oder Glukose?* (Vgl. OPPENHEIMER, HELFERICH, FREUDENBERG, DAMMANN, BRUHNS, Ztschr. f. angew. Ch. 37. 831. 38. 232. 351; C. 1924. II. 2457. 1925. I. 1971. II. 15.) Vf. tritt für die ethymolog. richtige Schreibweise „Glykose“ ein u. hält Irrtümer für ausgeschlossen, da doch die Bezeichnung „Glykosid“ längst zu einem Gattungsnamen geworden ist. Folgerichtig muß auch „Glukal“ in „Glykal“ umgewandelt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 631.) LINDENBAUM.

Anton Kailan und Hans Raupenstrauch, *Über die Veresterung der Fettsäuren in Glycerin*. Es wird die Veresterungsgeschwindigkeit von Fettsäuren in Glycerin, soweit es ihre Löslichkeit in demselben zuläßt, untersucht, mit der Absicht, daraus auf die Veresterung der Laurin-, Palmitin-, Stearin- u. Ölsäure zu schließen, welche in Glycerin so gut wie unl. sind. Gemessen wird die Veresterungsgeschwindigkeit bei 25° der Caprylsäure in absol., der *i*-Valerian-, *n*-Valerian- u. Capronsäure auch in wss. Glycerin mit HCl (*n*-Valeriansäure auch mit H₂SO₄). Die monomol. Geschwindigkeitskoeffizienten sind der Gesamtkonz. der HCl proportional u. bei den *n*-Säuren bei gleichem Katalysator der *n*-Buttersäure gleich, während der Koeffizient der *i*-Valeriansäure nur $\frac{1}{4}$, denjenigen der Buttersäure beträgt (vgl. Monatshefte f. Chemie 45. 215; C. 1925. I. 1697). Die verzögernde Wrkg. des W. ist die gleiche wie bei *n*-Buttersäure. Mit $\frac{1}{6}$ -n. HCl ist die Veresterungsgeschwindigkeit bei einem Wassergehalt von 0,03 Mol. zum Liter in A. viermal so groß wie in Glycerin, bei $\frac{1}{3}$ Mol. W. zum Liter ist sie gleich. 10° Temperaturerhöhung (25–35°) vergrößert die Geschwindigkeit auf das 2,7-fache. Die *n*-Valeriansäure wird von HCl 1,7 mal so schnell verestert als von H₂SO₄. Unterss. über die Selbstveresterung der H₂SO₄ in Glycerin zeigen, daß die Geschwindigkeit ungefähr der Potenz $\frac{3}{2}$ ihrer Konz. proportional ist. Die Selbstveresterung der angeführten Säuren bei 183,5° in absol. u. wss. Glycerin zeigt Abhängigkeit von der [H⁺], indem die Geschwindigkeit der Potenz $\frac{1}{2}$ der vorhandenen Säuremenge proportional ist. Wasserzusatz wirkt bis zur Konz. 7 Mol. zum Liter beschleunigend, größere Konz. verzögernd. (Monatshefte f. Chemie 45. 485–518. Wien, Univ.) TAUBE.

Moritara Teraoka, *Über das Taurin*. I. Mitt. *Über die Methylierung und Acetylierung des Taurins*. *N,N*-Dimethyltaurin, (CH₃)₂N·CH₂·CH₂·SO₃H, aus Taurin mit CH₃J, Na₂CO₃ u. MgO in W. (20 Stdn. bei 100°) über das NH₄J-Doppelsalz. Tafeln aus Essigester, Prismen aus CH₃OH. Ll. in W. u. Eg., unl. in A., Ä. u. anderen organ. Lösungsm., F. 315–316°. Mit NH₄J entsteht ein Doppelsalz, NH₄J·2(CH₃)₂NCH₂·CH₂·SO₃H₂·5H₂O. Dünne Tafeln aus A. — *N*-Acetyltaurin-Natrium, CH₃·CO·NH·CH₂·CH₂·SO₃Na. B. bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Taurin bei Ggw. von NaOH. Ll. in W., l. in Eg. u. CH₃OH, wl. in Essigester u. k. A., F. 233–234°, sehr hygroskop. Rk. neutral. Beim Ansäuern entsteht kein freies Acetyltaurin, sondern stets Taurin. (Ztschr. f. physiol. Ch. 145. 233–43. Okayama, Physiol. Chem. Inst.) GUGGENHEIM.

Leonora Neuffer und Anna Louise Hoffman, *Einige neue Alkylderivate des Oxycurethans und des Hydroxylamins*. Die α -Alkyloxyurethane wurden aus Oxycurethan u. Alkylhaloid durch Erhitzen in alkoh. Lsg. in Ggw. von KOH dargestellt; die α,β -Verbb. aus äquimol. Mengen Na-Äthylat, Alkylhaloid u. einem α -Oxycurethan (mehrere Stdn. auf ca. 60° erhitzen). Die α - oder α,β -Alkylhydroxylammoniumchloride wurden aus α - oder α,β -Alkyloxyurethanen u. der doppelten berechneten Menge KOH durch Erhitzen in wss. Lsg. (30 Stdn. bis 100°), bis die ölige Oxycurethanschiebt fast vollständig verschwunden war, u. Dest. in verd. HCl gewonnen u. aus absol. A. u. trockenem Ä. umkristallisiert. Die freien Hydroxylamine wurden

wie üblich aus den Chloriden gewonnen. Dargestellt wurden: *α-n-Butyloxyurethan*, farbloses Öl, Kp.₁₈ 98—102°; *α,β-Di-n-butyloxyurethan*, farblose Fl., Kp.₁₇ 77—83°; *α-Äthyl-β-n-butyloxyurethan*, farblose Fl., Kp.₂₀ 86—90°; *α-n-Butyl-β-äthylxyurethan*, farbloses Öl, Kp.₁₈ 89—92°; *α-n-Butylhydroxylammoniumchlorid*, farblose Tafeln, F. 152—153°; *α,β-Di-n-butylydroxylammoniumchlorid*, weiße Krystalle, F. 143—144°; *α-Äthyl-β-n-butylydroxylammoniumchlorid*, weiße Krystalle, F. 120 bis 121°; *α-n-Butyl-β-äthylhydroxylammoniumchlorid*, farblose Tafeln, F. 152—153°. Die freien Hydroxylamine sind farblose Fl. von ammoniakal. Geruch; *α-n-Butylhydroxylamin*, Kp. 89°; *α,β-Di-n-butylydroxylamin*, Kp. 88°; *α-Äthyl-β-n-butylydroxylamin*, Kp. 92—93,5°; *α-n-Butyl-β-äthylhydroxylamin*, Kp. 91°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1685—87. Cincinnati [Ohio], Univ.)

ZANDER.

Georg Sachs und Ladislaus Balassa, *Über gefärbte Verbindungen zwischen dem Sulfid und Mercaptid des Quecksilbers*. (Vgl. SACHS, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 273; C. 1924. III. 307.) Beim Einleiten von H₂S in eine äth. Lsg. von Quecksilbermercaptid, Hg(SC₂H₅)₂, tritt B. von 2 HgS·Hg(SC₂H₅)₂ in einer gelben Modifikation ein. Das gleiche Prod. erhält man beim Stehenlassen des Mercaptids in seiner verd. CS₂-Lsg., wobei gleichzeitig *Trihiokohlensäureäthylester*, C₆H₁₀S₃, auftritt. Wird der H₂S-Strom nicht rechtzeitig unterbrochen, so tritt eine schwarze Form auf. Bei Anwendung einer konz. 25% CS₂-Lsg. erhält man ein rotes Prod., welches beim Erwärmen in das gelbe übergeht. Beide Formen zers. sich bereits bei leichtem Reiben in Hg-Mercaptid u. schwarzes HgS. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 196—99. Wien, Univ.)

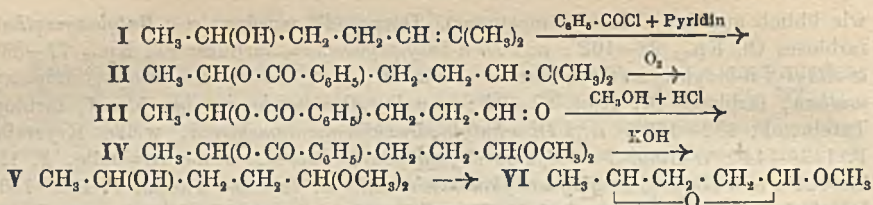
ULMANN.

Martin Meyer, *Über die Darstellung von Zinkdiäthyl und Bleitetraäthyl im Laboratorium*. Für die Darst. von *Bleitetraäthyl* im Laboratorium ist die Umsetzung von *Zinkdiäthyl* mit PbCl₂ am geeignetsten. Sie spielt sich nach folgender Gleichung ab: $2 \text{PbCl}_2 + 4 \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + 4 \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl} + \text{Pb}$. — Für die Darst. des Zn(C₂H₅)₂ wird ein geeigneter App. angegeben (Abbildung im Original), der sämtliche Operationen im CO₂-Strom vorzunehmen gestattet. Ein Gemisch von 200 g reinem Zn-Staub u. 20—30 g granuliertem Zn wird sehr sorgfältig getrocknet, 200 g C₂H₅J zugefügt u. auf 80—96° erhitzt, bis sich kein C₂H₅J mehr kondensiert. Das Prod. wird dann mittels Ölbad überdest. Ausbeute fast quantitativ. Der Kolben mit Zn(C₂H₅)₂ wird mit einem weiten Rohr versehen, mit CO₂ gefüllt u. ca. die doppelte mol. Menge frisch geschm. PbCl₂ durch das Rohr langsam unter Kühlung zugesetzt. Wenn keine weißen Nebel mehr auftreten, ist die Rk. beendet. Man zers. vorsichtig mit W., dest. mit Dampf u. trocknet das Pb(C₂H₅)₄ über CaCl₂. Es kann im Vakuum dest. werden (Kp. gegen 200°), zers. sich aber heftig bei Ansteigen des Druckes. Ausbeute 90%. (Chem. News 131. 1—2. New York, Baskerville Chem. Lab. of the College.)

LINDENBAUM.

Burckhardt Helferich und Friedrich August Fries, *Oxyaldehyde* (VIII). (VII. vgl. HELFERICH u. SCHÄFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1911; C. 1925. I. 74.) Vff. schlagen vor, den von Oxy-carbonylverb. abgeleiteten cyclo-Formen den gemeinsamen Namen „Lactole“ zu geben. Von den Oxyaldehyden werden daher die Aldolactole, von den Oxyketonen die Ketolactole abgeleitet. Die O-Alkylderiv. sollen Lactolalkyläther oder Lactolide genannt werden. An einer Reihe von Beispielen werden im Original diese Vorschläge näher erläutert. Auch für die Nomenklatur der einfachen Zucker dürften die Vorschläge verbessernd sein. An Stelle der Bezeichnung „Lactonform“ oder „Oxydform“ der Glucose tritt die neue Bezeichnung „Glucoselactol“ (<1,4>, <1,5> usw.).

Die Darst. des *γ-Oxyvaleraldehyddimethylacetals* (V), analog der kürzlich beschriebenen Darst. des *ω-Oxynonylaldehyddimethylacetals* (l. c.) erfolgt nach folgendem Schema:



Das Dimethylacetal riecht sehr schwach im Gegensatz zum γ -Valeromethyl-lactolid (VI), das stark pfefferminzartig riecht. Bei vermindertem Druck oder mit BaO dest. es unzersetzt. Ohne BaO zersetzt es sich bei einer Badtemp. von 170 bis 220° fast völlig in $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ u. VI. Das acetalartig gebundene Alkyl wandert u. an Stelle eines freiwerdenden Hydroxyls wird das p-Hydroxyl zur Acetalbindung verwandt. Dieser Vorgang ist analog der Verschiebung von Sauerstoffbrücken in Glykosiden, Disacchariden u. Polysacchariden beim Abbau.

Versuche: β -Methyl- β -hepten- ζ -ol (I) wird in trockenem Pyridin unter Eiskühlung tropfenweise mit Benzoylchlorid versetzt. Das β -Methyl- ζ -benzoyloxy- β -hepten, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (II), ist eine bewegliche, farblose Fl. vom Kp.₁₈ 159—161°, $n_D^{18} = 1,5023$, $D_4^{17.9} = 0,9797$. — Mit Ozon in Eisessig wird der γ -Benzoyloxy-valeraldehyd, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (III), Kp.₄ 133—136°, $n_D^{18.1} = 1,5110$, $D_4^{18.1} = 1,0986$, erhalten. — Wird die äth. Lsg. des Aldehyds III in eine gekühlte äth. Lsg. von überschüssigem $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$ getropft, so bildet sich neben Diäthylphenylcarbinol eine farblose Fl. vom Kp.₃₋₄ 133—136°, deren Analysen auf γ -Oxy- ζ -benzoyloxy-n-heptan, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$, deuten. — Gibt man den Aldehyd III unter Schütteln zu einer Lsg. von 1% HCl in 35 g trockenem $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$, läßt 12 Stdn. stehen, so wird γ -Benzoyloxyvaleraldehyddimethylacetal, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (IV) gebildet, Kp.₈ 157—163°, $n_D^{18.3} = 1,4900$, $D_4^{18.3} = 1,0567$. — Verb. IV wird mit einer Lsg. von KOH (20 g) in $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ (100 ccm) einige Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Das γ -Oxyvaleraldehyddimethylacetal, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ (V), ist ein dickfl. Öl vom Kp.₇ 70°, $n_D^{14.8} = 1,4278$, $D_4^{18.3} = 0,9760$, Mol.-Refr. 39,10. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1246—51. Frankfurt a. M., Univ.) HO.

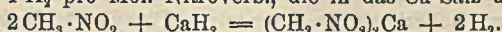
Kumazō Yasuda, Darstellung von reinem Calciumcyanamid. Vf. arbeitet die Darstellungsmethode von *Calciumcyanamid* aus *Dicyandiamid* (KAMEYANA, Journ. chem. Ind. Tokyo 23. Nr. 274 [1920]) weiter aus. CaCN_2 bildet in wss. Lsg. Dicyandiamid. Der Prozeß wird durch Zusatz von CO_2 , H_2SO_4 verd., Oxalsäure u. a. beschleunigt. Vf. stellt fest, daß $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ am günstigsten wirkt. Als Ausgangsprod. benutzt er rohes CaCN_2 u. bekommt eine Ausbeute von 60% an Diamid. Um dieses im CaCN_2 überzuführen, wird es bei 900—1000° mit CaO behandelt: $3(\text{CN}_2\text{H}_2) + 6\text{CaO} = 4\text{CaCN}_2 + 2\text{CaCO}_3 + 4\text{NH}_3$. Dabei wirkt CaCO_3 auf die Reinheit des CaCN_2 störend ein, trotzdem es bei dieser Temp. schon in CaO u. CO_2 zerfällt. Auch ein Teil des Diamids geht verloren. Vf. macht mit verschiedenen zusammengesetzten Mischungen von CaO u. (CN_2H_2) , im N_2 -Strom Verss. u. bestimmt die Ausbeute von CaCN_2 . Die besten Ergebnisse liefert eine Mischung von 70% Dicyandiamid u. 30% CaO. Wird diese 15—20 Min. im N_2 -Strom bei 900—920° erhitzt u. dann langsam abgekühlt, so hat das Prod. einen Reinheitsgrad von 99,7%. (The technology reports of the Tōhoku imp. univ. 4. 153—58. Kōgakuishi.) HANTKE.

William L. Burdick, Einige Ammoncarbonsäuren und ihre Reaktionen in flüssigem Ammoniak. Vf. nennt „Ammoncarbonsäuren“ solche Verb., die zum NH_3 in derselben Beziehung stehen wie die gewöhnlichen Carbonsäuren zum W., d. h. Carbonsäuren, in denen O durch NH ersetzt ist, z. B.: $\text{H}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{CN}_3$ (Guanidin), $\text{CO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{CN}_2$ (Cyanamid) u. andere (vgl. FRANKLIN, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 486; C. 1922. III. 134). — Dicyanimid, HC_2N_3 ; das nach MADELUNG

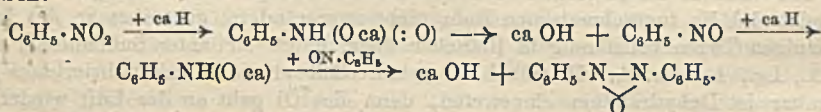
u. KERN (LIEBIGS Ann. 427. 1; C. 1922. III. 129) dargestellte Na-Salz enthielt Verunreinigungen (zu niedriger Na-Gehalt); nach dem Umkrystallisieren aus fl. NH_3 gab das Prod. die richtigen Na-Werte, es war also reiner als die aus wss. Lsg. erhaltenen Prodd. Durch Zers. des Ag-Salzes mit H_2S wurde eine wss. Lsg. von freiem Dicyanimid erhalten, die beim Eindampfen bei niedriger Temp. weiße, nadelähnliche Krystalle ausschied, die nach der Analyse ein Monohydrat, $\text{HC}_2\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, darstellen. Hg(II)-Salz, aus dem Na-Salz u. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in wss. Lsg., verpufft bei ca. 110° unter Hinterlassung eines gelben Rückstandes, der auch bei Berührung des Hg-Salzes mit H_2SO_4 entsteht; möglicherweise handelt es sich um Kohlenstoffnitrid, C_3N_4 , das nach der Gleichung: $3\text{Hg}(\text{C}_2\text{N}_3)_2 = 3\text{Hg} + \text{N}_2 + 4\text{C}_3\text{N}_4$ entstanden sein kann. — Freies *Tricyanmelamin*, $\text{H}_3\text{C}_6\text{N}_6$, wurde in Lsg. bei der Zers. des in W. suspendierten Ag-Salzes mit H_2S erhalten; beim vorsichtigen Eindampfen der wss. Lsg. bei Zimmertemp. schieden sich kleine weiße Krystalle des Trihydrats, $\text{H}_3\text{C}_6\text{N}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ab. Das Na-Salz, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{N}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, wurde aus Dicyandiamid u. Na-Cyanamid erhalten, weiße nadelähnliche Krystalle aus W. Ag-Salz, aus vorigem mit AgNO_3 in fl. NH_3 , farblose Krystalle, enthält 3 Moll. NH_3 ; das mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in fl. NH_3 dargestellte Cu-Salz enthält 12 Moll. NH_3 ; das Pb-Salz enthält 6 Moll. NH_3 . — *Mellonwasserstoffsäure*, $\text{H}_3\text{C}_6\text{N}_{13}$, ist in freiem Zustande noch nicht bekannt; das Dihydrat, $\text{H}_3\text{C}_6\text{N}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wurde durch Zers. des Ag-Salzes mit H_2S u. Eindampfen der von H_2S befreiten Lsg. erhalten. Na-Salz, aus geschm. SbCl_3 u. Na-Thiocyanat (sehr heftige Rk.! SbCl_3 vorsichtig in das geschm. Thiocyanat eintragen) nach der Gleichung: $39\text{NaSCN} + 10\text{SbCl}_3 = 3\text{Na}_3\text{C}_6\text{N}_{13} + 5\text{Sb}_2\text{S}_3 + 12\text{CS}_2 + 30\text{NaCl}$. Ag-Mellonid, $\text{Ag}_3\text{C}_6\text{N}_{13} \cdot 6\text{NH}_3$, aus dem Na-Salz u. AgNO_3 in fl. NH_3 , farblose Krystalle, unl. in W. u. verd. Säuren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1485—90. California, STANFORD Univ.)

ZANDER.

J. F. Durand und Sherrill Houghton, *Über die Reduktion der Nitroverbindungen durch Calciumhydrür*. Behandelt man Nitromethan in k. Ä. mit CaH_2 , so erhält man genau 1 H_2 pro Mol. Nitroverb., die in das Ca-Salz übergeht:



Nitrobenzol, liefert mit CaH_2 in sd. Lg. zunächst Nitrosobenzol, bei 2-std. Kochen mit überschüssigem Reagens Azoxybenzol. Die Rk. ist wie folgt zu erklären:



Daß Nitrosobenzol u. β -Phenylhydroxylamin sich zu Azoxybenzol kondensieren, ist bekannt. Die Richtigkeit der Erklärung folgt auch daraus, daß Nitrosobenzol bei gleicher Einw. von CaH_2 mit guter Ausbeute Azoxybenzol liefert u. letzteres von CaH_2 nicht weiter angegriffen wird. Dem Nitrobenzol werden demnach nacheinander die beiden O-Atome entrissen u. die zweite Stufe, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot$, verbindet sich mit der ersten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1034—36.) LINDENBAUM.

Raymond M. Hann und Julius F. T. Berliner, *Toluidinderivate*. I. *Quantitative Darstellung des 5-Jod-2-aminotoluols und einiger seiner Derivate*. 5-Jod-2-aminotoluol (5-Jod-o-toluidin) wurde nach der abgeänderten Methode von WHEELER u. LIDDLE (Amer. Chem. Journ. 42. 501; C. 1910. I. 628) dargestellt. 40 g trockenes o-Toluidinhydrochlorid wurden mit 71 g Jod, 35 g CaCO_3 u. 200 ccm W. nach Durchschütteln $\frac{3}{4}$ Stdn. stehen gelassen, danach 5 Min. auf $60\text{--}70^\circ$ erhitzt, abgekühlt u. mit Ä. extrahiert, F. $87,2^\circ$, korr. Ausbeute 98,2—98,9%. Reinigung erfolgt am besten durch Umkrystallisation aus 50%ig. A. — Hydrochlorid, F. 214° , korr.; Hydrobromid, F. 196° , korr.; Hydrojodid, F. 190° , korr.; Hydrofluorid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{J}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2) \cdot (\text{HF})_4$, F. 105° , korr.; Perchlorat, F. 209° , korr.; Pikrat, gelbe Nadeln,

F. 188,5°, korr.; Pikrolonat, gelbe Nadeln, F. 189,5°, korr.; Oxalat, F. 158°, korr.; Mercurichlorid, $2C_6H_5J(CH_3)(NH_2) \cdot HgCl_2$, graue Nadeln, F. 134,5°, korr. — *5-Jod-o-tolytharnstoff*, $C_6H_5(J)(CH_3)NH \cdot CO \cdot NH_2$, farblose Nadeln, F. 273°, korr., l. in A. — Hydrochlorid, Nadeln, sublimiert. — *Phenyl-5-jod-o-tolytharnstoff*, $C_6H_5(J)(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, farblose Nadeln, F. 232°, korr., l. in A. — *α -Naphthyl-5-jod-o-tolytharnstoff*, $C_6H_5(J)(CH_3)NH \cdot CO \cdot NH(\alpha)C_{10}H_7$, mit α - $C_{10}H_7 \cdot NCO$, graues Pulver, F. 214°, korr., l. in A. — *5-Jod-o-tolyl- α -cyanid*, $C_6H_5(J)(CH_3)NC$, aus dem Toluidin u. $CHCl_3$ (+ KOH), gelbe Nadeln, F. 83–84°, korr., l. in A., A. u. Methylalkohol. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1709–12. Washington, D. C., Bureau of Chemistry. U. S. Depart. of Agricult.) ZANDER.

E. Oliveri-Mandalà, *Über die Imidgruppe*. Vf. bemerkt zu der Mitteilung von SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 704; C. 1924. I. 2603), daß der Reaktionsverlauf bei der Einw. von *Diazoimiden* auf ungesätt. Verbb. nicht auf der Addition der durch Zers. des Diazoimids mit H_2SO_4 entstandenen NH-Gruppe an die Doppelbindung beruht, sondern daß die Addition des Diazoimids an der Carbonylgruppe der Aldehyde u. Ketone unter primärer B. der entsprechenden Azide erfolgt, aus diesen entstehen weiter die von SCHMIDT erhaltenen Verbb. Beim Vermischen u. ruhigen Stehenlassen von N_3H mit Ketonen u. Aldehyden bilden sich in vielen Fällen krystallisierte Additionsverbb., die wahrscheinlich Azide sind, aber noch nicht analysiert worden sind. (Gazz. chim. ital. 55. 271–79. Palermo, Univ.) ZAN.

V. Grignard und R. Escourrou, *Über die katalytische Hydrierung der Nitrile unter vermindertem Druck. Synthese der Aldimine*. Vf. haben die vor einiger Zeit (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 93; C. 1924. I. 37) gemachte Beobachtung, daß sich die hydrierende Wrkg. des Katalysators durch Verminderung des Druckes mildern läßt, weiter verfolgt. Während *Nitrile* bei den üblichen Hydrierungsverff. Gemische von viel sek. Amin u. wenig prim. Amin liefern, scheint die *Hydrierung unter vermindertem Druck* bei den *Aldiminen*, $R \cdot CH : NH$, Halt zu machen, die so in monomerer Form isoliert werden können. — *Phenylacetaldimin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : NH$. Entsteht glatt aus *Benzylecyanid* bei 200° u. 220 mm mit PtO_2 -Bimsstein. Der Gang der Rk. läßt sich an der Veränderung des Index verfolgen. Fl., Kp_{760} 212 bis 214° (also in der Mitte zwischen dem des Nitrils u. prim. Amins), $n_D^{12} = 1,5402$. Scheint sich im zugeschmolzenen Rohr nicht zu verändern, geht aber an der Luft in einigen Tagen vollständig in Blättchen über, F. 83–85° unter Sublimieren, unl. in Ä., Lg., l. in w. A. Die alkoh. Lsg. hinterläßt ein nicht krystallisierbares Öl, offenbar ist Dehydratation eingetreten, denn das Öl geht an der Luft wieder in obige Blättchen über. Nach der Analyse liegt der Aldehydammoniak vor, aber wahrscheinlich das Trimere, $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : NH, H_2O)_3$. Mit konz. HCl gibt das Aldimin ein Chlorhydrat, Krystalle, F. gegen 180° unter Sublimieren. Von 5%ig. KOH wird es zu *Phenylacetaldehyd* hydrolysiert. Die Hydrierung verläuft mit Ni-Bimsstein in demselben Sinne, aber das Vakuum muß höher sein. — *Benzaldimin*, $C_6H_5 \cdot CH : NH$. Aus Benzonitril mit Ni-Bimsstein. Bei 140° u. 50 mm verläuft die Hydrierung noch wie gewöhnlich, aber unterhalb 175° unter 10–12 mm entsteht recht glatt das Aldimin. Dest. selbst im Vakuum nicht ganz ohne Zers. u. muß sofort analysiert werden. Fl., D^{13} 1,009, $n_D^{12} = 1,5725$, $M_D = 34,27$ statt 33,767. Geht bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck, ebenso rapide an der Luft unter NH_3 -Abspaltung in *Hydrobenzamid* über, ein Aldehydammoniak läßt sich nicht fassen. Bei der Hydrolyse bildet sich *Benzaldehyd*. Chlorhydrat, Krystalle, F. 203 bis 204° (nicht 181° nach BUSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2137 [1896]), zers. sich an der Luft unter B. von Benzaldehyd. — Die Verss. lassen von neuem den Unterschied zwischen aliph. u. arom. Aldehyden u. ihren Derivv. erkennen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1883–87.) LINDENBAUM.

Karl Stosius und Ernst Philippi, *Über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak auf Zimtsäureäthylester*. Mitbearbeitet von **J. Kölbl u. H. Machon**. Zimtsäureäthylester gibt mit fl. NH_3 im Rohr nach 4 Monaten Zimtsäureamid, $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}$, aus W. F. 142° , sowie im Filtrat Aminohydrozimtsäure, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, F. 221 bis 222° , bei raschem Erhitzen 231° u. Aminohydrozimtsäureamid, als Oxalat, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2$, aus W. F. 193° isoliert. Aus dem Oxalat läßt sich mit CaCO_3 das freie Aminohydrozimtsäureamid, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ON}_2$, vom F. 88 — 110° gewinnen, bei längerem Erhitzen mit W. spaltet letzteres NH_3 ab u. liefert Zimtsäureamid. (Monatshefte f. Chemie **45**. 569—72. Wien, Lab. der Sanabo-Ges.) TAUBE.

Hans Stobbe, Annemarie Hensel und Walter Simon, *Die Photodimeren der Cinnamalmalon- und der Cinnamalessigsäure, des Cinnamalacetylacetons und des Cinnamalacetons*. Vff. vergleichen die Photopolymerisationen, Hydrogenisationen u. Bromierungen der im Titel genannten Cinnamalverb. Trotz gewisser Parallelen wollen sie noch keine Gesetzmäßigkeiten aufstellen. Sie selbst untersuchen das schon früher von RUHEMANN (Journ. Chem. Soc. London **85**. 1453; C. **1905**. I. 171) bearbeitete Photodimere von Cinnamalacetylaceton u. finden, daß sein Verh. nicht einem cyclo-Butanderiv. entspricht, sondern einer Trienverb., für die 3 Formeln aufgestellt werden, unter denen die Entscheidung noch nicht getroffen ist. Das dimere Cinnamalacetylaceton liefert nämlich bei der Oxydation mit KMnO_4 keine α -Truxillsäure, sondern Benzoesäure, Essig- u. Oxalsäure, nimmt bei der Red. nach PAAL mit Pd nur 2 Atome auf, läßt sich unter den Bedingungen, die für Biscinnamalmalonsäure gelten, nicht depolymerisieren. — Auch für die durch Vakuumdest. von Biscinnamalmalonsäure erhaltene dimere Cinnamalessigsäure B schlagen Vff. eine Trienformel vor, für ihr durch Photopolymerisation gewonnenes Isomeres A wird die schon von RIIBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 335; C. **1913**. I. 919) aufgestellte cyclo-Butanstruktur bestätigt. Das Verh. des dimeren Cinnamalacetons entspricht einer Verkettung zwischen C-Atomen, ähnlich der Konst. des dimeren Cinnamalacetylacetons.

Versuche. Dimeres Cinnamalacetylaceton, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Durch Photosynthese aus dem Monomeren. Farblose Krystalle aus A. vom F. 163° . Oxydation ergibt Benzoesäure, Essigsäure, Oxalsäure. 4 Atome Br reagieren mit 1 Mol. der Verb. unter Harzbildung. Reduktionsprod. $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_4$. Harz. Vers. zur Depolymerisation verlaufen negativ. — Cinnamalacetylacetondibromid, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2$. Tafeln aus PAe. oder CS_2 ; Zers.-Punkt 106° . — Cinnamalacetylacetontribromid, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}_3$. Nadeln aus Lg. Zers. bei 116° . Bromierungen in CO_2 -Atm. — Biscinnamalmalonsäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Aus Eg. F. 195° (starke Zers.). — Photodimere Cinnamalessigsäure A, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Nadelchen aus CH_3OH . F. 219° . — Dimere Cinnamalessigsäure B, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4$, F. 204° . Oxydation ergibt Benzoesäure. — Dibromid, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Br}_2$, hellgelbe plast. Masse (unrein). — Hexahydroderiv., $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4$. Durch Hydrieren mittels Pd. Bzl.-haltige Krystalle vom F. 60° bezw. 135 — 140° . Nadeln aus wss. A. F. 151 — 152° , ll. in A. u. Ä., unl. in PAe. u. Lg. — Depolymerisation nur bei Säure gelungen (durch Erhitzen, nicht durch Bestrahlung). — Monomeres Cinnamalaceton, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$. Nadeln aus A. u. W., F. 68° ; autoxydiert sich im Dunkeln. — Dimeres Cinnamalaceton, $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Farbloses Harz, unter verschiedenen Bedingungen photomerisiert; reagiert mit Phenylhydrazin u. Semicarbazid. — Oxime des dimeren Cinnamalacetons. (Anscheinend Gemisch von Monoxim u. Dioxim), $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}$ u. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$. Harz. — Oxydation des dimeren Cinnamalacetons mit KMnO_4 ergibt $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHO}$, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH}$, Brenztraubensäure. Depolymerisation durch ultraviolette Strahlen oder Erhitzen gelingt nicht. Die Polymerisation des Monomeren durch Erhitzen ergibt eine Verb. $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_8$, braungelbes Harz. (Journ. f. prakt. Ch. **110**. 129—52.) SCHUST.

G. Weißenberger und F. Schuster, *Über die Molekülverbindungen der Phenole*. V. Zur Kenntnis der Dampfdruckkurven. (IV. vgl. Monatshefte f. Chemie **45**. 413. 425; C. **1925**. I. 2625). Es werden die Dampfdruckkurven einer Reihe von binären

Systemen aufgenommen u. die Abweichungen Δ von der regelmäßigen Kurve, so wie das Mol.-Verhältnis bei Δ_{\max} bestimmt. *o*-, *m*-, *p*-Kresole in Bzl., u. *o*-, *m*-, *p*-Methylcyclohexanole in Bzl. zeigen Δ positiv, Δ_{\max} bei einem Mol.-Verhältnis 1:1; *cyclo-Hexanol* in Essigsäureäthylester, Δ positiv, $\Delta_{\max} = 1:2$; *o*-, *m*-, *p*-Kresole in A. *o*-, *m*-, *p*-Kresole in Aceton, *o*-, *m*-, *p*-Kresole in Ä. Δ negativ, $\Delta_{\max} = 1:2$; *cyclo-Hexanol* in Aceton u. *cyclo-Hexanol* in Methylalkohol Δ positiv, $\Delta_{\max} = 1:1$. Leitet man eine Formel ab, in der die Differenz Δ der entsprechenden Potenz der wirksamen Massen gleichgesetzt wird, so erhält man für die Differenz: „Partialdruck gemessen minus Partialdruck berechnet“ Werte, die sehr nahe an Null liegen. (Monatshefte f. Chemie 45. 437—48.) TAUBE.

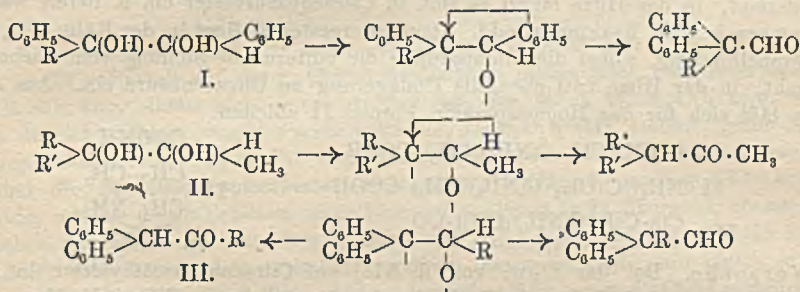
G. Weißenberger, F. Schuster und N. Mayer, *Über die Molekülverbindungen der Phenole*. VI. *Das Verhalten der Naphthole, der ar-Tetrahydronaphthole und verwandten Verbindungen*. (V. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. der Dampfdruckkurven von α -Naphthol-Methylalkohol, β -Naphthol-Aceton, *ar*-Tetrahydro- β -naphthol-A. u. Aceton ergibt für diese binären Systeme nur negative Dampfdruckkurven, wobei β -Naphthol eine wesentlich geringere Dampfdruckerniedrigung zeigt als Phenol, sein Hydrierungsprod. jedoch, das *ar*-Tetrahydro- β -naphthol, kommt dem Phenol in seiner Wrkg. vollkommen gleich, somit erhöht unsymm. Hydrierung den phenol. Charakter des Naphthols. Ferner werden untersucht *Tetrahydronaphthalin*-A., Aceton, Ä., Bzl., *n*-Hexan u. Chlf. mit positiven Kurven bis auf das Beispiel Chlf. mit negativem Δ . *cyclo-Hexanon*-A., Aceton, Bzl. u. Chlf. geben bis auf das System Chlf. mit $-\Delta$ positive Kurven. Ferner *Anethol*-A. positiv u. Chlf. negativ. Schließlich werden die Oberflächenspannung u. innere Reibung der untersuchten binären Systeme bei verschiedenen Konz. gegeben. (Monatshefte f. Chemie 45. 449—55. Wien, Univ.) TAUBE.

Hans Pringsheim und Jonas Bondi, *Über Bestandteile des Acetonöls*. Zur Unters. kam ein Acetonschweröl von der D.²⁰ 0,88. Die Zerlegung erfolgte durch fraktionierte Wasserdampfdest. in drei Teile. Weitere Trennung konnte nur durch langwierige Vakuumdestst. erreicht werden, wobei fünf größere Fraktionen herausdestilliert wurden. Es konnten isoliert u. identifiziert werden: *Trimethyl-1,3,3-cyclohexanon-5* (*Dihydro-i-phoron*), Kp.₁₁ 53,5—54°, gelbes Öl; *Trimethyl-1,3,3-cyclohexanon-6*, Kp.₁₁ 61°, farbloses Öl; *Trimethyl-1,3,3-[cyclohexen-6-on-5]*, Kp.₁₁ 74—75°, grüngelbes Öl; *i-Propyl-1-[cyclopenten-1-on-3]* (*Panacetophoron*), Kp.₁₁ 83,5—84,5°, bräunlichgelbes Öl; *Trimethyl-1,3,3-[bicyclo-[2,2,2]-hexen-5-on-2]*, Kp.₁₃ 93,5° hellgelbes Öl. Wo es durchführbar war, wurden zur Identifizierung (außer den Brechungsindices) die Darst. der Semicarbazone u. Oxime vorgenommen. Das *i-Propyl-1-[cyclo-penten-5-on-4]* wurde durch Oxydation zum δ -Oxy- γ -*i*-heptylsäurelacton identifiziert. In vielen Fällen war ein Vergleich mit den bereits auf synthet. Weg dargestellten Prodd. möglich. Vff. geben eine Theorie, wie man sich die Entstehung der cycl. Ketone unter den Bedingungen der techn. Darst. von Aceton aus Graukalk vorstellen kann.

Versuche: *Trimethyl-1,3,3-cyclohexanon-5*, C₉H₁₈O, Kp.₁₁ 53,5—54°, n_D¹⁵ = 1,4454, D.¹⁰ 0,8919, Semicarbazon, C₁₀H₁₀ON₃, weiße Krystalle, F. 202° (aus CH₃OH); *Oxim*, F. 57° (aus A.). — *Trimethyl-1,3,3-cyclohexanon-6*, C₉H₁₆O, Kp.₁₁ 61°, D.¹⁰ 0,900, n_D¹⁰ = 1,4543; Semicarbazon, C₁₀H₁₀ON₃, F. 162°; *Oxim*, C₉H₁₆:NOH, F. 106° (aus Ä.). — *Trimethyl-1,3,3-cyclohexen-6-on-5*, C₉H₁₄O, Kp.₁₁ 74—75°, n_D¹⁰ = 1,4764, D.¹⁰ 0,9223; Semicarbazon, C₁₀H₁₇ON₃, weiße Nadeln. F. 181—182° aus 50%₀ig. A.; *Oxim*, C₉H₁₄:NOH, F. 60° aus Ä.-Pae. — *i-Propyl-1-[cyclopenten-5(I)-on-4(3)]*, C₈H₁₂O, Kp.₁₁ 83—84,5°, n_D¹⁰ = 1,4789, D.¹⁰ 0,941; Semicarbazon, C₉H₁₅ON₃, F. 184 bis 185° (aus CH₃-OH). — δ -Oxy- γ -*i*-heptylsäurelacton, C₇H₁₂O₃, Kp.₁₁ 140—141° erstarrt zu kleinen Krystallen. — *Trimethyl-1,3,3-bicyclo-[2,2,2]-hexen-5-on-2*, C₁₁H₁₈O,

Kp.₁₃ 93,5°, n_D¹⁹ = 1,4918, D.¹⁹ 0,9754; Oxim, C₁₁H₁₀:NOH, F. 148° (aus Ä.-Lg.); Semicarbazon, C₁₂H₁₀ON₃, F. 121° aus Lg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1409—16. Berlin, Univ.) HORST.

J. Lévy und Roger Lagrave, *Vergleich der Wanderungsfähigkeit des Wasserstoffs und einiger Radikale der acyclischen Reihe*. (Vgl. TIFFENEAU u. ORECHOW, Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1639; C. 1925. I. 1287.) Die Frage der Wanderungsfähigkeit des Wasserstoffs ist noch nicht endgültig geklärt. Im allgemeinen wird angenommen, daß die Haftfestigkeit des H geringer ist als die von Radikalen. Stellt man jedoch den H einem cycl. oder hydrocycl. Radikal gegenüber, so wandert bekanntlich letzteres (I.); umgekehrt wandert der H, wenn ihm ein acycl. Radikal gegenübersteht (II.). Allerdings läßt sich in letzterem Falle einwenden, daß es sich einfach um eine Dehydratation zu RR'C : C(OH)(CH₃) handelt. Um diese Möglichkeit auszuschließen, wurden die Oxyde ungesätt. KW-stoffe vom Typus (C₆H₅)₂C : CHR zur Unters. herangezogen. Die Isomerisation, die sich wie immer unter Lsg. der Bindung zwischen O u. dem meistsubstituierten C vollzieht, führt zu einem Keton oder Aldehyd, je nachdem H oder R wandert (III.).

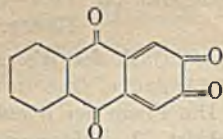


1,1-Diphenylpropen-1-oxyd, C₁₆H₁₄O. Aus (C₆H₅)₂C : CH·CH₃ u. Benzopersäure. Kp.₃₁ 178—180°, F. 34°. Liefert bei langsamer Dest. unter Atm.-Druck nur 1,1-Diphenylpropanon-2, (C₆H₅)₂CH·CO·CH₃ (Semicarbazon, F. 165—166°). — 1,1-Diphenylbuten-1-oxyd, C₁₆H₁₆O. Aus (C₆H₅)₂C : CH·C₂H₅. Kp.₁₈ 170—175°. Liefert ein Gemisch von viel 1,1-Diphenylbutanon-2, (C₆H₅)₂CH·CO·C₂H₅ (Semicarbazon, F. 194 bis 195°), u. wenig Diphenyläthylacetaldehyd, (C₆H₅)₂(C₂H₅)C·CHO (Semicarbazon, F. 175—176°). — Aus den Verss. folgt, daß hinsichtlich der Wanderungsfähigkeit der H beiden Radikalen u. C₂H₅ dem CH₃ überlegen ist (zu letzterem vgl. TIFFENEAU u. LÉVY, C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 312; C. 1923. III. 1220). (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1032—34.) LINDENBAUM.

A. Sakoschanasky, *Über ein fluorescierendes Derivat des β-Naphthols*. Man setzt das aus Chloralhydrat u. Dimethylanilin (+ ZnCl₂) bei ziemlich niedriger Temp. gebildete Kondensationsprod. der Formel (CH₃)₂N·C₆H₄·CH(OH)·CCl₃ (p) zu auf ca. 200° erhitztem β-Naphthol. Das entstandene Prod. löst sich in konz. NaOH mit tieferer Farbe u. wird von W. wieder gefällt, in konz. H₂SO₄ mit roter Farbe u. sehr starker grüner Fluorescenz, die auch beim Verdünnen mit W. nicht verschwindet, obwohl die meiste Substanz ausfällt. Chloralhydrat allein kondensiert sich mit β-Naphthol zu einem nicht fluorescierenden Prod. (Chem. News 131. 39.) LI.

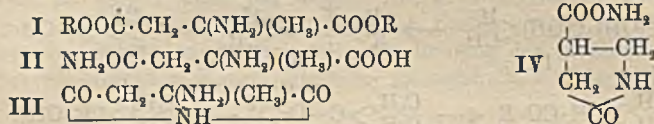
Munenari Tanaka, *Über Hystazarinchinon oder 2,3,9,10-Anthradichinon*. 3 g Hystazarin-Pyridinsalz werden mit wenig Eg. angerieben u. unter Rühren 6 g Pb-Tetraacetat allmählich zugesetzt, wobei die Farbe nach Braunrot umschlägt. Die Rk. ist beendet, wenn u. Mk. auf Zusatz von Eg. nicht mehr die gelben Krystalle des Hystazarins erscheinen. Man saugt ab, wäscht mit Eg., trocknet im Vakuum, entfernt etwas Hystazarin mit Pyridin u. kristallisiert wiederholt aus

Nitrobenzol um. Ausbeute 5%. Der Reinheitsgrad wird durch Best. der aus angesäuerten KJ-Lsg. abgeschiedenen Menge J ermittelt. Das 2,3,9,10-Anthradichinon, $C_{14}H_6O_4$ (nebenst.), bildet rote, kupferbronzeartige Nadeln, die sich bei ca. 315° dunkel färben, unl. in Ä., Chlf., Bzl., swl. in A., Aceton, Eg., Pyridin, zl. in w. Nitrobenzol. Die Lsgg. sind rot. Gibt mit verd. NaOH keine blaue Färbung wie



Hystazarin. Luftbeständig, aber empfindlich gegen HJ u. SO_2 , die es zu Hystazarin reduzieren. (Chem. News 131. 20—22.) LINDENBAUM.

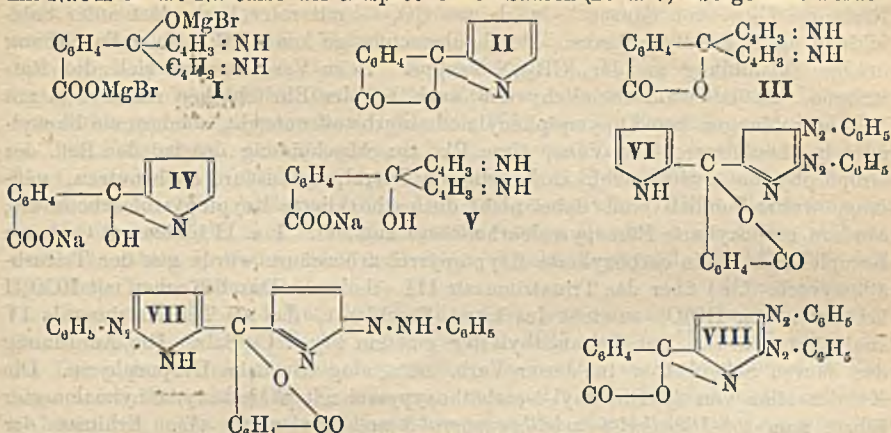
Karl Stosius und Ernst Philippi, *Über die Einwirkung von Ammoniak auf die Ester der Citraconsäure, Mesoconsäure und Itaconsäure*. Bei der Einw. von fl. NH_3 auf Citraconsäureester wird zunächst NH_3 an die Doppelbindung addiert u. Homoasparaginsäureester (I) gebildet u. aus diesem weiter das Homoasparaginsäureamid. Dieses kann NH_3 verlieren u. Homoasparaginimid (III) oder Homoasparagin (II) liefern. Mesoconsäureester liefert mit fl. NH_3 in der Kälte hauptsächlich Mesoconsäureamid, in der Hitze lagert es sich in Citraconsäureester um u. liefert weiter die entsprechenden Reaktionsprod. Itaconsäureester addiert in der Kälte NH_3 an die Doppelbindung, wobei die Aminogruppe die entfernteste Stellung vom Carboxyl aufsucht, in der Hitze tritt ebenfalls Umlagerung zu Citraconsäure ein. Aus den Vers. läßt sich für das Homoasparagin Formel II ableiten.



Versuche. Bei der Einw. von fl. NH_3 auf Citraconsäureäthylester in der Kälte entstehen: nach 5 Tagen Homoasparaginsäureäthylester, $C_8H_{17}O_4N$, Kp.₁₂ 118 bis 119° , nach 1 Monat Homoasparaginsäureamid, $C_8H_{11}O_3N_2$, Nadeln aus wss. A., F. 175° , ll. in W., wl. in A., durch Verseifen daraus Homoasparaginsäuremonamid (Homoasparagin), $C_8H_{10}O_3N_2$, Rhomboeder aus W., F. 242° , Oxalat des Diamids, $C_{11}H_{14}O_5N_6$, aus A., F. 237° . Längeres Einwirken des NH_3 verbessert die Ausbeuten an Diamid, ohne daß der Homoasparaginsäureester ganz verschwindet. Citraconsäuremethylester gibt mit fl. NH_3 nach 12 Tagen Homoasparaginsäureamid wie oben u. Verb. $C_8H_8O_2N_2$ aus Methylalkohol, F. 185° , der die Formel III eines Homoasparaginsäureimids zugeschrieben wird. — Homoasparaginsäure, $C_8H_{10}O_3N$, aus W., F. 232° , aus Homoasparagin mit HCl. Mesoconsäuremethylester, Kp.₁₂ 89° , mit KOH verseift, liefert Mesocon- α -estersäure, $C_7H_{10}O_4 = (CH_3)(COOH)C : C : H(COOC_2H_5)$, u. diese mit fl. NH_3 nach einem Monat Homoasparagin vom F. 242° , u. in den Mutterlaugen α -Mesoconaminsäure, $C_8H_7O_3N$, aus W., F. 220° . Mesoconsäurediäthylester liefert mit fl. NH_3 in der Kälte nach 3 Wochen Mesoconsäureamid, $C_8H_8O_2N_2$, aus W., F. 176° , in der Hitze Homoasparaginsäurediäthylester u. -imid. Itaconsäurediäthylester liefert mit fl. NH_3 in der Kälte 2-Oxopyrrolidin- α -carbonsäureamid, $C_6H_8O_2N_2$ (IV), aus wss. A., F. 217° , ll. in W., wl. in A., in der Hitze Homoasparaginsäureimid vom F. 192° (unkorr.). (Monatshefte f. Chemie 45. 457—70. Wien, Lab. der Sanabo-Ges.) TAUBE.

Bernardo Oddo und Quintino Mingoia, *Synthesen mittels des Magnesylypyrrols*. Serie II. (V. Mitt.) Pyrrolphthalide. (Vgl. Memorie R. Accad. Naz. dei Lincei [5] 14. 510; C. 1924. II. 2402.) Bei der Einw. von 2 Moll. Magnesylypyrrol auf $\frac{1}{2}$ Mol. Phthalsäureanhydrid bildet sich Verb. I, die bei der Zers. durch Säuren in das Pyrrolenphthalid (II) übergeht unter gleichzeitiger Abspaltung eines Mol. Pyrrol. Wie das Pyrrolphthalin (III) kuppelt auch II mit Diazoverbb. zu Bisazoverbb.

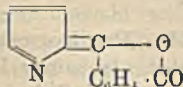
Da die Kuppelung in alkal. Lsg. erfolgt, müssen II u. III vorher durch Kochen mit NaOH in die Na-Salze der entsprechenden Säuren (IV u. V) übergeführt werden.



Versuchsteil. Bei der Einw. von *Magnesylypyrrol* (aus 11 g C_2H_2Br , 2,4 g Mg u. 6,7 g Pyrrol) auf 7,4 g (durch Sublimation gereinigtes) *Phthalsäureanhydrid* in h. äth. Lsg. bildete sich ein rotbrauner Nd., der durch W. u. CO_2 zers. wurde; aus der äth. Schicht wurde *Pyrrolenphthalid*, $C_{12}H_8O_2N$ (II), isoliert, gelbe Nadeln durch Sublimation, F. 240°. Die wss. Schicht wurde mit Ä. extrahiert u. angesäuert, wobei die *Pyrrolenphenylcarbinol-o-carbonsäure*, $C_{12}H_8O_3N$ (analog IV), erhalten wurde, welche durch Erhitzen unter Wasserabspaltung in II übergeht, ebenso beim Kochen der wss. Lsg., besonders in Ggw. von NH_3 ; NH_4 -Salz, lange weiße Nadeln, F. 230°, gibt in wss. Lsg. mit $FeCl_3$ gelben, amorphen Nd., mit $HgCl_2$ weißen, amorphen Nd., mit Cu-Salzen grüne, amorphe Ndd., mit $CaCl_2$ krystallin. Nd. (Rosetten); Ag-Salz, wl. in W. — *Bisazopyrrolphthalein*, $C_{22}H_{20}O_2N_8$ (VI oder VII), aus 1 Mol. Pyrrolphthalein (III) in alkal. Lsg. (durch Kochen erhalten) u. 2 Moll. Benzoldiazoniumchlorid bei 0°, wobei sich sofort ein rotbrauner Nd. abscheidet, ll. in Bzl. u. Aceton, l. in A., Ä. u. Eg., wl. in Bzn. u. PAe., unl. in W., F. 126°, aus verd. A. — *Bisazopyrrolenphthalid*, $C_{24}H_{16}O_2N_8$ (VIII), aus 1 Mol. II (in alkal. Lsg.) u. 2 Moll. Benzoldiazoniumchlorid bei 0°, rotbrauner Nd., ll. in Bzl., Ä., l. in A. u. Eg., fast unl. in PAe., Bzn., unl. in W., F. 108–110°, aus A. — Bei Verss. aus II u. der äquimol. Menge Diazoverb. eine Monoazoverb. zu erhalten, blieb stets die Hälfte des angewandten II unverändert. (Gazz. chim. ital. 55. 235–41.) ZA.

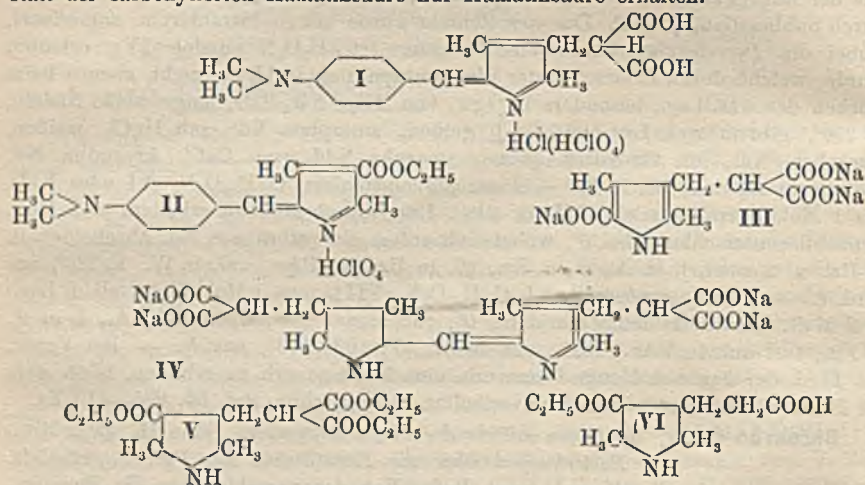
Bernardo Oddo, *Synthesen mittels des Magnesylypyrrols*. Serie II. (VI. Mitt.) *Bemerkungen über die Konstitution des Pyrrolenphthalids*.

(V. vgl. vorst. Ref.) Von den verschiedenen für *Pyrrolenphthalid* in Frage kommenden Formeln entscheidet sich Vf. für nebensteh. Formel, welcher die Pyrroleninform zugrunde liegt, da diese die B. u. das Verh. des *Pyrrolenphthalids* am besten erklärt. (Gazz. chim. ital. 55. 242–45. Pavia, Univ., Ist. chim.-farmaceut.) ZANDER.



Hans Fischer und Costin Nenitzescu, *Synthese der carboxylierten Kryptopyrrolcarbonsäure und einiger Methene, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der Ehrlichschen Dimethylamidobenzaldehydreaktion*. (Vgl. S. 563.) Die carboxylierte Kryptopyrrolcarbonsäure bildet unter den Bedingungen der Ehrlichschen Aldehydrk. mit $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ in salzsaurer Lsg. das kryst. Chlorhydrat eines Phenylmethenfarbstoffes (I), der bei Verwendung von $HClO$, statt HCl als analysenreines Perchlorat abgeschieden werden konnte. Aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyrpyrrol entsteht

unter analogen Bedingungen das Phenylmethen (II). Aus I. konnte auch das freie Methen in Form des Dinatriumsalzes isoliert werden, das sich in W. mit gelber Farbe bei Ggw. von Säuren — auch von CO_2 — mit roter Farbe löst unter Salz- bildung am N des Pyrrolkerns. Durch überschüssige konz. HCl erfolgt Entfärbung infolge Salz- bildung an der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe. Beim Verd. erneut sich die Rot- färbung. Es ist wahrscheinlich, daß auch bei der Ehrlichschen Aldehydrk. mit Mesobilirubinogen kein Dipyrrophyphenylmethanfarbstoff entsteht, sondern ein Phenyl- pyrrolymethenkörper. Der Vers., diese Rk. zur Abscheidung der bei der Red. des Uroporphyrins entstehenden carboxylierten Pyrrolpropionsäure zu benutzen, miß- lang, wahrscheinlich weil dabei nicht die carboxylierte Kryptopyrrolcarbonsäure, sondern carboxylierte Hämopyrrolcarbonsäure entsteht. I u. II bilden mit Cu keine Komplexsalze. Die carboxylierte Kryptopyrrolcarbonsäure wurde aus der Tricar- b- äthoxyverb. (I. c.) über das Trinatriumsalz III erhalten. Durch Kochen mit HCO_2H bei Ggw. von HClO_4 entsteht das kryst. Perchlorat, das als Tetranatriumsalz IV analysiert wurde. Der Tetramethylester gibt ein kryst. Cu-Salz. Die Anordnung der sauren Seitenketten in dieser Verb. ist analog wie beim Uroporphyrin. Die Kondensation von 2,5-Dimethyl-4-carbäthoxyppyrol mit β -Methoxymethylmalonester führte zum 2,5-Dimethyl-4-carbäthoxyppyrol-3-methylmalonester (V). Erhitzen der freien Säure führte zu 2,5-Dimethyl-4-carbäthoxyppyrol-3-propionsäure (VI). Bei der Verarbeitung des Kondensationsprod. von β -Methoxymethylmalonester mit Acet- essigester entsprechend den Angaben der Küsterschen Hämaminsäuresynthese, wurde statt der carboxylierten Hämaminsäure nur Hämaminsäure erhalten.



2,4-Dimethyl-5-carboxypyrrrol-3- β -methylmalonsäure (vgl. III). Das hygroskop. Trinatriumsalz wird mit BaCl_2 in das wl. Bariumsalz übergeführt. In saurer Lsg. wird das α -ständige Carboxyl leicht abgespalten unter B. von 2,4-Dimethylpyrrrol-3-methylmalonsäure. F. zwischen $85-90^\circ$ (Zers.) ohne zu kristallisieren. Ll. in W. u. A., swl. in Ä., Chlf. u. PAe. — Bis-(2,4-dimethyl-3-methylmalonsäurepyrrrol-5)-methen. Das Perchlorat kristallisiert in langen gelben Nadeln. Das Tetra- natriumsalz, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_4$ (IV), kristallisiert aus W. + A. — Tetramethyl- ester, Hydrochlorid, $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}$, aus Chlf. + PAe. Orangerote Krystalle, F. 218° unter schwach dunkelblauer Luminescenz. Bei 190° Dunkelfärbung. — (p-Dimethylaminophenyl)(2,4-dimethylpyrrrolen)-3- β -methylmalonsäuremethen, Hydro- chlorid, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}_3\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (I). B. aus III mit $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$ in saurer Lsg. Violette Nadeln, F. 190° . Perchlorat, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}_3\text{Cl}$, Platten aus A.,

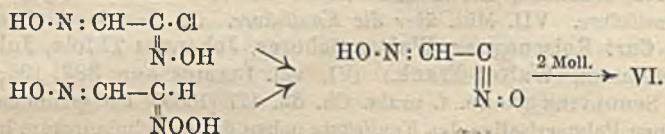
im auffallenden Licht grünviolett, im durchfallenden braun, l. in A. mit blauer Farbe. Di-Na-Salz, $C_{10}H_{20}O_4N_2Na_2$, gelbe Krystalle aus W. + A. Bei 60° Dunkelfärbung. — (*p*-Dimethylaminophenyl-)(2,4-dimethylpyrrolen-3-carbäthoxy)methen, $C_{18}H_{20}O_4N_2Cl$ (II), Platten aus A. — 2,5-Dimethyl-4-carbäthoxyppyrol-3- β -methylmalonester, $C_{17}H_{20}O_6N$ (V), Krystalle aus W., F. 81°. — Freie Malonsäure, $C_{12}H_{17}O_6N$, aus W., F. 195°. Beim raschen Erhitzen über den F. entsteht 2,5-Dimethyl-4-carbäthoxyppyrol-3-propionsäure, $C_{12}H_{17}NO_4$ (VI), aus W. Krystalle vom F. 178°.

Mit Feistmann: Hämatisäure, $C_8H_8O_5$, aus methoxymethylmalonsaurem Äthyl mit $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, $CH_3(CO)_2O$ u. $ZnCl_2$ (1 Stde. Erhitzen). Das Öl dest. bei 20 mm bei 79°. Ausbeute 70%. Die Anlagerung von HCN u. Verseifung des Cyanhydrins erfolgte nach KÜSTER (ABDERHALDENS Handbuch der Biolog. Arbeitsmethoden Abt. I, Teil 8, Heft 2, S. 266.) (Ztschr. f. physiol. Ch. 145. 295—307. München, Techn. Hochschule.) GUGGENHEIM.

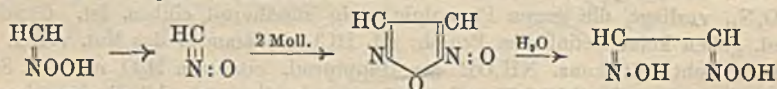
Gustav Heller und Rudolph Fuchs, *Neue Isomeren in der Isatinreihe*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2771; 53. 1545; C. 1917. I. 210; 1920. III. 666.) Bei der Darst. des Isatols aus kalt dargestelltem Isatinsilber u. Benzoylchlorid in Bzl.-Lsg. durch Umsetzung bei Zimmertemp. entstand neben dem bekannten (α)-Isatol u. Isatin ein neues isomeres „ β -Isatol“ unbekannter Konst. In äth. Lsg. wird kein α -, nur β -Isatol erhalten. — β -Isatol, $C_8H_5O_3N$. Aus kalt dargestelltem Isatinsilber u. Benzoylchlorid in Ä. durch längeres Stehen im Dunkeln, neben *AgCl*, *Isatin*, *N-Benzoylisatin*, *Benzoessäureanhydrid*; wird durch Ausziehen der Rk.-Prodd. mit Bzl., der dadurch gewonnenen Fraktionen mit Essigester isoliert; aus Aceton + Lg. F. 162—163,5° (Aufschäumen). Orange-gelb, in Phenol trimolekular, gibt Indopheninrk., reagiert nicht mit Phenylhydrazin, aber mit Diazomethan, ist unbeständig in Lösungsm., lagert sich nach 2 Monaten zum Teil in die α -Verb. um. (Journ. f. prakt. Ch. 110. 283—88. Leipzig, Univ.) SCHUSTER.

Heinrich Wieland, *Die Polymerisation der Knallsäure. i-Cyanilsäure und erythro-Cyanilsäure*. VII. Mitt. über die Knallsäure. (In Gemeinschaft mit Arthur Baumann, Curt Reisenegger, Walter Scherer, Johannes Thiele, Julius Will, Hans Haussmann, Walter Frank.) (VI. vgl. LIEBIGS Ann. 392. 196; C. 1912. II. 2053.) SCHOLVIEN (Journ. f. prakt. Ch. 32. 477 [1885]) hat gefunden, daß bei der spontanen Polymerisation der Knallsäure neben der *m*-Fulminursäure in winzigen Mengen eine andere polymere Säure, die *i*-Cyanilsäure, entsteht, ausgezeichnet durch den Übergang in carminrote Alkalisalze beim Kochen mit starken Laugen. Er hielt dieselbe ebenfalls für ein Trimeres der Knallsäure. Nachdem zunächst ein Verf. ermittelt wurde, das diese Säure in etwas größeren Mengen liefert, wurde an den Salzen u. Acylverb. festgestellt, daß eine vielfach polymerisierte Knallsäure, $C_4H_4O_4N_4$, vorliegt, die gegen Phenolphthalein annähernd einbas. ist. Oxydation u. Red. geben keine definierten Prodd. Sd. HCl zertrümmert das Mol. völlig. Dagegen entsteht mit konz. NH_4OH als Hauptprod. eine um H_2O reichere Säure, *Hydrato-i-cyanilsäure*, $C_4H_6O_4N_4$, die auch noch in die roten Alkalisalze übergeht, daneben eine neue Säure von der Zus. $C_4H_4O_4N_4$, die *m*-Cyanilsäure. — Bei der Einw. von Anilinchlorhydrat auf *i*-Cyanilsäure tritt $>N \cdot C_6H_5$ an die Stelle von $>N \cdot OH$, das als NH_2OH abgespalten wird. Die neue Verb. wird von HCl zerlegt in Anilin, Ameisensäure u. eine Verb. $C_3H_3O_3N_3$, die als α -*i*-Nitroso- β -nitropropionitril oder *Cyanmethazonsäure* (I.) erkannt wurde, da sie mit Diazoniumsalz ein Prod. von den Eigenschaften eines nitrierten Phenylhydrazons u. mit Br ein Prod. vom typ. Geruch der Bromnitroverb. liefert, also eine prim. NO_2 -Verb. sein muß, während die isomere Fulminursäure (II.), eine sek. NO_2 -Verb., diese Rkk. nicht zeigt. Es lag nun nahe, der um $CHON$ reicheren *i*-Cyanilsäure die Formel III. zu erteilen, die den Abbau zu I. recht gut erklären würde, aber ihre schwach saure Natur u. der Umstand, daß bei der alkal. Verkochung zu den roten Salzen

kein NH_3 abgespalten wird, sprechen dagegen. — Bei vorsichtiger Behandlung mit SOCl_2 oder PCl_5 geht *i*-Cyanilsäure in die um H_2O ärmere *Anhydro-i-cyanilsäure*, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_4$, eine neutrale Substanz, über, bei energ. Einw. von SOCl_2 in die um $2\text{H}_2\text{O}$ ärmere Verb. $\text{C}_4\text{O}_2\text{N}_4$, die als *Dicyanfuroxan* (IV.) erkannt wurde. IV. hat sich als ident. erwiesen mit dem Reaktionsprod. von konz. H_2SO_4 auf II., welches STEINER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 784 [1876]) für „Nitroacetonitril“ gehalten hatte; als Nebenprod. entsteht dabei das von ULPANI (Gazz. chim. ital. 32. 203 [1902]) aufgeklärte *Furoxandicarbonamid* (V.). Bzgl. des Übergangs von II. in IV. u. V. sei auf das Schema im Original verwiesen. — Nachdem *i*-Cyanilsäure als ein mit V. isomeres Furoxanderiv. erkannt war, war die Herkunft der CN-Gruppen in IV. festzustellen. Aufklärung gab die Rk. mit HNO_2 . Dabei entsteht unter Entw. von N_2O glatt der *Furoxandialdehyd*, der zwar nicht kristallisiert, aber ein *Dianil* gibt u. mit NH_2OH in *i*-Cyanilsäure zurückgeht. Letztere ist also zweifellos *Furoxandialdoxim* (VI.); die leichte H_2O -Abspaltung ist verständlich, ebenso daß V. von SOCl_2 nicht angegriffen wird. Das mit Anilin entstehende Prod. wird demgemäß nach VII. formuliert, doch sei hier gleich bemerkt, daß diese Formel neuerdings (Anm. bei der Korrektur) durch die offene Formel VIII. ersetzt werden mußte (über den Grund vgl. unten), deren Abbau zu I. ohne weiteres klar ist. — Der Anhydro-*i*-cyanilsäure kommt Formel IX. oder X. zu; die eine Aldoximgruppe in VI. ist anhydriert worden, die andere hat Beckmannsche Umlagerung erlitten. — Die Hydrato-*i*-cyanilsäure endlich ist durch hydrolyt. Ringaufspaltung von VI. zustande gekommen u. besitzt Formel XI. — Gestützt wird Formel VI. durch zwei verschiedene Synthesen der *i*-Cyanilsäure: 1. HCl -Abspaltung aus der alkaliempfindlichen Form des *Chlorglyoxims*; es wird nicht HOCl eliminiert, wie HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 701 [1892]) meinte. 2. H_2O -Abspaltung aus der *Methazonsäure*. Beide Synthesen führen über das gleiche Nitroxid, das sich spontan zu VI. dimerisiert:



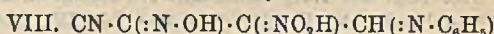
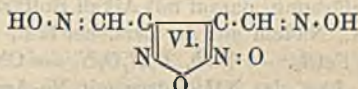
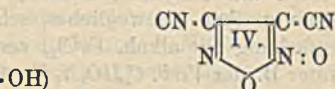
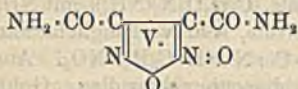
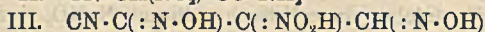
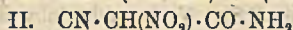
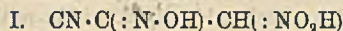
Die 2. Synthese wurde bereits von STEINKOPF (Journ. f. prakt. Ch. 81. 226 [1910]) aufgefunden u. das erhaltene, mit VI. ident. Prod. als α -*Methazonsäureanhydrid*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_4$, bezeichnet. Nitromethan kann so bequem mit 30—40% Ausbeute in VI. übergeführt werden. Die bisher ungeklärte Umwandlung von Nitromethan in Methazonsäure ist jetzt so zu verstehen:



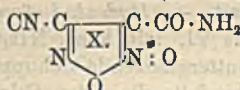
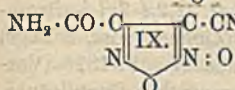
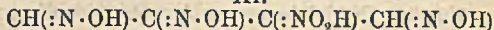
Ebenso unzweifelhaft führt die Polymerisation der Knallsäure über das *i*-Nitrosoacetonitriloxyd, $\text{CH}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}:\text{N}:\text{O}$, das sich teils zu VI. dimerisiert, zum größeren Teil noch 1 Mol. Knallsäure aufnimmt u. *m*-Fulminursäure bildet.

Die den roten Alkalisalzen (vgl. oben) zugrunde liegende Säure wird *erythro-Cyanilsäure* genannt. Sie ist, wie die Zus. der Salze zeigt, mit VI. isomer, obwohl 1 Mol. Krystallwasser auf keine Weise entfernt werden kann u. daher anfangs die Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_4$ angenommen wurde. Aus demselben Grunde wird bei der Mol.-Gew.-Best. nur etwa der halbe Wert dieser Formel gefunden. Das Krystallwasser kann jedoch durch CH_3OH ersetzt werden, der etwas lockerer haftet. Die Frage nach der Konst. der Säure wurde durch ihre Umwandlung in *N*-Oxytriazoldicarbonsäure (XVI.) mittels starken Alkalis entschieden. Unter Anlehnung an

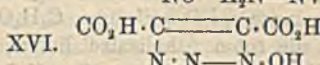
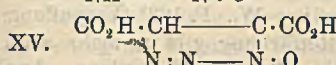
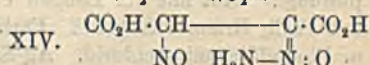
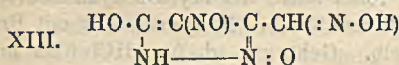
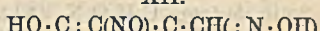
eine ähnliche Rk. (vgl. WIELAND u. GMELIN, LIEBIGS Ann. 375. 297 [1910]) u. unter der Annahme, daß sich eine Aldoximgruppe in CONH_2 umlagert, gelangen Vf. von VI. über XI. u. XII. zur Formel XIII. eines Pyrazolderiv. für die erythro-Cyanilsäure, deren Umwandlung in XVI. sich über XIV. u. XV. vollzieht, indem gleichzeitig die andere Aldoximgruppe über CN oder CONH_2 in CO_2H übergeführt wird.



XI.



XII.



i-Cyanilsäure (*Furoxandialdoxim*), $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_4$ (VI). 1. Aus 50 g Hg hergestelltes Knallquecksilber wird in 100 ccm W. bei nicht über 5° mit 150—200 g 4%ig. Na-Amalgam versetzt, bis in der Lsg. kein Hg mehr nachweisbar ist. Die vom Hg getrennte Lsg. wird in auf -18° gekühlte HNO_3 (D. 1,4) langsam einturbiniert (Temp. unter -10°). Nach 2 Stdn. wird die *m*-Fulminursäure abgesaugt. Das Filtrat scheidet im Eisschrank langsam VI. aus. Ausbeute selten über 2 g. 2. Eine äth. Lsg. von Chlorglyoxim wird mit NaHCO_3 u. wenig W. geschüttelt. Beim Einengen der äth. Lsg. fällt erst ein rotes Nebenprod. vom F. 172° (Zers.) aus. Ausbeute ca. 50%. 3. Man trägt 18,4 g Methazonsäure in 20 ccm eisgekühlte konz. H_2SO_4 ein (Temp. unter 30°) u. fügt währenddessen zweimal je 10 ccm 25%ig. Oleum hinzu. Nach 1-std. Stehen bei 10° wird auf Eis gegossen. Ausbeute an sofort hinreichend reinem Prod. 64—65%. [Dem von STEINKOPF (l. c.) aus VI. durch kurzes Kochen mit W. erhaltenen β -Methazonsäureanhydrid, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_4$, muß Formel III. zukommen, denn es liefert mit Phenyl diazoniumchlorid dasselbe nitrierte Phenylhydrazon wie I. (vgl. unten). Mit Anilinchlorhydrat erhält man aus ihm dasselbe Anil wie aus VI., u. dies ist der Grund, weshalb die cycl. Formel VII. für das Anil durch die offene Formel VIII. zu ersetzen ist (vgl. theoret. Teil.) VI. bildet Prismen aus W., F. 170 — 172° (Zers.), wl. in k. W., zl. in Ä., ll. in A., Aceton, Eg., unl. in Bzl. Reduziert weder ammoniakal. Ag-Lsg. noch Fehlingsche Lsg. Keine Färbung mit FeCl_3 . Bei kurzem Kochen mit Laugen Rotfärbung (erythro-Cyanilsäure). Mit sd. HCl Spaltung in CO_2 , Oxalsäure, HCN, 2 Moll. NH_2OH u. etwas über 1 Mol. NH_3 . Ag-Salz, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_4\text{Ag}$, mit AgNO_3 + Spur NH_4OH , Krystalle. Saures K-Salz, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_4\text{K}$ + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_4$, mit $\frac{1}{2}$ Mol. alkoh. KOH, Krystalle. — *Dibenzoylverb.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4$, Nadeln aus Eg., F. 181° (Zers.). — *Di-acetylverb.*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_4$, Nadeln aus A., F. 134° . — *Aniloxim des Furoxandialdehyds*, $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_4$ (VII., neuerdings VIII.). Aus VI. u. Anilinchlorhydrat in sd. W. Grünstichig gelbe Nadeln aus A., F. 119° , unl. in W., wl. in k. A., ll. in Ä., unl. in

Säuren. Versetzt man die Lsg. in absol. A. mit alkoh. NaOH u. etwas \ddot{A} ., so fällt ein gelbes Na-Salz aus, das mit verd. HCl eine *isomere Verb.* $C_{10}H_9O_3N_4$ liefert, gelbe Krystalle aus Aceton + W., F. 145° (Zers.). — In ähnlicher Weise entsteht das VII. (VIII.) analoge *Phenylhydrazon*, $C_{10}H_9O_3N_5$, rotbraune Krystalle aus A. + W., F. 173° (Zers.). — *Cyanmethazonsäure*, $C_3H_3O_3N_3$ (I.). Aus VII. (VIII.) durch Dest. mit 2-n. HCl, Destillat u. Rückstand ausäthern, unter 1 mm aus 70° w. Bad übertreiben. Bewegliches, schwach äth. riechendes Öl, zl. in W. mit saurer Rk. Rotfärbung mit alkoh. $FeCl_3$, verschwindet mit HCl. Verbraucht in wss. Lsg. 6 Br unter B. der *Verb.* $C_3HO_3N_3Br_2$ (nicht rein erhalten). Gibt mit $NaNO_2$ + Säure Blaufärbung, darauf mit Alkali Rotfärbung. NH_4 -Salz, $C_3H_2O_3N_3(NH_4)$, mit NH_3 -Gas in \ddot{A} ., Nadeln aus A., Zers. bei 124°, sl. in W.; tiefrote, sehr vergängliche Färbung mit $FeCl_3$. — *Verb.* $C_9H_7O_3N_5 = CN \cdot C(:N \cdot O)H \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NO_2$. Aus der wss. Lsg. des NH_4 -Salzes mit Na-Acetat u. Phenyl diazoniumchloridlsg. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 128° (Zers.), wl. in W., zl. in A., ll. in \ddot{A} . Lsgg. in Alkalien u. konz. H_2SO_4 rot. Aus der alkal. Lsg. fällt Säure eine *isomere Verb.* $C_9H_7O_3N_5$, gelbgrüne Nadelchen aus A., F. 209° (Zers.); entsteht direkt, wenn man obige Kuppelung in alkal. Lsg. vornimmt. — *Hydrato-i-cyanilsäure (1,2,4-Tri-i-nitroso-3-nitrobutan)*, $C_4H_4O_5N_4$ (XI.). Aus VI. mit konz. NH_4OH (Zimmertemp., 3 Tage) über das gelbe NH_4 -Salz. Perlmutterglänzende Schuppen aus W., F. 187° (Verpuffung). Gibt mit sd. Laugen ebenfalls die roten Salze der erythro-Cyanilsäure, mit $FeCl_3$ Braunrotfärbung. Färbt sich am Licht braun. Reagiert nicht mit Br u. Phenyl diazoniumchlorid. Ag-Salz orangegeb. Geht mit sd. 5-n. HCl über in die isomere *epi-Cyanilsäure*, $C_4H_4O_4N_4$, Prismen aus W., F. 162° (Verpuffung), die nicht die roten Alkalisalze liefert, mit $FeCl_3$ Rotfärbung gibt u. mehr als 1 Mol. Alkali verbraucht. — *m-Cyanilsäure*, $C_6H_4O_4N_4$. Aus der Mutterlauge des NH_4 -Salzes von XI. wird das farblose NH_4 -Salz, $C_6H_3O_4N_4(NH_4)$, F. 147° (Zers.) gewonnen. Besser aus VI. mit sd. gesätt. $Ba(OH)_2$ -Lsg. über das Ba-Salz, $(C_6H_3O_4N_4)_2Ba$. Ag-Salz citronengelb. Die freie Säure bildet Tafeln, F. 70° (Zers. gegen 143°), sl. Erinnert in ihren Rkk. an I. Die wss. Lsg. des NH_4 -Salzes gibt mit $FeCl_3$ sehr vergängliche Rotfärbung u. mit Na-Acetat u. Diazosalz die *Verb.* $C_{10}H_9O_4N_6$, gelbe Krystalle aus A., F. 143° (Zers.). — *Anhydro-i-cyanilsäure (Cyanfuroxancarbanamid)*, $C_4H_2O_4N_4$ (IX. oder X.). Aus VI. mit $SOCl_2$ (Wasserbad) oder besser mit PCl_5 in \ddot{A} . Nadeln aus W., F. 187° (Zers.), wl. in k. W. (neutral), ll. in h. W., A., \ddot{A} . Verbraucht ca. 2 Moll. Alkali in der Wärme (Aufspaltung). Mit sd. Alkali werden 1 Mol. NH_3 u. weniger als 1 Mol. CO_2 abgespalten, aus der Lsg. wurden zwei Säuren, FF. 191 u. 158° (Zers.), isoliert. — *Dicyanfuroxan*, $C_4O_2N_4$ (IV.). 1. Aus VI. mit sd. $SOCl_2$ (5 Min.). Der Rückstand wird mit Dampf dest. 2. Durch Erhitzen von fulminursauerm NH_4 mit konz. H_2SO_4 , F. 42°. — *Furoxandialdehyd*. VI. wird in konz. H_2SO_4 gel. u. $NaNO_2$ eingetragen (Temp. bis 30°), nach $\frac{1}{2}$ Stde. auf Eis gießen, N_2O im Vakuum entfernen, ausäthern, Lsg. vorsichtig mit Bicarbonat schütteln. Hellgelber Sirup, Aldehydrkk., keine B. der roten Salze mit sd. Lauge. Wird von Alkali, auch Soda, in anderer Weise verändert. — *Dianil*, $C_{16}H_{15}O_2N_4$. Durch vorsichtiges Erwärmen mit Anilin in 2-n. Essigsäure + A. Hellgelbe Krystalle aus A., F. 166° (Zers.).

erythro-Cyanilsäure, $C_4H_4O_4N_4 + H_2O$ (XIII.). Erhitzt man VI. mit 50%ig. KOH auf dem Wasserbad, so färbt sich unter stürm. Rk. die Lsg. dunkelcarminrot (mit A. fällt das K-Salz aus). Zur Gewinnung der freien Säure zers. man direkt mit HCl 1:3 unter Eiskühlung. Ausbeute bis 75%. Ziegelrotes krystallin. Pulver, verpufft bei 125°, wl. in W. mit saurer Rk., zl. in CH_3OH , Pyridin, wl. in Eg., unl. in \ddot{A} ., Bzl. Die kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in i-Chinolin ($K = 7,6$) ergab 112,7 u. 103. Löst man die Säure in sd. CH_3OH , so erhält man rote Nadelchen von der Zus. $C_4H_4O_4N_4 + CH_3OH$, die nach 3 Tagen im Vakuumexsiccator erst

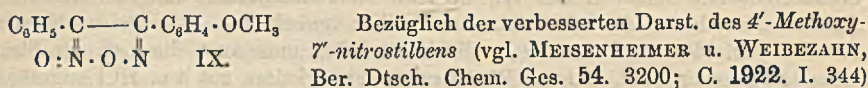
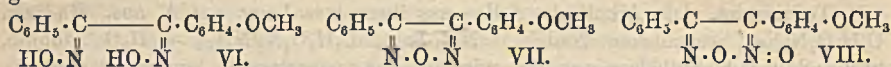
ca. 20% CH_3OH verloren hatten. Die Säure gibt mit FeCl_3 Rotfärbung u. löst sich unverändert in konz. H_2SO_4 (rot). Mit h. konz. HCl werden N , CO_2 u. NH_2OH abgespalten. Verbraucht genau 4 Br in wss. Lsg. unter Abspaltung von 1 N_2 u. weniger als 1 CO_2 . Wird durch nitrose Gase zerstört, dabei bildet sich NH_4 -Tetraoxalat. Die Alkalisalze fallen aus ihren wss. Lsgg. mit A. aus. Na-Salz, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{Na}_2$, carminrote Nadeln. NH_4 -Salz, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2(\text{NH}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$, dunkle, bronzeglänzende Stäbchen aus W., wird im Vakuumexsiccator langsam wasserfrei. Ag-Salz dunkelgrün, Cu-Salz olivbraun, Ba-Salz dunkelrot. — *N-Oxytriazoldicarbon-säure* (XVI). VI. wird mit 50%ig. KOH wie oben umgesetzt, die Lsg. zur Sirup-dicke eingekocht (NH_3 -Entw.), Rückstand nach Erkalten mit 4-n. HCl angesäuert (die Lsg. enthält danach viel HCN). Das in Nadeln ausfallende saure K-Salz, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{K}$, aus konz. HCl umkrystallisiert, verkohlt bei 222° , ohne zu schm. Wird zur Gewinnung der freien Säure in das Ag-Salz übergeführt, dieses mit verd. HCl zerlegt u. das Filtrat im Vakuum eingedunstet. Schuppen, F. 90° im Kristallwasser, nach Trocknen F. 164° (Zers.), wie in der Literatur angegeben. — Aus der Mutterlauge des sauren K-Salzes wurde nach Abstumpfen auf schwache Kongork., Verdampfen u. Extrahieren mit Aceton eine Säure von der Zus. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_4$ isoliert, Nüdelehen aus W., F. 175° (Zers.), von saurer Rk. Mit FeCl_3 braune Fällung. Ag-Salz farblos, unl. in verd. HNO_3 . (LIEBIGS Ann. 444. 7—40. München, Techn. Hochsch. u. Freiburg i. B., Univ.)

LINDENBAUM.

Jakob Meisenheimer, Hans Lange und Walter Lamparter, *Über die Oxime des p-Methoxybenzils*. 5. Mitteilung zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung. (4. vgl. MEISENHEIMER u. MEIS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 289; C. 1924. I. 1784.) Die Forderung der Hantzsch-Wernerschen Theorie, daß α . substituierte Benzile je vier Mono- u. Dioxime liefern müssen, haben Vf. am *p-Methoxybenzil* bestätigt. Die beiden schon bekannten Monoxime (vgl. 3. Mitt.) werden fortan α_1 - u. β_1 -Monoxim genannt. Das α_1 -Monoxim (I.) wird analog der α_1 -Form dargestellt u. kann leicht in das β_1 -Monoxim (II.) umgelagert werden. Das Acetylderiv. von II. ist n. verseifbar, während von I. keine Acylderivv. erhalten werden konnten. — Bei weiterer Oximierung des α_1 - u. β_1 -Monoxims resultiert das gleiche dem α -Benzildioxim entsprechende α -Dioxim (III.), das sich leicht in das β -Dioxim (IV.) umlagern läßt. Letzteres ist das beständigste der Reihe, entsteht aber nie bei direkter Oximierung. Die beiden noch fehlenden Dioxime werden bei Weiteroximierung der beiden β -Monoxime erhalten, sie sind einander u. dem γ -Benzildioxim sehr ähnlich u. lagern sich leicht in IV. um. Ihre Diacetylderivv. liefern im Gegensatz zu den n. verseifbaren Diacetylderivv. von III. u. IV. bei der Verseifung glatt das Anhydrid VII. Nach alledem liegen die beiden amphi-Formen, das γ -Dioxim (V.) u. δ -Dioxim (VI.), vor (zur Theorie der Anhydridbildung vgl. 2. Mitt.). Diese Formeln werden bestens gestützt durch die Ergebnisse der Oxydation. Nimmt man nämlich mit WIELAND u. SEMPER (LIEBIGS Ann. 358. 36 [1908]) an, daß die Oxydationsprodd. der Benzildioxime nicht Peroxyde, sondern Furoxanderivv. sind, so muß V. zu VIII., VI. zu IX. oxydiert werden, während aus III. u. IV. Gemische von VIII. u. IX. zu erwarten sind. Die Verss. verlaufen durchaus entsprechend. VIII. u. IX. sind einander recht ähnlich, können aber jedes für sich zum ursprünglichen Dioxim reduziert werden. — Das OCH_3 wirkt abstoßend auf das OH, daher ist I. labiler als das α_1 -Monoxim, V. labiler als VI. Ferner ist ersichtlich, daß die Oximierung in der Benzilreihe (u. zwar sowohl mit NH_2OH als mit HNO_2) immer

$$\begin{array}{ccc} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 & \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 & \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{N} \cdot \text{OH} \quad \text{I.} & \text{HO} \cdot \text{N} \quad \text{II.} & \text{HO} \cdot \text{N} \quad \text{N} \cdot \text{OH} \quad \text{III.} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \text{-----} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 & \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \text{-----} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 & \\ \text{N} \cdot \text{OH} \quad \text{HO} \cdot \text{N} \quad \text{IV.} & \text{N} \cdot \text{OH} \quad \text{N} \cdot \text{OH} \quad \text{V.} & \end{array}$$

Formen liefert, in denen das OH nach dem aromat. Kern hinzieht: Erst entstehen α -Monoxime, aus diesen α -Dioxime, aus den β -Monoximen γ - bzw. δ -Dioxime, d. h. stets die instabilen Formen. Für diese Erscheinung wird eine Erklärung gegeben.



muß auf das Original verwiesen werden. Das *p*-Anisyl-i-nitroacetoniatrium wird mit sd. 5%ig. NaOH (6—8 Stdn.) verseift, dann stark eingengt. Man erhält *p*-Anisyl-i-nitromethannatrium, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{NNa} + \text{H}_2\text{O}$, Nadelchen aus A., F. 290—300° nach Gelbbraunfärbung oberhalb 200°. Die wss. Lsg. wird unter Schütteln mit CO_2 gesätt., das ausgefallene *p*-Anisyl-nitromethan in Ä. aufgenommen; Dest. unnötig. Bei der Kondensation mit Benzaldehyd entsteht ein Nebenprod., hellgelbe Nadeln, F. 120—125°. — α -4'-Methoxybenzil-7'-oxim-7,7-dimethylacetal (α_2 -Acetaloxim), $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$. Aus 4'-Methoxy-7'-nitrostilben u. 30%ig. methylalkoh. KOH (erst 80°, allmählich auf 150°) in offenem Gefäß, dann mit W. versetzen. Nadeln aus CH_3OH , F. 205°, meist wl. — α -4'-Methoxybenzil-7'-oxim (α_2 -Monoxim), $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ (I.). Das vorige wird kurz mit Eg. erhitzt, nach Stehen über Nacht in Eiswasser gegossen, das Prod. aus 5%ig. NaOH umgefällt. F. 108—110°, meist ll., weniger in CS_2 . Lsg. in Alkali gelb. Wird von sd. A. oder k. konz. HCl (24 Stdn.) in II. umgelagert. — β -4'-Methoxybenzil-7'-oxim (β_2 -Monoxim), $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ (II.). Aus I. mit HCl. Krystalle aus A., F. 170°, weniger l. als I. Lsg. in Alkali intensiv gelb. — Acetylderiv., $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$, Krystalle aus A., F. 99—100°, luftempfindlich. — α -*p*-Methoxybenzildioxim, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ (III.). Aus α_1 -Monoxim oder I. in 15%ig. NaOH mit NH_2OH , HCl (Zimmertemp., 1—2 Tage) oder ohne NaOH in sd. A. Etwas IV. wird durch Auskochen mit A. entfernt. Krystallin. Pulver, F. 206—207°, swl. Lsg. in Alkali farblos. Wird von A. (Rohr, 150°, 12 Stdn.) oder konz. NaOH (Wasserbad, 5—6 Stdn.) glatt in IV. umgelagert. — Diacetylderiv., $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_2$, mit k. Acetanhydrid, Nadeln oder Platten aus CH_3OH , F. 108°, zwl. — β -*p*-Methoxybenzildioxim, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ (IV.). Aus III. (vgl. oben). Nadeln, F. 176°, ll. in A., Aceton, Essigester, Xylol, weniger in Bzl., Chlf., fast unl. in CS_2 , Lg., sehr beständig, z. B. gegen sd. konz. Laugen. Alkalisalze farblos. — Diacetylderiv., $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$, Nadeln aus A., F. 130°, ll. — γ -*p*-Methoxybenzildioxim, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ (V.). Aus β_1 -Monoxim in 15%ig. NaOH mit NH_2OH , HCl bei 50—60° (einige Stdn.), mit Eiswasser verd., mit sehr verd. HCl fällen. Das auf Ton getrocknete Rohprod. wird mit k. Bzl. digeriert. F. 89—91°, wl. in Bzl. Lagert sich langsam von selbst, schnell beim Erhitzen über den F. oder durch Lösen in A., Ä. oder w. NaOH in IV. um (in letzterem Fall bildet sich auch etwas VII.). Daher erhält man sofort IV. (u. etwas VII.) bei Oximierung auf sd. Wasserbad (10 Stdn.) — Diacetylderiv., $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_2$, F. 100—102° nach Digerieren mit k. CH_3OH . Nach zweimaligem Umlösen aus h. CH_3OH ist es völlig in das β -Diacetylderiv. umgelagert. Recht beständig gegen höhere Temp. Verseifung mit NaOH (Zimmertemp.) liefert VII. u. wenig IV. — δ -*p*-Methoxybenzildioxim, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$ (VI.). Analog V. aus II. Aus der Oximierungslsg. kann man mit 50—60%ig. NaOH das Na-Salz ausfällen. Die alkoh. Lsg. des Rohprod. wird verdunstet u. der Rückstand mit Bzl. digeriert. F. 114—115°, sonst wie V., doch wird es aus seinen Lsgg. in k. A. oder Bzl. meist unverändert zurückgewonnen. Bei 155° unter 15 mm sublimiert ein Gemisch von IV., VI. u. VII. über. — Diacetylderiv., $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$, erstarrt sehr langsam, F. 70—80°. Bei der Verseifung mit k. 10%ig. NaOH entsteht ein Gemisch

von VII. u. auffallenderweise nicht IV., sondern III., u. zwar um so mehr des letzteren, je höher die Temp. des Acetylierungsgemisches war. Die Umlagerung erfolgt also während der Acetylierung, nicht bei der Verseifung. — *Phenylanisylfuran*, $C_{15}H_{12}O_2N_2$ (VII.). Außer nach den schon angeführten Verff. durch Erhitzen eines der Dioctime mit A. (Rohr, 200—220°, 12 Stdn.). Nadeln aus A., F. 80°, ll., sehr beständig. — α -*Phenylanisylfuroxan*, $C_{15}H_{12}O_3N_2$ (VIII.). Aus V. in 10%ig. NaOH mit NaOCl-Lsg. bei Zimmertemp. Nadeln aus A., F. 106—107°, meist ll., etwas weniger in A., CH_3OH . — β -*Phenylanisylfuroxan*, $C_{15}H_{12}O_3N_2$ (IX.). Ebenso aus VI. Nüdelchen aus A., F. 95—97°. Mischung mit VIII. F. 97—105°, also keine F.-Depression; dementsprechend ergab die krystallograph. Unters., daß VIII. u. IX. isomorph sind (monokline Prismen). — Oxydation von III. u. IV. ergab schwer trennbare Gemische von VIII. u. IX. — Die Red. von VIII. u. IX. zu V. u. VI. vollzieht sich in 30—50° w. A. mit Zn-Staub + Eg. (LIEBIGS Ann. 444. 94—112. Tübingen, Univ.)

LINDENBAUM.

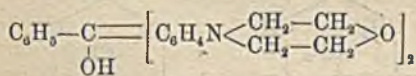
Rudolf Stern, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Harnsäure*. III. Mitt. *Über die Natur der hydrotropisch übersättigten Harnsäurelösung*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 150. 535; C. 1925. I. 88.) Wie elektrometr. ausgeführte p_H -Messungen von hydrotrop. übersätt. Harnsäurelsgg., die mittels 0,1% Atophan-Natrium hergestellt worden waren, zeigten, liegt die gesamte Harnsäure in echter Lsg. u. in n. Dissoziationsgrad vor. (Biochem. Ztschr. 159. 192—98. Breslau, Med. Klinik der Univ.)

OHLE.

Karl Heinrich Slotta, *Über die Oxydation der Harnsäureglykole*. Vf. oxydiert Harnsäureglykole in möglichst neutralem Medium — mit Perhydrol — bei Zimmertemp. u. zeigt in Ergänzung des Befundes von BILTZ u. SCHANDER (Journ. f. prakt. Chem. [2] 106. 117; C. 1924. I. 1538), daß ihr oxydativer Abbau nichts mit dem Abbau der Harnsäure zu tun hat. Die Rk. ist geeignet, Einblicke in die Haltefestigkeit von substituiertem, bezw. unsubstituiertem N an C zu geben. — *Harnsäureglykol*, $C_6H_6O_5N_4$, ergibt bei der Oxydation das NH_4 -Salz der *Oxalursäure*, $C_3H_7O_4N_3$, Zers.-Punkt 242°. — Aus *9-Methylharnsäureglykol*, $C_6H_8O_5N_4$, wurde das NH_4 -Salz der *Methylloxalursäure* erhalten, $C_4H_9O_5N_3$, aus A. F. 215° (Aufschäumen). — NH_4 -Salz der *Äthylloxalursäure*, $C_6H_{11}O_5N_3$. Aus W. F. 232° (Zers.) aus *9-Äthylharnsäureglykol*, $C_7H_{10}O_5N_4$. — *7,9-Dimethylharnsäureglykol*, $C_7H_{10}O_5N_4$, wird oxydiert zu *1,8-Dimethylloxamid*, $C_4H_8O_2N_2$. Nadeln, F. 217°. — *7,9-Diäthylharnsäureglykol*, $C_8H_{14}O_5N_4$, wird abgebaut zu *s-Diäthylloxamid*, $C_6H_{12}O_2N_2$, F. 180°. (Journ. f. prakt. Ch. 110. 264—72. Breslau, Univ.)

SCHUSTER.

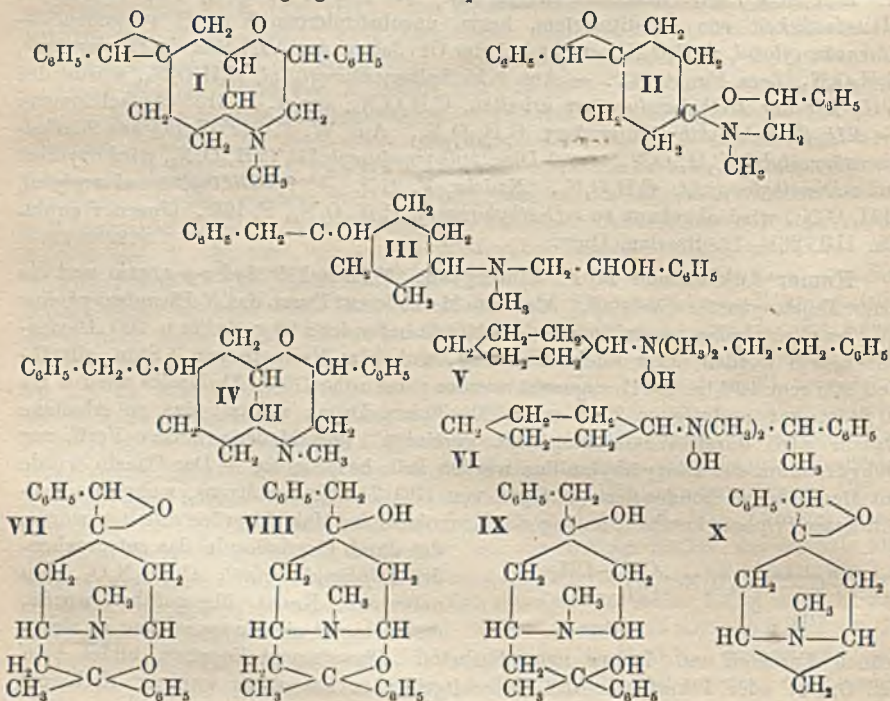
Homer Adkins und **R. M. Simington**, *N-Phenyltetrahydro-p-oxazin* und ein neuer Triphenylmethanfarbstoff. Als beste Methode zur Darst. des *N-Phenylmorpholins* (*N-Phenyltetrahydro-p-oxazins*) wurde folgende befunden: 93 g Anilin u. 200 Äthylchlorhydrin werden unter Rückfluß erhitzt, wobei im Verlaufe von 4 Stdn. allmählich 800 ccm 10%ig. KOH zugesetzt werden; das rohe *Dioxyäthylanilin* wird 8 bis 10 Stdn. auf nicht ganz 200° unter 20—30 mm Druck erhitzt; das so erhaltene Oxazin wird durch Wasserdampfdest. gereinigt. Verschiedene andere Verff. zur Dehydratation des Dioxyäthylanilins werden krit. besprochen. — Das Oxazin wurde mit Benzaldehyd kondensiert (in Ggw. von HCl 24 Stdn. erhitzen), wobei ein substituiertes Triphenylmethan, analog der Leukobase des Malachitgrüns erhalten wurde,



das durch Oxydation in das entsprechende *Triphenylcarbinol*, $C_{27}H_{18}N_2O_3$, von nebensteh. Konst. übergeführt wurde; dieses lagert sich in saurer Lsg. zu einem grünen Farbstoff um. Dieser neue Farbstoff „*Phenylmorpholingrün*“, bildet kein unl. Oxalat oder Pikrat wie das Malachitgrün; er hat etwas weniger Färbkraft

als Malachitgrün u. gibt etwas hellere Färbungen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1687—89. Madison, Univ. of Wisconsin.) ZANDER.

Heinrich Wieland, Clemens Schöpf und Wilhelm Hermsen, *Die Lobelia-Alkaloide*. II. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1784; C. 1921. III. 1468.) In den Mutterlaugen des Lobelins wurden 2 Nebenalkaloide aufgefunden, das *Lobelanin* u. das *Lobelanidin*. Das *Lobelanin*, $C_{22}H_{26}O_2N$, ist eine tertiäre Base u. enthält weder OH- noch CO-Gruppen. Der O liegt in Form von inneren Ätherbrücken vor; die durch Na in schwach essigsaurer Lsg. unter Aufnahme von 4 H geöffnet werden, wodurch *Lobelanidin*, $C_{22}H_{30}O_2N$, resultiert. In dieser Base sind 2 OH-Gruppen nachweisbar. *Lobelanin* (I) liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$, 2 Moll. *Benzoessäure*; beim Erhitzen über den F. wird *Acetophenon* erhalten, dessen Ausbeute sich auf 50% steigern läßt, wenn I in geschmolzener *Benzoessäure* auf 140° erhitzt wird. Bei Einw. von verd. HCl bei 125° zerfällt I in *Acetophenon*, *Fluoren*, CH_3NH_2 u. H_2O ; von alkoh. KOH wird es in CH_3NH_2 , *Benzhydrol* u. *Phenylmethylcarbinol* zerlegt, welch letzteres durch Red. aus *Acetophenon* entstanden sein dürfte. Aus diesen Befunden könnte man für *Lobelanin* die Formeln I oder II u. für *Lobelanidin* III ableiten, wobei im letzten Falle die Haftstellen der Seitenketten willkürlich gewählt sind u. für diejenigen der OH-Gruppen die große Resistenz des Lobelanidins bei der Oxydation maßgebend ist. — Auch *Lobelin* geht bei der Red. mit Na-Amalgam in essigsaurer Lsg., unter Aufnahme von 2 H in *Lobelanidin* über, woraus sich für Lobelin die Zus. $C_{22}H_{27}O_2N$ statt $C_{23}H_{29}O_2N$ ergibt. Lobelin enthält also eine OH-Gruppe, die sich auch durch B. eines *Benzoats* u. durch Ersatz durch Cl nachweisen läßt. Da Lobelin ebenso wie Lobelanin leicht *Acetophenon* abspaltet, wäre ihm die Konst. IV zuzuerteilen. Die Richtigkeit der Formeln I—IV wird indes durch die Ergebnisse beim Hofmannschen Abbau sehr in Frage gestellt. Die quartäre Ammoniumbase aus Lobelanidin



ließ sich nur sehr schwer spalten u. lieferte dann keine definierbaren Prodd. Daher wurden die OH-Gruppen des Lobelanidins durch Cl ersetzt u. das Prod. zum O-freien *Lobelan*, $C_{22}H_{29}N$ red. Aber auch an dieser Base scheiterte der Hofmannsche Abbau. Um zu prüfen, ob diese Widerstandsfähigkeit eine spezielle Eigenschaft tertiärer Basen der Cyclohexylreihe ist, wurden α - u. β -Phenäthylcyclohexyldimethylammoniumhydroxyd (V u. VI) synthet. dargestellt, jedoch zeigten sie beim Hofmannschen Abbau ein ganz n. Verh. Sie zerfielen in *N-Dimethylcyclohexylamin*, *Styrol* u. W. — Vff. diskutieren daher für die Lobelinalkaloide eine andere Konstitutionsmöglichkeit, u. zwar für *Lobelanin VII*, für *Lobelin VIII* u. für *Lobelanidin IX*. Demnach würde der 2. arom. Ring in ihrem Molekül nicht vorgebildet sein, sondern erst beim Abbau entstehen, etwa über das Zwischenprod. X.

Versuche. I. Lobelanin (mit C. Schöpf). Das Lobelanin wird aus den eingedickten Mutterlaugen des *Lobelins* mittels 2-n. HCl oder HBr in Ggw. von etwas Ä. als das entsprechende Salz abgeschieden. *Lobelanin*, $C_{22}H_{29}O_2N$, aus Ä. oder PAe. Nadelrosetten vom F. 99°, ll. in Aceton, Bzl., Alkoholen, Eg., Chlf., Pyridin, zl. in Ä., wl. in PAe., swl. in W. Ist opt.-inakt. Konz. H_2SO_4 oder HNO_3 , MARQUIS Reagens geben keine Färbung, mit FROENDES Reagens nach einiger Zeit braungelb, mit Pikrinsäure u. Pikrolonsäure gelbe schmierige Ndd., mit $HClO_4$ wl. kristallisiertes Perchlorat; Chloroplatinat flockig, beim Erwärmen feine Nadeln; mit Kaliumwismutjodid u. $HgCl_2$ Ndd. — *Chlorhydrat*, aus w. W. derbe, glänzende Prismen, in der Kälte lange haarfeine verfilzte Nadeln vom F. 188° (Zers.), wl. in A. u. W., ll. in Chlf. — *Bromhydrat*, F. 188°; *Jodhydrat*, F. 169—172°; *Nitrat*, F. 153—154°; *Perchlorat*, F. 173—174°. Sämtliche Salze sind in W. wl. u. reagieren neutral. — Die Base ist mit Pd-Schwarz nicht hydrierbar, ebensowenig wirken Benzoylchlorid in Pyridin, HNO_3 , CH_3N_2 u. konz. HJ auf die Base ein. Sie wird in 4-n. H_2SO_4 von CrO_3 erst in der Hitze oxydiert, gegen HNO_3 (D. 1,4), sowie gegen saures $KMnO_4$ ist sie ziemlich beständig. Mit neutralem $KMnO_4$ zunächst Abscheidung des Permanganats, das sich allmählich zers. Mit alkal. $KMnO_4$ sofortige Oxydation. — Bei der sauren Aufspaltung des Lobelanins läßt sich CH_3NH_2 nur in einer Ausbeute von ca. 50% d. Th. isolieren. Daneben entstehen erhebliche Mengen bisher nicht definierbarer bas. Prodd. — Das aus dem bei der alkal. Spaltung anfallenden Benzhydrol gewonnene *Benzophenon* lieferte ein unstabiles *p-Nitrophenylhydrazon* in weinroten Krystallen vom F. 144°, die beim wiederholten Umkrystallisieren in die gelben Nadeln vom F. 154° übergehen. — *Acetophenon* wird von sd. alkoh. KOH im N_2 -Strom zu *Phenylmethylcarbinol* red., ebenso *Benzophenon* zu *Benzhydrol*. Dieses liefert beim 6-std. Erhitzen mit 0,5n. HCl auf 120 bis 130°, also unter den Bedingungen der sauren Lobelaninspaltung, kein Fluoren, sondern *Benzhydroläther* vom F. 108—109°.

II. Lobelanidin (mit W. Hermsen). Die Isolierung geschieht aus den Mutterlaugen des Lobelanin-Chlorhydrats als Nitrat, das durch Behandlung mit Aceton kristallisiert u. durch Umlösen aus 50%ig. Ä. gereinigt wird. *Lobelanidin*, $C_{22}H_{29}O_2N$, aus A. breite blättrige oder schuppenartige Prismen vom F. 150°, ll. in Aceton, Bzl., Pyridin, schwerer in k. Alkoholen, wl. in Ä., PAe., unl. in W.; opt.-inakt. Im Hochvakuum ohne Zers. destillierbar. CrO_3 in Eg. wirkt selbst bei 100° nicht ein, selbst rauchende HNO_3 greift bei 100° nur langsam an. Farbenrkk. wie die des Lobelanins wenig charakterist. *Chlorhydrat* aus A. prismat. Nadeln vom F. 135—138°. *Bromhydrat*, F. 188—190°; *Nitrat*, F. 212—213° (Zers.). — *Diacetyl-deriv.*, $C_{20}H_{33}O_4N$; *Acetat* desselben aus Lobelanidin mit sd. Acetanhydrid. Aus W. Krystalle vom F. 75°. Die freie Acetylverb. ist ölig, unl. in W., sonst ll. *Chlorid*, mit äther. HCl dargestellt, aus A. + Ä. Prismen vom F. 214—215°. — *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{37}O_4N$, *Chlorhydrat*, durch Benzoylieren von Lobelanidin in Pyridin. Aus 60%ig. Ä. Prismen vom F. 239—240° (Zers.), wl. in Chlf. u. W.

Die freie Benzoylverb., aus A. Prismen vom F. 109—110°. — *Jodmethylat*, $C_{23}H_{32}O_2NJ$, aus Lobelanidin mit CH_3J in Bzl. 3 Stdn. bei 100°. Aus Aceton oder Essigester derbe Prismen vom F. 173—175° (trübe, wird erst gegen 200° klar). Färbt sich am Licht oberflächlich schwach gelb. Daraus in wss. Aceton mit Ag_2O die quartäre Ammoniumbase, aus W. mit konz. KOH, Prismen vom F. 152° (Zers.), l. in Chlf. Bei der Zers. derselben entstehen nur etwa 25% flüchtige Basen (ber. auf den N-Gehalt) neben viel Harz u. Lobelanidin. — *Jodmethylat des Dibenzoats* aus Essigester Nadelbüschel vom F. 156° (Zers.). Verbält sich beim Hofmannschen Abbau wie die Muttersubstanz. Bei der therm. Zers. des Lobelanidins in Ggw. von Al_2O_3 konnte nur Acetophenon als p-Nitrophenylhydrazon nachgewiesen werden. — *Dichlorlobelan*, $C_{23}H_{27}NCl_2$, aus Lobelanidin mit PCl_3 bei 0°. *Chlorhydrat* aus A. rhomboedr. Krystalle vom F. 158—159° (Zers.). Die freie Base krystallisiert nicht. — *Lobelan*, $C_{23}H_{29}N$, aus vorst. Verb. in feuchtem Ä, mit Al-Amalgam. Isoliert als *Chlorhydrat*, aus A., F. 194—195°. Die freie Base ist ölig. Kp. ca. 175° (Hochvakuum) (Bad 190—195°), unl. in W., sonst ll. Zur Darst. der Base können als Red.-Mittel auch Zn-Staub u. Eg. oder Na-Amalgam verwendet werden, doch sind die Ausbeuten dann schlechter. — *Jodmethylat* entsteht direkt aus Lobelan mit CH_3J . Aus CH_3OH Nadelchen vom F. 234—235°, wl. in W. Beim Hofmannschen Abbau konnte nur Lobelan erhalten werden.

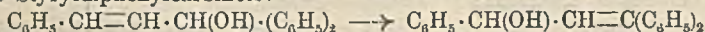
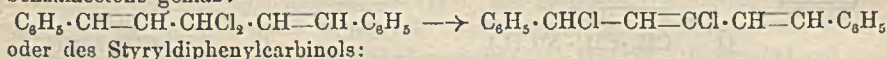
III. Lobelin, $C_{21}H_{27}O_2N$. *Benzoylderiv.*, $C_{29}H_{31}O_2N$, durch Benzoylieren von Lobelin in Pyridin bei 0°. *Chlorhydrat*, $C_{29}H_{31}O_2N \cdot HCl + H_2O$, aus A. F. 155 bis 157° (Zers. u. Rotfärbung). — *Chlorolobelid*, $C_{22}H_{26}ONCl$, aus Lobelin mit PCl_3 . *Chlorhydrat* aus A. mit Ä. derbe Prismen vom F. 172—174° (Zers.).

IV. i-Lobelanin, $C_{22}H_{25}O_2N$, aus den Mutterlaugen des Lobelanidinnitrats. Aus 95%ig. A. große Krystalle vom F. 120—121°, durchweg leichter l. als Lobelanidin. Opt.-inakt. *Nitrat*, aus verd. A. breite Prismen vom F. 193° (Zers. u. Rotfärbung). *Chlorhydrat*, aus absol. A. Prismen vom F. 201—202°. *Jodmethylat*, aus den Komponenten in Bzl. breite Prismen vom F. 183—184°. Färben sich am Licht gelb. *i-Lobelanin* ist nicht benzoylierbar, enthält also keine OH-Gruppe. Beim Erhitzen spaltet es *Acetophenon* ab. Bei der Red. mit Na-Amalgam wird wahrscheinlich ein *i-Lobelanidin*, $C_{22}H_{29}O_2N$, gebildet, aus Aceton derbe Prismen vom F. 217—218° (Rotfärbung). *Chlorhydrat* aus A. + Ä. Nadeln vom F. 247—248°.

V. α - und β -Phenäthylcyclohexylamin (mit O. Dragendorff). Die Darst. dieser Basen aus *Cyclohexylbromid* u. den entsprechenden Aminen scheiterte. Es entstand stets *Cyclohexen*. Dagegen gelang ihre Synthese aus *Cyclohexylamin* u. den entsprechenden Bromverbb. Bei Temp. über 50° bildete sich daneben auch *Styrol*. Auf Grund dieser verschiedenen Resultate nehmen Vff. an, daß sich bei der Vereinigung von Bromid u. Amin primär nicht das Ammoniumsalz, sondern ein labiles Anlagerungsprod. bildet, das, je nachdem man vom Cyclohexylbromid oder vom Cyclohexylamin ausgeht, verschieden ist. — α -Phenäthylcyclohexylamin, $C_{14}H_{21}N$, aus α -Phenäthylbromid u. Cyclohexylamin 12 Stdn. bei Zimmertemp., dann 10 Stdn. bei 50°. Fast geruchloses Öl vom Kp.₁₀ 135°. *Bromhydrat*, aus A. + Ä. Nadeln vom F. 251—252°. — *Jodmethylat des α -Phenäthylmethylcyclohexylamins*, $C_{10}H_{26}NJ$, aus vorst. Verb. durch Schütteln mit CH_3J u. n. NaOH. Aus Aceton mit Ä. Blättchen vom F. 149°, unl. in W. Die Ammoniumbase zers. sich bei 120° in Cyclohexyldimethylamin, identifiziert als Bromhydrat vom F. 197°, u. Styrol, identifiziert als Dibromid vom F. 73—74°. — β -Phenäthylcyclohexylamin, $C_{14}H_{21}N$, Öl vom Kp.₁₁ 148—149°, Kp.₁₃ 152°, Kp.₂₂ 164°. *Bromhydrat*, aus W. Nadeln vom F. 232—233°. Daneben wurde die tertiäre Base $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_{11}$ in geringer Ausbeute erhalten. Dickfl., gelbgrünes Öl. *Bromhydrat* F. 168°, swl. in W. — *Jodmethylat des β -Phenäthylmethylcyclohexylamins*, $C_{10}H_{26}NJ$, aus A. + Ä. Nadeln vom F. 133°, swl. in W. Die daraus mit Thalliumhydroxyd in Freiheit

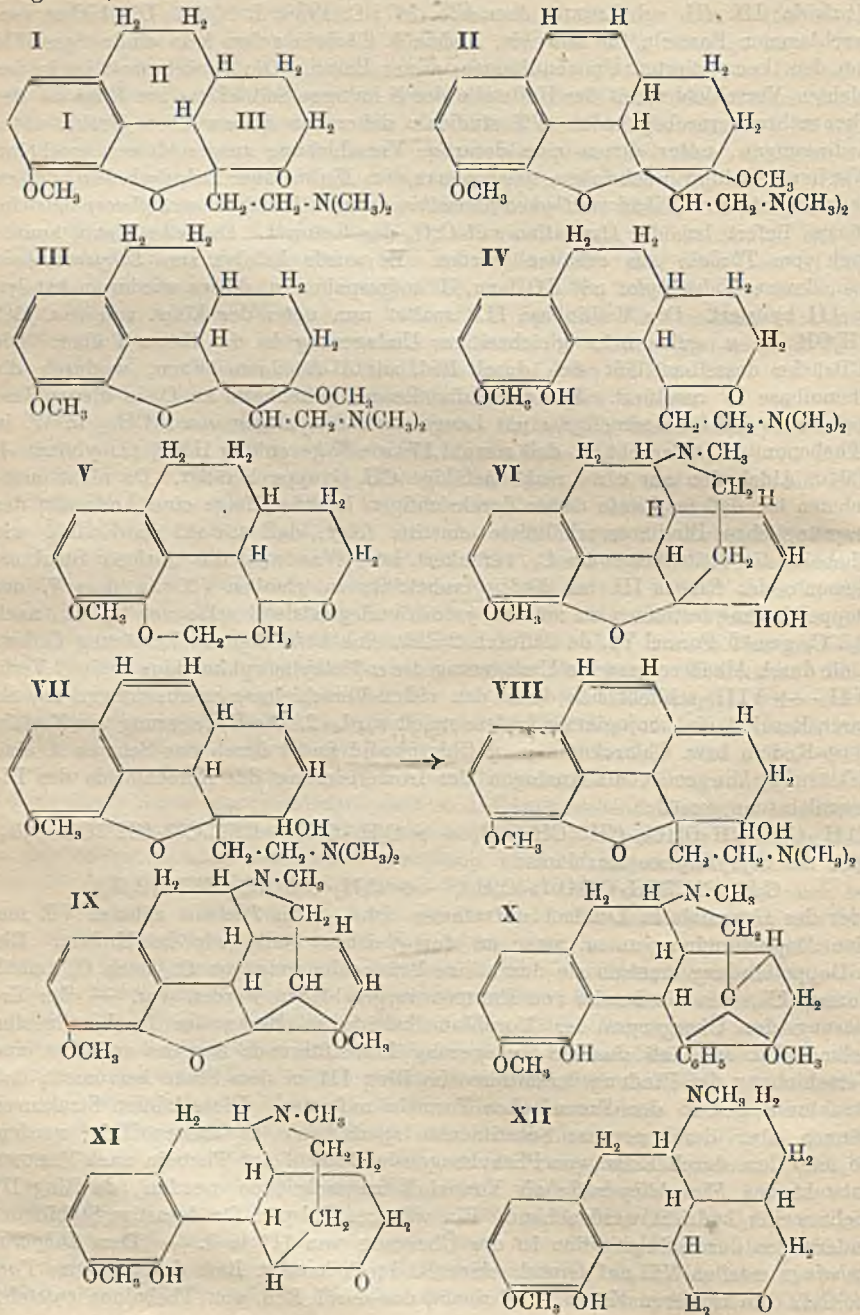
gesetzte Ammoniumbase zerfiel in Styrol u. Cyclohexyldimethylamin. — Di- β -phen-
äthylmethylamin, $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_3$, aus β -Phenäthylamin mit 30%_{ig.} alkoh.
 CH_3NH_2 Öl vom Kp.₁₃ 188°. Pikrat, F. 101°. (LIEBIGS Ann. 444. 40—68.) OHLE.

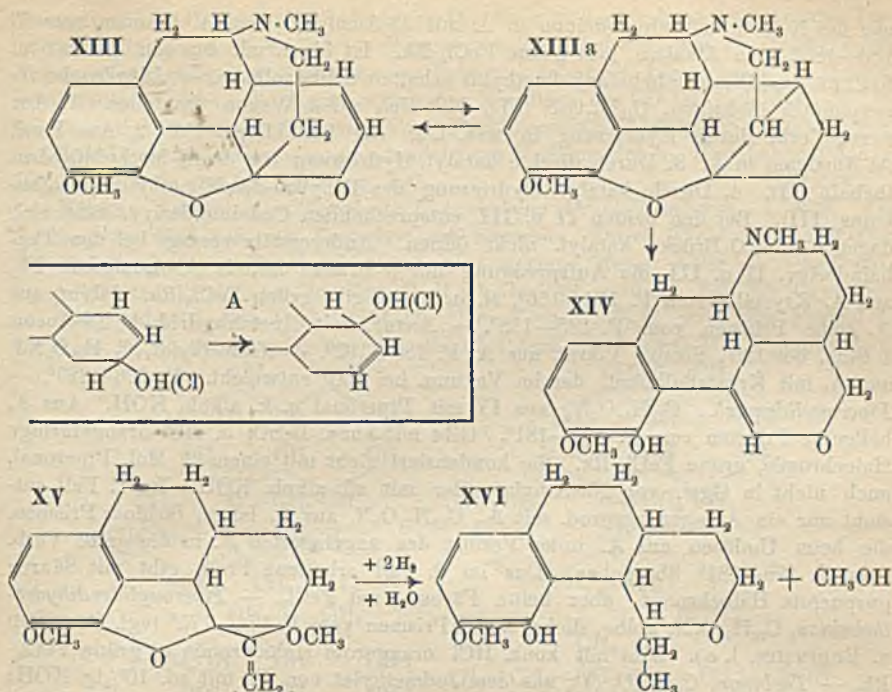
Heinrich Wieland und Munio Kotake, *Zur Konstitutionsfrage der Morphin-
alkaloide*. III. (II² vgl. LIEBIGS Ann. 433. 267; C. 1924. I. 1040.) Die bisher vor-
geschlagenen Formeln für *Morphin*, *Kodein* u. *Thebain* geben kein eindeutiges Bild
von den komplizierten Umwandlungen dieser Basen. Die Unsicherheit ist in der
leichten Verschiebbarkeit der Haftstelle der N-haltigen Seitenkette am Ring III des
Phenanthrenkerns begründet. Vff. studieren daher den Abbau dieser Verb. unter
Bedingungen, unter denen eine derartige Verschiebung ausgeschlossen erscheint.
Wie bereits früher beschrieben, gelangt man vom *Kodein* über *Dihydrokodein*, dessen
Jodmethylat u. *Dihydromethylmorphimethin* zum *Tetrahydromethylmorphimethin*.
Dieses liefert bei der Oxydation mit CrO_3 das Keton I. Dasselbe Keton konnte
auch vom *Thebain* aus erhalten werden. Es wurde katalyt. zum *Dihydrothebain*
red., dessen *Jodmethylat* mit KOH zu II aufgespalten u. dieses wiederum katalyt.
zu III hydriert. Die Methinbase III spaltet nun unter der Einw. von wss. HCl
 CH_3OH ab u. geht unter gleichzeitiger Umlagerung in das Keton I über. Die
O-Brücke desselben läßt sich durch Red. mit Al-Amalgam öffnen, wodurch die
Phenolbase IV resultiert. Für die Haftstelle der Seitenkette an C_5 in dieser Base
spricht: 1. daß ihr *Jodmethylat* mit Lauge unter Abspaltung von $N(CH_3)_3$ u. W. in
„Thebon“ (V) übergeht, 2. daß sowohl IV wie V gegenüber HNO_2 (Amylnitrit +
Na) u. Aldehyden nur eine reaktionsfähige CH_2 -Gruppe betätigt. Da nicht anzu-
nehmen ist, daß im Laufe dieser durchsichtigen Reaktionsfolge eine Änderung der
ursprünglichen Bindungsverhältnisse eintritt, folgt, daß sowohl im *Kodein* wie
Thebain die Seitenkette am C_5 verankert ist. Was nun die übrigen Struktur-
elemente des Ringes III im *Kodein* anbetrifft, so glauben Vff. an dem V. der
Doppelbindung festhalten zu müssen, jedoch verlegen sie dieselbe von $C_8=C_{14}$ nach
 $C_8=C_7$ gemäß Formel VI, da dadurch 2 Rkk. eine befriedigende Erklärung finden:
1. die durch Alkali verursachte Umlagerung des α -Methylmorphimethins in die β -Verb.
(VII \rightarrow VIII) schließt sich damit den vielen Verschiebungserscheinungen an, als
deren Resultat ein, konjugiertes System erzielt wird. 2. Die Umlagerung von *Kodein*
in ψ -*Kodein* bzw. Chlorokodid in ψ -Chlorokodid findet durch das Schema A eine
Erklärung, die somit als Analogon der Isomerisierung des Ketochlorids des Di-
benzalacetons gemäß:



oder des Geraniols in Linalool aufzufassen ist. — Im *Thebain* nehmen Vff. nur
eine Doppelbindung an u. zwar an der gleichen Stelle wie im *Kodein*. Die
2. Doppelbindung ersetzen sie durch eine Brückenbindung von C_{15} nach C_6 gemäß
Formel IX, wie sie bereits von FREUND vorgeschlagen worden war. — Zur Er-
klärung des Überganges der Morphinalkaloide in Basen der Isochinolinreihe
nehmen Vff. an, daß das die Umlagerung herbeiführende Reagens zunächst eine
Verschiebung der Bindungsverhältnisse im Ring III in dem Sinne hervorruft, daß
Strukturen gemäß den Freundschen Formeln auftreten. Diese labilen Strukturen
können aber durch gewisse Substituenten speziell am C_5 existenzfähig werden.
So muß dem durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf *Thebain* nach FREUND
entstehenden *Phenylidihydrothebain* Formel X zugeschrieben werden, da Ring III
nicht weiter hydriert werden kann. Ein weiteres Beispiel für derartige Stabilitäts-
änderungen durch Substitution ist der Übergang von III in I. — Dem *Dihydro-
thebainon* erteilen Vff. auf Grund seiner B. durch katalyt. Red. des *Thebains* For-
mel XI, dem isomeren Keton „*Thebainol*“, das durch Red. von *Thebainon* entsteht,

Formel XII, im Gegensatz zu GULLAND u. ROBINSON (vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 998; C. 1924. I. 52), da das *Thebainon* (XIV) aus Thebain oder *Kodeinon* (XIII \rightleftharpoons XIIIa) durch Red. mit SnCl_2 u. HCl (also umlagernden Reagenzien) entsteht.





Versuche. Die Darst. des *Dihydrothebain* wird verbessert. 30 g Thebain in 55 cem 2-n. HCl + 100 cem W. + 25 cem 1%ig. PdCl₂-Lsg. mit 0,25 g Gummi arabicum in H₂-Atm. 6—8 Stdn. geschüttelt, filtriert, mit 10—20 cem Ä. überschichtet, mit konz. NH₃ unter Rühren das Dihydrothebain gefällt, abgesaugt, von mitentstandnem Dihydrothebainon mit verd. NaOH befreit, aus Essigester Prismen vom F. 161—163°. Ausbeute 50—60%. — *des-N-Methyldihydrocodeinon* (entsprechend I), aus *des-N-Methyldihydrothebain* (II) mit 2-n. HCl bei 100° 15 Min. Aus A. F. 120—121°. *Jodmethylat* F. 284°. *Oxim*. Aus A. Prismen vom F. 191—192,5°. — *Dihydro-des-N-methyldihydrothebain* (III), aus II durch Hydrierung mit kolloidalem Pd in 2-n. HCl (6—8 Stdn.). Öl. *Jodmethylat*, C₂₁H₃₀O₃NJ, aus A., F. 217 bis 222°. — *Dihydro-des-N-methyldihydrocodeinon*, C₁₉H₂₅O₃N, (I) aus III mit 2-n. HCl 1 Stde. bei 100°, aus Ä. Nadelchen vom F. ca. 110° (Erweichen von 95° an). *Jodmethylat*, C₂₀H₂₉O₃NJ, aus A., F. 295°. — Salze der *Dihydro-des-N-methyldihydrocodeins* = *Tetrahydromethylmorphimethin* (Ia). (Vgl. Arbeit II l. c.) *Perchlorat*, F. 218—219°, *Chloroplatinat*, aus A. Rosetten, F. 202°. *Nitrat*, aus A. mit Ä. Kristalle vom F. 174—175°. *Nitrodihydro-N-des-methyldihydrocodeinnitrat*, C₁₉H₂₆O₆N₂·NHO₃, aus Ia in Eg. mit konz. HNO₃ 24 Stdn. bei Zimmertemp.; aus Eg. + A. gelbe Kristalle vom F. 220—221°. — I entsteht auch aus Ia bei der Oxydation mit CrO₃ in verd. Essigsäure bei 100° (1/2 Stde.). *Jodmethylat* von I, aus A. Prismen vom F. 295—298°. *Chlorhydrat des Oxims* von I, C₁₉H₂₅O₃N₂·HCl, Prismen vom F. 271—272°. *Oxim*, aus A. kurze Prismen vom F. 183—185°. — Die aus dem *Jodmethylat* von III mit Ag₂O bereitete quartäre Ammoniumbase liefert beim Erhitzen bis auf 205° neben der regenerierten Base III unter Abspaltung von N(CH₃)₃ die *N-freie Verb.* C₁₈H₃₀O₃ (XV), aus A. Prismen vom F. ca. 119°. Red. KMnO₄ kräftig. Liefert bei der Hydrierung mit Pd-Schwarz in absol. A. unter Aufnahme von 2H₂ Verb. XVI, C₁₇H₂₂O₃, aus A. Prismen vom F. 148—150°, l. in verd. alkoh. KOH, zeigt grüne FeCl₃-Rk. — *des-N-Methyldihydrothebainon*, C₁₉H₂₃O₃N,

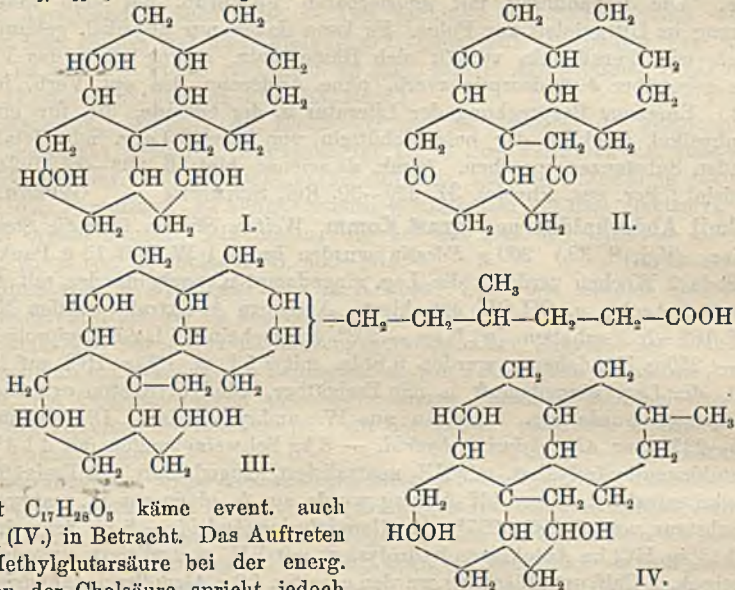
aus des-N-Methyldihydrocodeinon in Ä. mit Al-Amalgam; aus A. Prismen vom F. 180—182°, l. in Alkalien, gibt grüne FeCl_3 -Rk. Ist ident. mit der von FREUND u. SPEYER aus Dihydrothebainojodmethylat erhaltenen Phenolbase. — *Dihydro-des-N-metyldihydrothebainon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ (IV), läßt sich auf 4 Wegen darstellen: 1. Aus vorst. Verb. durch Hydrierung in wss. Lsg. mit kolloidalem Pd. 2. Aus I mit Al-Amalgam in Ä. 3. Durch direkte katalyt. Hydrierung von des-N-Methyldihydrothebain (II). 4. Durch katalyt. Hydrierung des Dihydro-des-N-metyldihydrothebains (III). Bei den beiden II u. III entsprechenden Codeinonderivv. läßt sich dagegen die O-Brücke katalyt. nicht öffnen. Andererseits versagt bei den Thebainderivv. II u. III die Aufspaltung der O-Brücke mittels Al-Amalgam. IV, aus Ä. Krystalle vom F. 154—156°, zl. in h. A., gibt grüne FeCl_3 -Rk. *Pikrat*, aus A. gelbe Prismen vom F. 185—188°. — *Acetat*, mit Acetanhydrid + Na-Acetat 1 Stde. bei 125°, Sirup. *Pikrat*, aus A. F. 188—192°. — *Jodmethylat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{NJ}$, aus A. mit Krystallalkohol, der im Vakuum bei 100° entweicht. F. 226—229°. — *Piperonylidenerb.*, $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{N}$, aus IV mit Piperonal u. k. alkoh. KOH. Aus A. hellgelbe Prismen vom F. 179—181°. Gibt mit konz. H_2SO_4 u. HCl orangefarbige Halochromie, grüne FeCl_3 -Rk. Sie kondensiert nicht mit einem 2. Mol. Piperonal, auch nicht in Ggw. von Na-Äthylat oder mit sd. alkoh. KOH. Im 1. Fall entsteht nur ein Anlagerungsprod. mit A., $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{O}_6\text{N}$, aus Ä. lange, farblose Prismen, die beim Umlösen aus A. unter Verlust des angelagerten A. in die gelbe Verb. vom F. 179—181° übergehen. Das im 2. Fall erhaltene Prod. gibt mit Säuren purpurrote Halochromie, aber keine Färbung mit FeCl_3 . — *Piperonylidendihydrothebainon*, $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}$, gelbe, dicke, kurze Prismen vom F. 174—175° (vgl. GULLAND u. ROBINSON, l. c.). Gibt mit konz. HCl orangefarbige Halochromie u. grüne FeCl_3 -Rk. — *Thebenon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (V), aus dem Jodmethylat von IV mit sd. 10%ig. KOH; aus A. flache Prismen vom F. 134—136°. Unl. in Alkalien, gibt keine FeCl_3 -Rk. — *Oxim*, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$, aus A. F. 201—204°. — *Monoisositrothebenon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$, aus A. hellgelbe Prismen vom F. 165° (Zers.). — *Monobenzalthebenon*, $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_3$, aus A. seidenglänzende Blätter vom F. 162°. — *Monopiperonalthebenon*, $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_6$, aus Aceton, F. 185—186°. — Thebenon liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. bei 100° ein *Diketon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$, aus A. lange Platten vom F. 185—187°. *Dioxim*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$, aus CH_3OH Prismen mit Krystallalkohol. 1. F. 155—160° (Aufschäumen). 2. F. 260°. Wird von sd. 2-n. H_2SO_4 zum *Diketon* u. NH_2OH aufgespalten. — *i-Nitrosothebenon* liefert ein dem vorstehenden *isomeres Dioxim*, aus A. Rosetten vom F. 236—239°. Gibt bei der Zerlegung mit H_2SO_4 ein nicht krystallisierbares Öl. (LIEBIGS Ann. 444. 69—93. Freiburg i. B., Univ.) OHLE.

Robert Hill, Hämoglobin in Beziehung zu anderen Metall-Hämatoporphyrinen. Bei der Einführung von Metallen in *Hämatoporphyrin* (I) unterscheidet Vf. nach den Absorptionsspektren der rot u. purpur gefärbten Lsgg. 3 von der Wertigkeit des Metalls unabhängige Gruppen. Zu der Gruppe mit dem Spektrum des sauren I (α -Bande < β -Bande; Farbe purpurrot oder purpur) gehören die Verb. mit Na u. K, zu der des *Hämochromogens* (II) (α > β ; Farbe scharlachrot) Ag, Fe^{II} , Co^{II} , Ni, Cu; die Gruppe des Oxyhämoglobins mit Mg, Zn, Al, Co^{III} , Sn steht zwischen den beiden ersten. Den Typ des Hämatinspektrums zeigen Mn, Fe^{III} , As, Pb. — Die *Al-Verb.* wurde neu aus I + AlCl_3 in trockenem Pyridin hergestellt; ll. in W. u. organ. Lösungsm. unter langsamer Zers.; sehr beständig gegen konz. Säuren. — *Hämoglobin* (III) zeigt in 20%ig. NaOH das Spektrum u. die Eigenschaften von II. In der Kälte wird durch Zusatz von NH_4 -Salzen III rückgebildet. Mit 30%ig. NaOH entsteht ein Nd., wahrscheinlich aus II u. Globin. Oxy- u. Carboxyhämoglobin werden von 30%ig. NaOH nicht verändert; im Vakuum wird jedoch aus der alkal. Lsg. des *Oxyhämoglobins* O_2 unter B. von *Hämatin* (IV) u. II abgespalten. — Die braune Lsg. von II in trockenem Pyridin zeigt das Spektrum

des sauren IV; Hg reduziert schnell zu II; die scharlachfarbene (wasserfreie) Lsg. ist beständig gegen O₂ u. CO. — *Hämochromogenmethylester*, aus IV (Ester) durch Red. mit Hydrazinsulfat, bordeauxrotes Pulver, l. in organ. Lösungsm. mit carminroter Farbe u. Zers.; die Lsgg. zeigen das Spektrum des CO-Hämoglobins. Mit O₂ bei Feuchtigkeitsausschluß B. von IV. — Pyridin zerlegt CO-Hämochromogen sofort u. bildet II auch aus Oxyhämoglobin, nicht aus Methämoglobin. (Biochemical Journ. 19. 341—49. Cambridge, Biochem. Lab.)

LOHMANN.

Koozoo Kaziro, *Die biologische Untersuchung der Gallensäuren*. I. Mitt. *Die Spaltung der Cholsäure mit Bacterium coli commune*. Durch Züchtung von B. Coli auf cholsäurehaltigen Nährsgg. konnte eine geringe Menge eines in Alkali unl., kristallisierten Prod. von der Zus. C₁₇H₂₈O₃ isoliert werden. Bei der Oxydation mit CrO₃ entsteht eine Verb. C₁₇H₂₂O₃. Der Verb. C₁₇H₂₈O₃ wird die Formel I., der Verb. C₁₇H₂₂O₃ II. u. demgemäß der *Cholsäure* die Formel III. zugeschrieben.



Statt C₁₇H₂₈O₃ käme event. auch C₁₈H₃₀O₃ (IV.) in Betracht. Das Auftreten von α -Methylglutarsäure bei der energ. Oxydation der Cholsäure spricht jedoch

eher für I. Unter den bakteriellen Zers.-Prodd. konnten Cholsäureanhydrid, Desoxycholsäure, α -Methylglutarsäure u. Bernsteinsäure nicht gefunden werden. — Die Kulturfl. enthielt pro 1 g NaCl, 2 g KH₂PO₄, 0,1 g MgSO₄, 1,0 g (NH₄)₂CO₃, 20,0 g Glycerin. Je 1 g Cholsäure wurde als Na-Salz in 500 ccm Nährsg. gel. mit drei frischen Agarkulturen von *Coli commune* geimpft u. 60 Tage lang bei 38° belassen. Zur Isolierung der Substanz C₁₇H₂₈O₃ wurde die Kulturfl. vom Bakteriensediment abgetrennt, angesäuert, konz. u. der bräunlichweiße Nd., der sich nach dem Umkrystallisieren aus Eg. + W. u. aus CH₃OH als Cholsäure erwies, abfiltriert. Das Bakteriensediment wurde ebenfalls angesäuert u. das Filtrat mit dem Filtrat der Cholsäure vereinigt u. eingedampft. Der sich ausscheidende Nd. wurde mit Essigester erschöpft, der Essigester verdunstet u. der ölige Rückstand aus Eg. + W. u. aus wss. A. umkrystallisiert. Schuppenartige Krystalle vom F. 183—184°, unl. in W. u. Alkalien, l. in Aceton, Eg., A. u. Chlf. In Chlf. gel., mit Essigsäureanhydrid + H₂SO₄ anfangs gelblich, dann dunkelbräunlich bis rot. KMnO₄ wird nicht entfärbt, Br nicht addiert. 0,1397 g in 20 ccm A. zeigten im 2 dm-Rohr $\alpha_D = +0,56^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +40,086^\circ$. Mit Digitonin in 90%ig. A. weißlicher Nd., l. in Chlf. Mol.-Gew. in Eg. 270. Verb. C₁₇H₂₂O₃ (II.), aus I. bei der Einw. von CrO₃ in Eg.

bei 50°. Tafeln aus Bzl., aus Aceton Prismen oder Tafeln, F. 150—151°. Lf. in Chlf., Pyridin, Eg., A. u. Aceton, wl. in Bzl. u. Ä., in PAe. u. W. unl. Mit Essigsäureanhydrid + H₂SO₄ gelb. (Ztschr. f. physiol. Ch. 145. 227—37. Okayama, Physiol.-chem. Inst.) GUGGENHEIM.

N. Troensegaard, *Über die Konstitution der Eiweißverbindungen*. Zusammenfassender Bericht über die in den letzten Jahren vom Vf. u. seinen Mitarbeitern ausgeführten Unterss. (vgl. TROENSEGAARD u. FISCHER, Ztschr. f. physiol. Ch. 142. 35; C. 1925. I. 2008.) (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 623—26. Kopenhagen.) LINDENB.

A. Roncato, *Untersuchungen über die Metall-Eiweißverbindungen*. — *Das Absorptionsspektrum im Ultraviolett als Kriterium für das Vorliegen von Adsorptions- oder chemischen Verbindungen*. Das Spektrum einer Eiereiweißlg. bleibt unverändert, wenn man es mit Fe-Pulver schüttelt, trotzdem sich andere Eigenschaften ändern. Die Behandlung mit ionisierbaren Fe-Verbb. hat eine tiefgreifende Änderung im Ultraviolett zur Folge. Fe kann daher nur physikal. gebunden sein. Ähnlich wie Eialbumin verhält sich Hämoglobin, analog auch das Verh. der Stärke gegenüber J (Adsorptionsverb. ohne Änderung des opt. Verb. im Ultraviolett.) Eingangs Besprechung der Literatur u. der Gründe, die für eine chem. oder physikal. Bindung der beim Schütteln von Eiweiß-Lsgg. mit Metallen entstehenden Substanzen sprechen. (Arch. di scienze biol. 6. 263—77. 1924. Padua, Istit. fisiol.; Ber. ges. Physiol. 31. 329—30. Ref. SCHMITZ.) OPPENHEIMER.

Emil Abderhalden und Ernst Komm, *Weitere Studien über die Struktur der Proteine*. (Vgl. S. 39.) 200 g *Edestin* wurden in 1,5 l W. mit 15 g Pankreatin u. 12 g Soda 3 Wochen verdaut, die Lsg. eingedampft u. nacheinander mit Ä., Chlf., Essigester, Aceton u. CH₃OH extrahiert. Aus dem Ä.-Extrakt wurden Nadelchen vom F. 180—183° erhalten, $[\alpha]_D^{20} = -202^\circ$, wahrscheinlich lag *Glycylprolinanhydrid* vor. — 250 g Hundehaare wurden 8 Stdn. mit 1,5 l w. 1%ig. HCl auf 150—160° erhitzt, die Lsg. eingedampft u. mit Essigäther, Chlf. u. Aceton extrahiert. Der Chlf.-Auszug wurde aus A., dann aus W. umkrystallisiert. Die Substanz vom F. 235—237° war *Alanylglycinanhydrid*. — 8 kg Schweineborsten mit 4 l 1%ig. HCl im Autoklaven hydrolysiert, mit NH₃ neutralisiert, eingedampft, mit Essigäther, Chlf. u. Aceton extrahiert. Der Chlf.-Auszug wurde aus Ä., dann aus W. umkrystallisiert. Die Substanz vom F. 235—237° war *Alanylglycinanhydrid*. — 8 kg Schweineborsten mit 4 l 1%ig. HCl im Autoklaven hydrolysiert, mit NH₃ neutralisiert, eingedampft, mit Ä., Essig-Ä. u. Chlf. extrahiert. Es wurden erhalten 4,0 g *Alanylleucinanhydrid* aus dem Ä.-Extrakt, F. 235—238°. $[\alpha]_D^{20} = -4,0^\circ$ in Eg. — *Alanylphenylalaninanhydrid* aus dem Essigesterauszug beim Umkrystallisieren aus A., F. 220—225°, swl. in W. — *Alanylleucinanhydrid*, 2. A.-Fraktion des Essigätherextraktes, F. 195°, unl. in W. — *Seide, Schafwolle u. Elastin* wurden mit 70%ig. H₂SO₄ partiell hydrolysiert, die H₂SO₄ entfernt u. die isolierten Peptone, welche Diketopiperazinrk. gaben, mit Zn(MnO₂)₂ oxydiert. Aus dem Hydrolysat wurden Oxamid u. Desaminierungsprodd. isoliert, die in wechselndem Verhältnis zueinander standen: 1,0:1,2, 1:0,84, 1:5, 1:4,4, 1:3,7 u. 1:5,6. (Ztschr. f. physiol. Ch. 145. 308—315, Halle a. S., Univ.) GUGGENHEIM.

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

Henry E. Armstrong, *Studien über Enzymwirkung*. XXIV. *Die Oxydase-wirkung und die Erscheinung der Oxydation im allgemeinen: Kohlendioxyd*. (XXIII. vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie B. 94. 132; C. 1922. III. 1360.) Theoret. Betrachtungen, die im Original eingesehen werden müssen. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 98. 202—6.) HESSE.

Ludwig Pincussen, *Über den Einfluß der Reinigung von Fermenten auf ihre Empfindlichkeit gegenüber der Strahlung*. An nach WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ u. HESSE (Ztschr. f. physiol. Ch. 126. 143; C. 1923. III. 77) gereinigter Pankreasamylase wurde gezeigt, daß mit steigendem Reinheitsgrad die Schädigung des Fermentes durch ultraviolettes Licht wächst. (Fermentforschung 8. 181—86. Berlin, Urbankrankenh.) HESSE.

Leopold Rosenthaler, *Über die Verbreitung der Linamarase*. Von 50 untersuchten Samen u. Früchten enthielten 47 das Enzym *Linamarase*, welches *Linamarin* in HCN, CH₃COCH₃ u. Glucose spaltet. Da *Linamarin* durch Emulsin, Invertin, Maltase u. Diastase nicht gespalten wird, ist die *Linamarase* mit diesen Enzymen nicht identisch. (Fermentforschung 8. 279—81.) HESSE.

Leopold Rosenthaler, *Über Enzyme der Mondbohne*. (Vgl. vorst. Ref.) Die *Mondbohne*, *Phaseolus lunatus* L., spaltet *Linamarin*, Stärke, Maltose, α -Methylglucosid, Amygdalin u. Saccharose. — Der Nachweis von reduz. Zucker mit Fehlingscher Lsg. gelingt erst nach Fällung der fermentativ abgebauten Lsg. mit Pb-Acetat. Es scheinen Stoffe vorhanden zu sein, welche das gebildete Cu₂O in Lsg. halten. (Fermentforschung 8. 282—83. Bern.) HESSE.

F. Maignon, *Wirkung der Elektrolyse auf die Aktivität der Diastasen*. Bei langer Elektrolyse verlieren diastasehaltige Lsgg. ihre Fermentwrkg. vollkommen. Der Wirksamkeitsverlust ist nicht zurückzuführen auf die Entstehung sekundärer Prodd. (HCl, Persulfate). Er hängt vermutlich zusammen mit dem elektrolyt. Zerfall spezieller organo-mineral. Bindungen, die bei der Zus. der Diastase eine Rolle spielen. (C. r. soc. de biologie 93. 400—03.) OPPENHEIMER.

T. Chrząszcz, Z. Bidziński u. A. Krause, *Über den Einfluß der Wasserkonzentration auf die Dextrinierung der Stärke durch gereinigte Malzamylyase*. Die optimale [H⁺] für das Dextrinierungsvermögen der Amylyase ist keine feste Größe, sondern von den äußeren Bedingungen, wie Temp., dem Verhältnis Amylyase: Stärke u. den Puffersubstanzen abhängig. Ebenso verändert sich bei der Inaktivierung der Amylyase die optimale [H⁺] mit der Temp. (Biochem. Ztschr. 160. 155 bis 171. Poznań, Univ.) LOHMANN.

A. Schürmeyer, *Über Ionenantagonismus bei den Systemen Invertase-Nachweis und Invertase-Lecithin*. Die Wrkg. von ungereinigtem Invertin (Saccharase) wird durch Salze gehemmt, wobei Salze mit zweiwertigem Kation stärker wirken als solche mit einwertigem Kation. Bei dieser Hemmung kann die von LOEB als Ionenantagonismus bezeichnete gegenseitige Kompensierung der Kationen in ihrer physiol. Wrkg. beobachtet werden; in der Kombination von Na + Ca im Verhältnis 1Na : $\frac{1}{20}$ Ca füllt nämlich die hemmende Wrkg. der Salze fast ganz fort (vgl. NEUSCHLOSS, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 181. 45; C. 1920. III. 355). — Eiweißfreies Invertin zeigt keine Empfindlichkeit gegenüber Salzen. Jedoch kehrt die Salzempfindlichkeit des Enzyms nach Zusatz von Lecithin, Gelatine, Albumin oder Globulin wieder zurück. Dabei wird aber Ionenantagonismus nur bei Zusatz von Lecithin oder Globulin beobachtet; das Minimum der Invertinhemmung ist dann bei Ggw. von 1K : $\frac{1}{10}$ Mg oder 1Na : $\frac{1}{20}$ Ca zu beobachten. — Gereinigtes Invertin kann im Gegensatz zu nicht gereinigtem nicht durch Phenylharnstoff gehemmt werden; auch diese Narkotisierbarkeit zeigt sich wieder, wenn zur gereinigten Saccharase Albumin oder besser Globulin gegeben wird. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 208. 595—603. Kiel, Univ.) HESSE.

Fritz Demuth, *Über Phosphatstoffwechsel*. I. Mitt. *Über Hexosephosphatasen in menschlichen Organen und Körperflüssigkeiten*. Hexosediphosphatasewrkg. wurde beim Menschen im Muskel, Nervengewebe, Speichel, Pankreas, Urin, Blut, in der Galle, Milch, Milz u. Leber gefunden. Die [H⁺] der optimalen Wrkg. wurde bestimmt. (Biochem. Ztschr. 159. 415—23. Marburg, Univ. Kinderklinik.) LOHM.

A. Adowa, A. Preobraschenski und E. Sweschnikowa, Über die Veränderung der tryptischen Kraft der Pankreasextrakte in Abhängigkeit von ihrer Darstellungsweise. I. Um den Einfluß des Lösungsm. bei der Extraktion von frischen Pankreasdrüsen zu studieren wurden Extrakte der Drüsen mit W. (I), 0,9% NaCl (II) u. wss. Glycerin (Glycerin : W. = 1 : 1) (III) hergestellt. Die Unterss. der Wirksamkeit in Ggw. von NaHCO₃ nach MERT ergaben folgende Resultate. 50%ig. III verdaut Hühnereiweiß u. Fibrin schlechter, Gelatine dagegen besser als I u. II. 1%ig. III verdaut Gelatine weniger u. Casein ebenso gut als I u. II. — Hühnereiweiß, Gelatine oder Casein wird durch I ebenso gut wie durch II verdaut. — Durch 50%ig. II u. 25%ig. II wird Fibrin besser verdaut als durch I. — Autolyse der Drüsen steigert die Wirksamkeit der Extrakte gegen alle untersuchten Eiweißstoffe. Dabei wird die Verdauung von Fibrin u. Casein stärker aktiviert als die von Hühnereiweiß u. Gelatine. — Die Dauer der Autolyse steigert die Wrkg. der Extrakte gegen Fibrin u. Casein, nicht aber die Wrkg. auf Eiereiweiß u. Gelatine. (Fermentforschung 8. 167—76. Moskau, II. Staatsuniv.) HESSE.

Otto Meyerhof, Beobachtungen über die Methylglyoxalase. Methylglyoxal (I) wird durch tier. Gewebe u. Gewebsextrakte sehr schnell in Milchsäure umgebildet. Zur Entscheidung der Frage, ob I eine Zwischenstufe bei der Glykolyse des Zuckers ist, wurde die chem. Beeinflussung der Methylglyoxalase (II) mit der des glykolyisierenden Fermentes verglichen. Die Messungen an Gewebsschnitten von Gehirn, Leber u. Zwerchfell von Ratten erfolgten manometr. — Die Milchsäurebildung aus I wird im Gegensatz zur Glykolyse durch die gleichzeitige Atmung nicht gehemmt. Narkotica hemmen bei I u. in zellfreien, atmenden Gewebsextrakten. Für die Hemmung in der Zelle gelten die „Strukturwirkungsstärken“, für die in Zellextrakten die „Saftwirkungsstärken“ der Narkotica, die sich besonders stark bei den höchsten Gliedern der Alkoholreihe unterscheiden. — Die enzymat. Wrkg. der Extrakte ist nicht an Eiweiß gebunden. Trotz der weitgehenden Analogie mit dem Atmungs-enzym liegt kein ultrafiltrierbares u. koehbeständiges Koenzym wie bei der Atmung vor. Andererseits bewirkt der Kochsaft von Gehirn u. Muskulatur eine starke Aktivierung von II. — Aus den Verss. ergibt sich kein Widerspruch zu der Annahme, daß II einen Teilbestandteil des glykolyisierenden Ferments bildet; jedoch konnte ein bindender Beweis nicht erbracht werden.

I wird im Modellvers. an Kohle durch O₂ etwa ebenso schnell oxyd. wie Leucin (vgl. WARBURG u. NEGELEIN, Biochem. Ztschr. 113. 257; C. 1921. I. 831). Bei I liegt jedoch wahrscheinlich eine unspezif. Verdichtung an der Oberfläche vor, da die Oxydation durch n/1000 HCN sowohl an Kohle wie auch in konz. neutraler Phosphatlsg. beschleunigt wird, während Metalle ohne Einfluß sind. — Katalyt. wird die Umwandlung von I in Milchsäure in neutraler Lsg. durch HCN in Konz. von $2 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ bewirkt; die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Konz. des Katalysators proportional. (Biochem. Ztschr. 159. 432—43. Berlin-Dahlem, K. W. I. f. Biologie.) LOHMANN.

Emil Abderhalden und Walter Singer, Versuche über die asymmetrische Spaltung von Polypeptiden mittels Fermenten. Es wurden Tripeptide mit Hefemacerationsaft bzw. Pankreatin bei p_H = 8 gespalten u. die Spaltungsprodd. soweit als möglich isoliert. *d,l*-Alanylglycylglycin wurde gespalten in Glykokoll, *d*-Alanin u. *l*-Alanylglycylglycin. — *d,l*-Leucylglycylglycin wurde in *l*-Leucin, Glykokoll u. das *d*-Tripeptid gespalten; das letzte konnte nicht rein isoliert werden. — Glycyl-*d,l*-leucylglycin wurde nur in geringem Maße gespalten; es konnten Glykokoll, *l*-Leucin u. unreines, eine schwache Linksdrehung zeigendes Glycyl-*d*-leucylglycin isoliert werden. — Bei der Darst. von *d,l*-Leucylglycyl-*d,l*-alanin wurden zwei Körper erhalten, die verschieden gespalten wurden; (*l*-Leucylglycyl-*d*-alanin + *d*-Leucylglycyl-*l*-alanin) lieferte *l*-Leucin, Glykokoll u. *d*-Alanin u. *l*-Leucylglycyl-*d*-alanin; der

Racemkörper (d-Leucylglycyl-d-alanin + l-Leucylglycyl-l-alanin) wurde von den Fermenten nicht angegriffen. — In Racemkörpern wird also diejenige Komponente nicht gespalten, die aus nicht in der Natur vorkommenden Bausteinen besteht. (Fermentforschung 8. 187—93.)

HESSE.

Emil Aberhalden, *Über die asymmetrische Spaltung racemischer Polypeptide durch Fermente.* (Vgl. vorst. Ref.) d,l-Alanyldiglycylglycin wird durch Hefemacerationssaft gespalten. Aus dem Reaktionsgemisch wurden d-Alanin, Glykokoll u. die l-Komponente des Tetrapeptides isoliert; wahrscheinlich sind in der Lsg. noch Triglycylglycin oder Glycylglycin; jedoch konnten diese Polypeptide nicht mit Sicherheit gefaßt werden. — d,l-Leucyltriglycylglycin ergab bei der Spaltung mit Hefemacerationssaft l-Leucin, Glykokoll u. d-Leucyltriglycylglycin. Zwischenprodd. des Abbaues des Pentapeptides wurden nicht festgestellt. — Es ist also gezeigt, daß auch aus mehreren Aminosäuren bestehende racem. Polypeptide a. gespalten werden. Die Isolierung der Spaltungsprodd. wird genau beschrieben. Die angewandte Methode der Esterifizierung der Aminosäuren ist zur quantitativen Best. wenig geeignet. (Fermentforschung 8. 240—44. Halle, Univ.)

HESSE.

Ernst Herzfeld und Werner Engel, *Über chinin- und atoxylfeste Lipasen in innersekretorischen Organen.* Die stalagmometr. ausgeführten Bestst. (vgl. Biochem. Ztschr. 151. 310; C. 1925. I. 973) ergaben, daß die Lipasen aus den Organextrakten von Nebenniere, Hoden, Ovarium, Corpus luteum, Thymus u. Hypophyse gegen Chinin u. Atoxyl fast gleichmäßig resistent sind. (Biochem. Ztschr. 160. 172—77. Berlin, III. Med. Klinik.)

LOHMANN.

Emil Aberhalden, *Beobachtungen über den Fermentgehalt der Leber von normal ernährten Gänsen und von Masttieren.* Um bei dem verschiedenen Fettgehalt der n. u. der Mastleber vergleichbare Zahlen zu erhalten, wurden die angewandten Mengen auf den Gehalt an N u. eventuell an Asche bezogen. Glykogen u. Maltose wurden von den Leberfermenten der gemästeten Gans etwas langsamer gespalten als von denen des n. Tieres. — Der Lipasegehalt war in der Fettleber erhöht. — Spaltung von d,l-Leucylglycin u. von Seidenpepton war bei den verschiedenen Tieren nicht deutlich verschieden. (Fermentforschung 8. 194—96. Halle, Univ.)

HE.

A. Kudrjawzewa, *Über die Blutfermente bei experimenteller Polyneuritis.* Die experimentelle Polyneuritis der Tauben verursacht eine Störung der fermentativen Wrkgg. des Blutes: Diastase des Serums wird unbedeutend, Proteolyse wird stark herabgesetzt; die Lipase wird bedeutend verstärkt. (Fermentforschung 8. 177—80. Charkow, Medizin. Inst.)

HESSE.

Roeder und Wassermann, *Untersuchungen über Milchkatalase.* Best. der Katalase durch Messung der aus H₂O₂ in Milch entwickelten O₂-Menge. Zahlenmäßige Feststellung nicht möglich, da das entwickelte Gas nicht reiner O₂ ist. (enthält wahrscheinlich auch N₂). Da die Schnelligkeit der Zers. aber mit der Größe des Spaltungsvermögens wächst, kann von diesem auf jenes geschlossen u. ein wesentlich erhöhter Katalasegehalt rasch erkannt werden. (Milchwirtsch. Forsch. 2. 113—18. 1925. Weiler i. Allgäu, Lehr- u. Versuchsanst.; Ber. ges. Physiol. 31. 132. Ref. PESCHECK.)

OPPENHEIMER.

E₂. Pflanzenchemie.

Hans v. Euler und Holger Erdtman, *Über Irisin und über Versuche zur enzymatischen Spaltung von Polyfructosiden.* 400 g lufttrockenes Iris rhizom werden mit Seesand gemahlen u. unter Toluolzusatz mit 2 l W. digeriert, filtriert mit Bleiacetat gefällt, das Filtrat entbleit u. mit 4 Vol. 90% ig. A. versetzt. Die Umfällung wurde 2mal wiederholt. Ausbeute 53 g lufttrockenes Irisin, F. 209—210°, Zers. bei 215—218°. $[\alpha]_D^{20}$ (0,7886 g in 25 ccm W.) = $-52,10^\circ$, $[\alpha]_{Hg} = -55,48^\circ$. Mol.-Gew. nach der von v. EULER (Wied. Ann. 63. 273 [1897]) aufgestellten Formel: $D\sqrt{M} =$

konst. aus der freien Diffusion in wss. Lsg. 10300. — *Acetat*, $C_6H_7O_5(COCH_3)_3$. Weißes amorphes Pulver aus Eg. + CH_3OH , F. 206—208°. $[\alpha]_{H_2^0}^{20} = 1,0265$ g in 10 ccm Eg.) = $-24,18^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = 22,70^\circ$. Mol.-Gew. durch Gefrierpunktsbestimmung in Äthylendibromid = 2220 u. 2430 entsprechend 7,7 u. 8,4 $C_6H_7O_5(COCH_3)_3$. Nach der Verseifung mit NaOH wird ursprüngliches Irisin zurückerhalten. Durch Acetolyse mit 2 Moll. Eg. u. 1 Mol. $(CH_3 \cdot CO)_2O$ werden wie beim Inulin reduzierende, in W. ll. Acetate erhalten, welche nach Alkalinisierung mit $NaHCO_3$ als farblose Sirupe isoliert wurden. — Beim Erhitzen des Irisintriacetats mit Phenylhydrazin erfolgt Entacetylierung unter B. eines *Polysaccharids* ($C_6H_{10}O_5$)_x. Mol.-Gew. nach der Diffusionsmethode 3200, nach der Gefrierpunktmethode 1349 u. 1404. Die Abscheidung erfolgte aus Ä., die Reinigung aus CH_3OH + Ä., farblos, ll. in W. u. A., hygroskop., Fehlingsche Lsg. wird nicht reduziert. Mit Säure erfolgt Hydrolyse unter B. von *Fructose*. $[\alpha]^{20} = -49$ — -50° , mit Hefe, Emulsin u. Saccharase nicht spaltbar. Beim Acetylieren entsteht ein dem Irisintriacetat nahestehendes Prod. vom F. 200—202°, ll. in CH_3OH . — *Na-Verb. des Irisins*, aus der alkal. Lsg. mit A., besaß einen auf das Na-Salz der Anhydrofructose stimmenden Na-Gehalt. Durch Behandeln von Irisintriacetat mit Na-Methylat entsteht eine Na-Verb. der Zus. $6(C_6H_{10}O_5) \cdot NaOH$. Beim Behandeln von Irisin mit Na-Methylat entstanden Na-Verbb. mit 0,5 u. 0,92% Na. Mit $Ba(OH)_2$ entsteht eine Verb. der Zus. $6(C_6H_{10}O_5) \cdot Ba(OH)_2$. Die Hydrolyse von Irisin u. *Inulin* mit 0,05-n. HCl ergab eine Hydrolysegeschwindigkeit von 1,0 bzw. 1,41, nahezu übereinstimmend mit derjenigen von Rohrzucker = 1,18. Stärke wird unter ähnlichen Bedingungen nicht gespalten. Mit Takadiastase tritt bei pH 5—5,5 keine Spaltung des Irisins u. des Inulins ein. *Takadiastase* enthält keine direkt reduzierenden Substanzen, bei längerer Einw. des aktiven Fermentes entstehen solche aus einem begleitenden Polysaccharid. Das Polysaccharid der Takadiastase wird bei mehrtägiger Einw. des Fermentes in einer Phosphatlsg. vollständig gespalten. Irisin wird unter diesen Umständen nicht angegriffen, Inulin in geringem Maße. Vf. halten es für möglich, daß im Irisin u. Inulin die Fructose in 2 mutameren Formen β u. γ oder mit verschiedener Ringbindung auftritt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 145. 261—75. Stockholm, Univ.)

GUGGENHEIM.

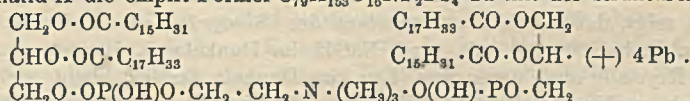
Frank Tutin, *Chemische Untersuchungen an Früchten und ihren Produkten*. I. u. II. Mitt. I. *Sorbit aus Apfelsaft*. Apfelsaft wird auf $\frac{1}{3}$ eingeeengt u. je zweimal mit Bleiacetat versetzt, filtriert u. das überschüssige Pb mit H_2S ausgefällt. Nach wiederholtem Vergären mit Hefe u. nochmaligem Fällen mit Bleiacetat wird im Vakuum eingeeengt u. der gummiartige Rückstand acetyliert. Aus A. Prismen von *Hexaacetylsorbit*, F. 99°. — Hieraus *d-Sorbit*, aus A. F. 110°. — II. *Das Schicksal des Zuckers bei der „Apfelwein-Krankheit“*. Bei der Apfelwein-Krankheit wird der Zucker zu A., Acetaldehyd, Formaldehyd, CO_2 , H_2 u. einigen nicht reduzierenden Substanzen vergoren. Vf. isoliert nach vorst. Verf. aus erkranktem Wein *Hexaacetyl-d-mannit*, aus A. F. 123°, u. sehr wenig Hexaacetylsorbit. (Biochemical Journ. 19. 416—17. 418—19. Long-Ashton, Univ. of Bristol, Res. Station.)

LOHMANN.

V. Grafe, *Zur Physiologie und Chemie der Pflanzenphosphatide*. Nach CRANNER (Meldinger fra Norges Landbruksheiskole 2. H. 1/2. [1922]) enthalten alle Pflanzenzellen Phosphatide (I), die als Konstituenten für Plasma u. Zellwand dieselbe Wichtigkeit wie die Proteine u. Kohlenhydrate besitzen. Wurzeln u. andere Pflanzenteile geben an W. bei Temp. des Lebens l. u. unl. I ab. Diese sind artspezif., vielleicht sogar organspezif. zusammengesetzt; sie ändern sich mit dem Vegetationszustand des Organs. I (unl.) zeigen gleiche Rkk. wie die Nucleine des Zellkerns. In I ist auch die Muttersubstanz der Vitamine zu suchen; CRANNER

erhielt aus ihnen durch fraktion. Fällung mit AlCl_3 antineurit. u. antiskorbut. wirksame Stoffe. (Biochem. Ztschr. 159. 444—48.) LOHMANN.

V. Grafe und V. Horvat, *Die wasserlöslichen Phosphatide aus der Wurzel der Zuckerrübe*. I. Dünne Schnitte von *Beta vulgaris* wurden bei 18° mit W. extrahiert, das Dialysat bei 40° eingengt u. die Phosphatide mit Bleiacetat gefällt. Das so erhaltene „A-Phosphatid“ (I) hatte auch bei fraktionierter Fällung stets dieselbe elementare Zus. — Bei der Hydrolyse von I mit 5- u. 10% ig. H_2SO_4 wurden als Spaltprodd. Cholin, Glycerinphosphorsäure, Palmitin- u. Ölsäure erhalten, mit 20% ig. H_2SO_4 durch Spaltung der Ölsäure außerdem noch Glutarsäure. Vf. erkennt dem Bleiphosphatid A die empir. Formel $\text{C}_{79}\text{H}_{133}\text{O}_{16}\text{NP}_2\text{Pb}_4$ zu mit der strukturellen Zus.:



Pb ist wahrscheinlich physikal. gebunden. — Aus dem Filtrat des Pb-Nd. von I wurde mit A. das Phosphatid B (II) gefällt, das jedoch keine konstante Zus. zeigte. Bei der Hydrolyse wurden neben nicht definierten Fettsäuren noch H_3PO_4 , Cholin u. Glycerinphosphorsäure isoliert. Vf. nimmt an, daß II eine denaturierte Form von I ist. (Biochem. Ztschr. 159. 449—67. Lab. der Neuen Wiener Handelsakad.) LOHMANN.

Fritz Kögl und J. J. Postowsky, *Untersuchungen über Pilzfarbstoffe*. II. Über die Farbstoffe des blutroten Hautkopfes (*Dermocybe sanguinea* Wulf.). (I. vgl. LIEBIGS Ann. 440. 19; C. 1924. II. 2660.) Der im Titel genannte Pilz enthält zwei Farbstoffe. Zu ihrer Isolierung wird das trockene Pilzpulver mit A. erschöpfend extrahiert, der Rückstand der Lsg. mit 3% ig. NH_4OH behandelt, die ammoniakal. Lsg. von Schmieren, aus denen Ergosterin isoliert werden kann, filtriert u. mit Säure gefällt. Der Nd. wird nach Waschen u. Trocknen in w. Pyridin gel., dann mit W. verd. Dadurch fällt der erste Farbstoff aus (Filtrat vgl. unten). Ausbeute ca. 3% . Ident. mit dem *Frangula-Emodin* oder *1,6,8-Trioxo-3-methylantrachinon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$, orangefarbige Nadeln aus Eg., F. $253-254^\circ$ (vgl. EDER u. HAUSER, Helv. chim. Acta 8. 126; C. 1925. I. 2222). Spektrum in konz. H_2SO_4 : nach Vorbeschattung 547,6—527,1—509,7—480,3; E. Abs. 419. — *Triacetylverb.*, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_9$, gelbe Nadeln aus Eg., F. $196-197^\circ$. — Aus dem obigen Filtrat fällt verd. HCl den zweiten Farbstoff aus. Er wird mit verd. H_2SO_4 u. W. gewaschen, getrocknet u. mit Chlf. extrahiert, aus dem er nach Einengen kristallisiert. Ausbeute $0,2-0,4\%$. Der *Dermocybin* genannte Farbstoff bildet derbe rote Prismen oder kleine Nadeln aus Eg., F. $228-229^\circ$, besitzt die Zus. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_7$ u. ist ll. in Pyridin, Eg., A., Ä. (dunkelrot), wl. in Lg., PAc., CS_2 . Lsg. in konz. H_2SO_4 violett, in Laugen rotviolett. Färbt chromebeizte Wolle violettstichig rot. Spektra: in konz. H_2SO_4 breiter Streifen von 596,8—501,8; E. Abs. 429; bei starker Verd. 587,6—540,0; E. Abs. 418; in $1/10$ -n. NaOH Vorbeschattung ab 575,9; 568,4—545,4; 527,3—507,0; E. Abs. 413,2. Da die Verb. bei der Mikro-Zn-Staubdest. β -Methylantracene lieferte, ferner eine OCH_3 -Gruppe u. 4 acetylierbare OH-Gruppen festgestellt wurden, so muß ein *Tetraoxymethoxy- β -methylantrachinon* vorliegen. Vermutlich nehmen 3 OH-Gruppen dieselbe Stellung ein wie im Emodin. — *Tetraacetylverb.*, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$, gelbliche Nadeln aus A., F. 182° . — *Pentaoxy- β -methylantrachinon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$. Aus *Dermocybin* u. konz. H_2SO_4 (150° , 5 Min.). Das Rohprod. wird mit Toluol extrahiert. Kleine rote Rauten, F. 289° , meist wl. Farbe der Lsgg. u. Ausfärbung. auf Wolle wie beim *Dermocybin*. Spektra: in konz. H_2SO_4 nach Vorbeschattung 589,0—511,3; E. Abs. 430; in $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. nach Vorbeschattung 552,5—535,8; 511,0 bis 498,6 (schwächer); 478,3—461,1 (intensiv); 446,6—435,2; E. Abs. 415. (LIEBIGS Ann. 444. 1—7. München, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

M. Bridel und C. Charaux, *Über Rhamnucosid, ein neues aus der Stammrinde des Kreuzdorns gewonnenes Glucosid, die Stammsubstanz des Chinagrüns.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 857; C. 1925. I. 2630.) Das Rhamnucosid wird am besten durch Kochen des glucosid. Komplexes mit 90%ig. A., Verdunsten der Lsg. u. Aufnehmen des Rückstandes mit sd. W. gewonnen. Das nach Tagen ausgefallene Prod. (ca. 4 g aus 100 g trockener Rinde) wird aus W. umkrystallisiert u. mit A. u. Ä. gewaschen. Es bildet farb- u. geruchlose, kratzend u. bitter schmeckende Nadelchen mit 10,61–10,84% H₂O, ohne F., wl. in 70- oder 90%ig. A., swl. in W., Aceton, Essigäther. $[\alpha]_D^{20} = -78,12^{\circ}$ in 70%ig. A. ($p = 0,0480$, $v = 15$, $l = 2$). 1 g (wasserfrei) reduziert entsprechend 0,206 g Glucose. Das Verh. gegen Alkalien aller Art zeigt, daß es die Muttersubstanz des Chinagrüns oder Lokao ist. Verreibt man es z. B. bei 20–30° mit verd. NaOH im Dunkeln u. filtriert, so fallen fast farblose Krystalle aus, deren wss. Lsg. im Dunkeln farblos bleibt, sich aber am Sonnenlicht rapide violett färbt. Man kann Baumwolle oder Seide färben, indem man sie mit der farblosen Lsg. tränkt u. dem Licht aussetzt. Beim langsamen Verdunsten der violetten Lsg. erhält man erst ein grünes Prod., schließlich einen violetten Rückstand. Ein noch reineres Grün liefern die Ca- u. Ba-Salze. — Die Hydrolyse mit H₂SO₄ ergab 47,41% einer krystallisierten, in W. unl. Substanz, Rhamnicogenol genannt, u. 57,36% Glucose + Xylose in äquimolekularen Mengen. Mit sd. W. wurde ebenfalls Rhamnicogenol, außerdem Primverose (vgl. BRIDEL, C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 780; C. 1925. I. 41) erhalten. Diese Befunde u. die Analysenzahlen führen zu der Formel $C_{24}H_{30}O_{15} + 4H_2O$ für das Rhamnucosid, u. die saure Hydrolyse wird durch folgende Gleichung ausgedrückt: $C_{24}H_{30}O_{15} + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_3H_6O_3 + C_{15}H_{12}O_4$. — Zum Schluß werden die Rhamnusarten aufgeführt, in denen das neue Glucosid aufgefunden worden ist bzw. nicht existiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1047–49.) LINDENBAUM.

Julius Zellner, *Zur Chemie heterotropher Phanerogamen.* V. (IV. vgl. Monatshefte f. Chemie 44. 277; C. 1924. II. 678.) Die Unters. der chem. Zus. von *Prosopanche Burmeisteri* de Bary gibt folgendes Resultat: In PAe. I. Stoffe 0,89; in Ä. I. 0,31; in 96% A. I. 15,81; sämtliche in W. I. 26,40; in W. I. Mineralstoffe 2,42; freie Säure 1,69; red. Zucker 1,42; Gesamtstickstoff 1,49; Rohfaser 8,86; Gesamtasche 10,45. In PAe.-Auszug wurden identifiziert: *Cerylalkohol*, aus A., F. 76–77°, u. *Phytosterin*, Nadeln aus Essigester + PAe., F. 133°; aus dem verseifbaren Anteil des Auszuges *Palmitinsäure*, F. 61°. Der Ä.-Auszug liefert einen *Harzalkohol*, aus Methylalkohol oder A. gefällt, F. 260° (unter Bräunung), der die Cholesterinrk. gibt. Der A.-Auszug ist reich an Tannoiden, der mit W. fällbare Teil besteht aus Phlobaphenen, der L. enthält Gerbstoffe der Protocatechurreihe. (Monatshefte f. Chemie 45. 535–38.) TAUBE.

E₁. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

K. Bernhauer, *Die Vorgänge bei der Stärkeabwanderung aus dem Laubblatt.* Unters. über Verteilung u. Abwanderung der Stärke im Laubblatt. Aufstellung von 2 Typen für beide Erscheinungen. Ablehnung von besonders zur Stärkebildung disponierten Zellen in den Blättern u. des Begriffs der „transitorischen Stärke“. (Beitr. z. botan. Zentralbl. 41. Abt. A. 83–127. 1924; Ber. ges. Physiol. 31. 59. Ref. WALTER.) OPPENHEIMER.

C. Neuberg und A. Gottschalk, *Über den Nachweis von Acetaldehyd als Zwischenstufe bei der anaeroben Atmung höherer Pflanzen.* Unter sterilen Bedingungen angesetzte Gärvers. mit keimenden Pflanzensamen (Zuckererbsen u. Puffbohnen) ergeben mittels des bekannten Abfangverfahrens, daß bei der intramolekularen Atmung höherer Pflanzenzellen A. über Acetaldehyd gebildet wird. (Biochem. Ztschr. 160. 256–60. Berlin-Dahlem, K. W. I. f. Biochemie.) LOHMANN.

B. Baule, *Grundsätzliches über die Gesetze der Pflanzenernährung*. Einleitend setzt Vf. seine grundsätzliche Stellung zum Zusammenwirken von Mathematik u. Naturwissenschaft auseinander u. zeigt an Hand einiger im Vordergrund des Interesses stehenden Gesetzmäßigkeiten, wie auf die aus den aufgestellten Gesetzen fließenden mathemat. Folgerungen gerade bei der Aufstellung der Gesetze Bedacht genommen werden könnte u. sollte. (Landw. Jahrb. 62. 139—54. Graz.) BRAHM.

G. André und E. Demoussy, *Über die selektive Absorption des Kaliums durch die Pflanzen*. Zur Erklärung der bekannten Tatsache, daß die Landpflanzen viel mehr K als Na enthalten, greifen Vf. auf einen alten Vers. von GRAHAM zurück. Wenn eine wss. Lsg. gleicher Gewichtsteile KCl u. NaCl in einem zylindr. Gefäß sich selbst überlassen bleibt, so findet man nach 7 Tagen in den oberen Schichten einen bedeutenden Überschuß von K, so daß das Verhältnis beider Salze 4 : 1 überschreiten kann, während in den unteren Schichten das Na vorherrscht. Es hat demnach eine fraktionierte Diffusion stattgefunden; außerdem diffundiert das K in der gemischten Lsg. schneller, als wenn es sich allein befindet, während die Wanderung des Na verzögert wird. Vf. haben an einem Beispiel geprüft, ob sich die in einer mit W. erfüllten Pflanzenmasse enthaltenen Salze ebenso verhalten. Sie haben teils am 31. Juli, teils am 31. Oktober 1924 geerntete Futterrüben in 2 cm dicke Scheiben zerschnitten, jede Scheibe in eine äußere, mittlere u. innere Zone zerlegt u. in jedem Muster K u. Na bestimmt. Bei den Rüben vom 31. Juli war der Befund dem Grahamschen Vers. entsprechend, d. h. der Überschuß an K nahm von der äußeren nach der inneren Zone erheblich zu, u. zwar im Verhältnis 100, 72, 63, während bei den Rüben vom 31. Oktober die Unterschiede sehr gering waren, nämlich 100, 99, 96. In dem Maße, wie sich das Wachstum verlangsamt, stellt sich der homogene Zustand ein. — Die Verss. scheinen zugunsten der Hypothese zu sprechen, daß die *selektive Absorption des K* auf die allen anderen Metallen überlegene Beweglichkeit des K zurückzuführen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1052—54.) LINDENBAUM.

F. Obaton, *Die Entstehung von Trehalose bei Sterigmatocystis nigra (van Tieghem)*. Trehalose entsteht im Champignon aus den Zuckern, die im Kulturmilieu anwesend sind. Die Annahme einer Vorstufe etwa aus einem dem Dextrin analogen Kohlenhydrat ist überflüssig. Anders lautende Ergebnisse u. Folgerungen sind auf mangelhafte Best.-Methoden zurückzuführen. Die Pilze (das Mycel) werden 2 mal mit dest. W. gewaschen, mit sd. A. versetzt, mit reinem Sand zerrieben, u. erschöpfend am Rückflußkühler mit A. (80° B.) ausgezogen. Vereinigte A.-Auszüge im Vakuum dest., der mit W. aufgenommene Rückstand mit Pb-Subacetat gefüllt; Pb-Überschuß mit Na₂CO₃ entfernt. Nach sorgfältigem Waschen der Niederschläge wird die Fl. im Wasserbad auf 100 ccm eingeengt. Die Best. geschieht polarimetrisch. (C. r. soc. de biologie. 93. 304—06. Paris.) OPPENHEIMER.

S. Lomanitz, *Einfluß von NaCl auf in Kulturlösungen gezogenes Alfalfa*. Unterss. über Ertrag, N- u. Cl-Gehalt, W.-Bedürfnis u. W.-Absorption in den Wurzeln u. Sprossen von Alfalfapflänzchen, die in Salz-Lsgg. mit verschiedenem NaCl-Gehalt gezogen wurden. (Soil science 18. 353—69. 1924; Ber. ges. Physiol. 31. 373. Ref. GLEISBERG.) OPPENHEIMER.

Werner Kollath, *Vitaminähnliche Substanzen in ihrer Wirkung auf das Wachstum der Influenzabacillen (Bac. Pfeiffer)*. 3. Mitteilung: *Die Rolle des sogenannten X-Faktors für die Biologie der Influenzabacillen*. (II. vgl. S. 929.) Auch neben der jetzt angenommenen Rolle der Vitaminwrkg. bleibt die Ansicht von PFEIFFER zu Recht bestehen, daß das wesentliche Moment des Blutfarbstoffs auf seinem Fe-Gehalt beruhe. Während sich der V-Faktor noch nicht definieren läßt, kann man X als (wahrscheinlich organ.) Fe-Verb. definieren, die aus Blut oder Pflanzen stammen kann, auch aus Bakterien, die irgendwie anorgan. Fe in ihren Körper aufgenommen

haben, die Körperbestandteile nach ihrem Tode in den Agar diffundieren lassen, wo sie von den Influenzabacillen aufgenommen u. zum Körperbau verwendet werden (Ammenbakterien). In der Asche gewaschener Influenzabacillen läßt sich Fe^{III} nachweisen, ebenso in Asche der Ammenkeime, wenn sie auf Levinthalagar gezüchtet waren. Sehr häufig finden sich auch mittels der Rhodankr. bei Ausschüttelung mit Ä. Spuren Fe im auf gewöhnliche Weise bereiteten Agar, woraus sich manche Differenzen verschiedener Forscher erklären. — Die oft angenommene katalyt. Wrkg. des roten Blutfarbstoffes hält Vf. für unwahrscheinlich, eine oligodynam. Wrkg. der Metallsalze für wahrscheinlicher. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. I. 95. 279—87. Breslau, Univ.) SPIEGEL.

Juda Hirsch Quastel und Margaret Dampier Whetham, *Durch ruhende Bakterien verursachte Dehydrierungen*. I. Nicht wachsende *B. coli* u. *B. pyocyaneus* reduzieren in Ggw. von Bernsteinsäure Methylenblau (vgl. QUASTEL, STEPHENSON u. WHETHAM S. 474). Verss. an *B. communis* in nährsalzfreien Lsgg. ergeben, daß Methylenblau bei pH 7,2 u. 45° stark nur von Ameisen-, Milch- u. Bernsteinsäure reduziert wird. (Biochemical Journ. 19. 520—31. Cambridge, Biochem. Lab.) LOHM.

Thomas Anderson Henry, Thomas Marvel Sharp und Henry Coddington Brown, *Baktericide Wirkung einiger organischer Quecksilberverbindungen*. Untersucht wurde die baktericide Wrkg. auf *B. typhosus*, Rawlings in wss. Lsg., in Ggw. von Serum u. Bouillon u. in Öllsg. In W. wurde die tödliche Hg-Konz. der Mono- u. Di-oxymercuriverbb. von Oxybenzaldehyden, Alkylphenolen, Nitrophenolen, Acetylsalicylsäure u. Dibromfluorescein bestimmt. — Dimercuri-Verbb. sind weniger wirksam als mono-Verbb., die Verbb. mit —CHO u. —OH in p- weniger als in m-Stellung. Bei 1-CHO-3-OH verstärkt NO₂ die Wrkg. in Stellung 4, nicht in 2 u. 6. — Die tox. Wrkg. ist allgemein in W. > Bouillon > Serum. — Öllösl. Verbb. wurden durch Erwärmen von 2-Acetoxymercuri-3-oxybenzaldehyd mit höheren Fettsäuren dargestellt: 2-Capryloxymercuri-3-oxybenzaldehyd, C₆H₅CHO·OH·HgO·CO·C₇H₁₅; F. 130—131°. — 2-Lauroymercuri-3-oxybenzaldehyd, C₆H₅CHO·OH·HgO·CO·C₁₁H₂₃; F. 131—133°. — 2-Myristoxymercuri-3-oxybenzaldehyd, C₆H₅CHO·OH·HgO·CO·C₁₃H₂₇; F. 130°. — 2-Oleoxymercuri-3-oxybenzaldehyd, C₆H₅CHO·OH·HgO·CO·C₁₇H₃₃; F. 110—115°. — 2-Chaulmoogroxymercuri-3-oxybenzaldehyd, C₆H₅CHO·OH·HgO·CO·C₁₇H₃₁ (I); F. 117°. Mit Ausnahme von I war die tox. Wrkg. herabgesetzt. (Biochemical Journ. 19. 513—19. London, Wellcome Chem. Res. Lab. u. Bureau of Scient. Res.) LOHMANN.

W. Brünn, *Über den Einfluß des Chinins auf das Parasitenbild beim Protosoma*. Nach Chininbehandlung eines infizierten Kanarienvogels zeigte sich im Blute keine auffällige Verminderung der Parasiten, aber im lebenden Präparat eine unverhältnismäßig große Anzahl freier oder nur den Blutkörperchen aufgelagerter (Repulsion?) sowie von solchen mit ungewöhnlich starker Vakuolisierung. Im gefärbten Präparat waren die vorher das Bild beherrschenden großen Teilungsformen fast gänzlich zugunsten der kleinen verschwunden. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 95. 328—30. Amsterdam, Inst. f. trop. Hyg.) SPIEGEL.

L. Gózonyi und L. Surányi, *Reduktionsversuche mit Bakteriophagen*. Verschiedene Bakteriophagen reduzierten für sich Methylenblau nicht, wohl aber in Ggw. der sensiblen Bakterien, dann bedeutend stärker in aktivem als in gekochtem Zustande. Die Förderung der Red. ist durch diejenige der Bakterienvermehrung bedingt. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 95. 353—57. Budapest, Kgl. ung. PÁZMÁNY-PÉTER-Univ.) SPIEGEL.

Rémond und H. Lassalle, *Cholesterinbildung durch einen Pilz*. Penicilliumkulturen auf Brot. Die Menge der Kohlenhydrate nimmt ab. Fettsäuren, Unverseifbares, Cholesterin u. Lipoidphosphor nehmen in den period. durchgeführten

Analysen zu. Cholesterin kann also entstehen ohne ein eigens zu diesem Zweck vorgebildetes Organ. (C. r. soc. de biologie 93. 426.) OPFENHEIMER.

Elizabeth M. Koch und **F. C. Koch**, *Das Vorkommen von Trehalose in Hefe*. Sie wurde mit 90—95%ig. A. aus Hefe ausgezogen, die zuvor mit Ä. behandelt worden war. Der alkoh. Hefeauszug, aus dem sich *Trehalose* in Krystallen ausscheidet, war schwach sauer; es ist unbekannt, ob sich die *Trehalose* in der Hefe als solche vorfindet, oder ob sie erst durch Hydrolyse während des langen Extraktionsvorganges entsteht. (Science 61. 570—72. Chicago.) RÜHLE.

A. Chaston Chapman, *Die Hefen: ein Kapitel über mikroskopische Kenntniss*. (Nature 115. 839—41. — C. 1925. II. 248.) HESSE.

Emil Abderhalden, *Über den Einfluß von Insulin auf das Gärungsvermögen von Hefezellen*. Der Einfluß von Insulin auf den Abbau von *Glucose* im Organismus verläuft nicht so, daß *Glucose* direkt zu den Stoffwechselendprodd. zerlegt wird. — Die alkoh. Gärung wird in der Regel durch Insulin beschleunigt. (Fermentforschung 8. 227—31. Halle, Univ.) HESSE.

Hans von Euler und **Vera Sandberg**, *Gärung mit teilweise vergifteter Hefe*. In Gärlsgg., welche 0,1 g Hefe, 0,5 ccm 4%ig. Phosphatlg. ($p_H = 6,4$) u. 0,1 g *Glucose* in 2 ccm enthielten, verringert ein Zusatz von soviel *Phenol*, daß die Lsg. 0,03—0,05-n. an *Phenol* ist, die Gärungsgeschwindigkeit auf die Hälfte des n. Wertes. — Die Vermehrung der Hefe wird durch *Phenol* in einer Konz. von 0,017 Normalität vollständig gehemmt; in einer anfänglichen Konz. von 0,015-n. *Phenol* war der Zellenzuwachs auf 10% des ursprünglichen Wertes vermindert. — Bei 0,04-n. *Phenol* wurden die Gärungsgeschwindigkeiten für *Glucose*, *Fructose*, *Saccharose* u. *Maltose* verglichen. Bei dieser Hemmung wird *Rohrzucker* etwa so schnell wie *Glucose* vergoren; die Vergärung von *Maltose* wird fast völlig aufgehoben. Danach wird, im Gegensatz zur Ansicht von WILLSTÄTTER u. STEIBELT (Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 211; C. 1921. III. 1435) *Maltose* nicht direkt, sondern erst nach Spaltung vergoren. (Fermentforschung 8. 232—39. Stockholm, Hochsch.) HE.

E. Tierchemie.

Kiishi Takahashi, *Fortgesetzte Untersuchungen über den Kohlehydratgehalt des Gehirns*. (Vgl. ASHER u. TAKAHASHI, Biochem. Ztschr. 154. 444; C. 1925. I. 1222.) Das nach der Methode des Vf. aus Gehirnsubstanz isolierte gebundene Kohlehydrat erwies sich als *Glykogen* (I). Im Gehirn von Kaninchen wurden 0,14—0,19 mg pro 1 g Gewebe gefunden, in einem menschlichen Gehirn, das 15 Stdn. nach dem Tode (schwere tetan. Krämpfe) sezirt war, 0,01 mg, in einem gewöhnlichen Gehirn 0,09 mg/g Gewebe. Auch hier war also durch Tetanus der Gehalt an I bedeutend erniedrigt. — Die Rk. von I mit Jod gibt denselben violettroten Farbton wie das Muskelglykogen. $[\alpha] = +186^\circ$. (Biochem. Ztschr. 159. 484—88. Bern, Physiol. Inst., Univ.) LOHMANN.

Fr. W. Krzywaneck, *Verbrennungswert und Elementaranalyse der tierischen Fette*. Das Fett jeder Tierart wurde von Tieren in verschiedenem Alter u. Ernährungszustand entnommen, zerkleinert, ausgeschmolzen, nach dem Filtrieren zur Vertreibung des W. mehrere Stdn. im Vakuum gekocht u. im Vakuum erkaltet gelassen. Vf. findet als Mittelwerte aus je 5 Verss. für 1 g wasserfreies Fett als Verbrennungswert bezw. als respirator. Quotienten für Pferdefett 9458,1 cal bezw. 0,710; Rinderfett 9505,0 u. 0,711; Hammelfett 9449,7 u. 0,721; Schweinefett 9509,0 u. 0,719; Hundefett 9485,9 u. 0,723. (Biochem. Ztschr. 159. 507—9. Leipzig, Veter.-physiol. Inst. Univ.) LOHMANN.

Herbert Davenport Kay, *Einige Phosphorverbindungen der Milch*. I. Organische, säurelösliche Phosphorverbindungen der Milch. In der Kuh-, Ziegen- u. Frauenmilch kommen wenigstens 2 säurelösliche organ. P-Verbb. vor, die sich durch ihre

verschieden leichte Hydrolysierbarkeit unterscheiden. Beide sind dialysabel. Sie werden wahrscheinlich erst in der Milchdrüse gebildet. — Der leichter hydrolysierbare Ester wird durch verd. Säuren gespalten, ferner spalten schnell: Darmsaft, Magenschleimhaut, Niere, Milchdrüse, Pankreas-, Darm- u. Knochenextrakt; weniger stark Pankreassaft, Blut, Milz- u. Muskelextrakt; unwirksam sind Ptyalin, Pepsin u. Trypsin. (Biochemical Journ. 19. 433—46. Cambridge, Biochem. Lab.) LOH.

Henry Wulff Kinnersley, Rudolph Albert Peters und Bernard Thomas Squires, Tierisches Chinoidin. Vorl. Mitt. Das tier. *Chinoidin* (I) verursacht die blaue Fluorescenz von Nägeln, Haut, Zähnen, Knochen bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (λ 3000—4000). Vf. erhält Chinoidinextrakte durch Extraktion mit saurem 50% ig. A. oder w. Aceton aus Harn, Guano, Milch, Federn, Leber, Caseinogen, Haut, Handelsgelatine u. der Augenlinse. *Phytochinoidine* wurden hauptsächlich in Gras, in Lein- u. Baumwollsamern, in Hefeauszügen u. Sägemehl festgestellt. Bei der Fraktionierung des Harns ging I in die Urochromfraktion. Porphyrin, Chlorophyll, Xanthophyll zeigen keine blaue Fluorescenz. (Biochemical Journ. 19. 404—13. Oxford, Dep. of Biochem.) LOHMANN.

Karl Klinke, Pigmentstudien im Anschluß an einen Fall von Ringelhaar. In verschieden gefärbten Haaren wurde der Gehalt an S, *Cystin* (I), *Tyrosin* (II) u. *Tryptophan* (III) bestimmt. Eine Abhängigkeit der Färbung der Haare vom S-Gehalt besteht nicht. Mit Ausnahme des roten Haares, das mehr S enthält, liegt nur I-S vor. II ist bei rotem u. Ringelhaar vermehrt; in Beziehung zu dem vermindertem Pigmentgehalt dieser Haare schließt Vf. auf einen genet. Zusammenhang zwischen II u. Melanin. — Für eine nicht unerhebliche Beteiligung des Haares am Gesamtstoffwechsel spricht, daß bei Ernährung mit Humagsolan eine Vermehrung von I, u. in einem Falle von Hungerödem eine Verminderung von II u. III festgestellt wurden. — Das Gas in den lufthaltigen Kammern des Ringelhaares enthält etwa 5,4% O₂ u. 2% CO₂. Eine intermittierende Pigmentbildung im Haarboden war mittels der Dopark. nicht nachzuweisen. (Biochem. Ztschr. 160. 28 bis 42. Breslau, Physiol. Inst.) LOHMANN.

Giuseppe Bianchini, Das Leichenwachs und sein Ursprung. In trocken oder feucht, jedenfalls aber steril aufbewahrten Muskeln nimmt der Gesamtfettsäuregehalt ab, die Acidität nur wenig zu, da hauptsächlich höhere Fettsäuren frei werden u. aus Eiweiß zunächst keine größere Mengen Fettsäuren sich bilden. Bei Fäulnis dagegen Zunahme der Fettsäuren u. der Acidität. (Zerfall von KH. u. Eiweiß, schneller als des Fettes.) Bei geschimmelten Muskeln starke Fettsäurezunahme, aber Abnahme der Acidität. (Synthese höherer Fettsäuren aus niederen?) Im Leichenwachs liegen Salze von Säuren ziemlich hoher Acidität mit Ca u. Mg vor. (Abbauprodukt des Eiweiß?) (Biochim e terap. sperim. 12. 16—39, 1925. Istit. di med. leg., Siena. Ber. ges. Physiol. 31. 19. Ref. SCHMITZ.) OPPENHEIMER.

L. van Itallie und A. J. Steenhauer, Über zwei bei toxikologischen Untersuchungen aufgefundene Ptomaine. Im ersten Fall wurde aus Magen, Darminhalt u. Leber einer verdächtigen weiblichen Leiche eine Substanz isoliert, die man nach den Farbrkk. für *Veratrin* hätte halten können. Die physiolog. Unters. am Frosch ergab jedoch mit Sicherheit, daß es sich nicht um dieses Alkaloid handelte. — Im zweiten Falle (Kriminalfall) wurde aus dem von der ersten Unters. übrig gebliebenen Stück Leber einer Leiche zwei Monate nach dem Tode *p-Oxyphenyläthylamin* (*Tyramin*) isoliert. Dieses findet sich im Mutterkorn, in mehreren Pflanzen, im Emmenthaler Käse u. tritt auch bei der Fäulnis von Pferdefleisch, menschlichen Leichen u. in Kulturen von Typhusbacillen auf. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 1. 532—35. Leiden, Univ.) LINDENBAUM.

Ernst Weinland, Über den Gehalt an einigen Stoffen beim Igel im Winterschlaf. Quantitative Bestst. des Gehalts an Fett, Glykogen, N u. W. im Gesamt-

körper von Igelu zu verschiedenen Zeiten während des Winterschlafes. (Biochem. Ztschr. 160. 66—74. Erlangen, Physiol. Inst.) LOHMANN.

E₅. Tierphysiologie.

Yoshio Miura, *Versuche über die Wirkung der Hypophysenauszüge auf die Harnsekretion*. Hypophysin bewirkte bei einem Teil der zuvor entnierten Kaninchen deutliche Verschiebungen des Gewebs- u. Blutwassers u. der Chloride. Nach der intravenösen Infusion wurde in diesen Verss. das Blut wasserreicher, das Serum chloridreicher. Demnach können die Hypophysenauszüge durch extrarenalen Angriff eine Hydrämie u. Chloridvermehrung im Blute herbeiführen. Daneben besteht aber zweifellos ein direkter renaler Einfluß. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 107. 1—19. Freiburg, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

K. Hamada, *Wirkungen einiger Gifte des parasympathischen Nervensystems auf die Harnsekretion*. Parasympath. Gifte wirken nur indirekt auf die Harnsekretion. Physostigmin steigert diese, Cholin setzt sie herab, Nikotin wirkt erst in diesem dann im entgegengesetzten Sinn. Parallel mit diesen Erscheinungen läuft aber die entsprechende Wrkg. auf Blutdruck u. Nierenvolumen. (Japan journ. of dermatol. a. urol. 24. S. 1—7. 1924; Ber. ges. Physiol. 31. 471. Ref. FROMHERZ.) OPPENHEIMER.

K. Hamada, *Wirkungen verschiedener Gifte, die das sympathische Nervensystem beeinflussen, auf die Harnsekretion. Wirkung von Adrenalin und Cocain*. (Vergl. vorst. Ref.) Unterss. über die Wrkg. von Adrenalin u. Cocain auf die Harnausscheidung, Blutdruck u. Nierenvolumen vor u. nach Durchschneidung der Nierenerven. (Japan journ. of dermatol. a. urol. 24. 70—73. 1924. Osaka, Dermatourol. dep.; Ber. ges. Physiol. 31. 471. Ref. FROMHERZ.) OPPENHEIMER.

Vittorio Scimone, *Wirkung einiger Pharmaca auf die Magensekretion. Pilocarpin* vermehrt die Menge des Magensaftes, HCl u. Gesamtacidität werden vermindert, *Atropin* vermindert in der Mehrzahl der untersuchten Fälle sowohl Menge wie HCl u. Gesamtacidität; *Adrenalin* läßt die Menge unbeeinflußt, vermehrt aber HCl u. Gesamtacidität. (Problemi di nutriz. 1. 412—419. 1924. Florenz, Istit. d. patol. med.; Ber. ges. Physiol. 31. 77. Ref. STROSS.) OPPENHEIMER.

Eugenio Maurizio, *Wirkung des medialen Pankreatins auf die Muskelkurve. Experimentelle Untersuchungen*. Arbeitsleistung, Erregbarkeit u. Kontraktilität des Muskels wird durch Pankreatin herabgesetzt. (Bull. d. scienze med., Bologna 2. 740—49. 1924. Bologna, Istit. di materia med. e farmacol.; Ber. ges. Physiol. 31. 51. Ref. FLURY.) OPPENHEIMER.

Yutaka Harada, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Wirkungsmechanismus des Adrenalins und zugleich des Schicksals desselben im Organismus*. Die Annahme von der leichten Zerstörbarkeit des Adrenalins in den Geweben müßte nach den vorliegenden Ergebnissen revidiert werden. Blutdruck u. Blutzuckerbest. bei Verss. mit Ligatur einer Extremität, Injektion in diese, spätere Aufhebung der Ligatur, Vergleich mit der Wrkg. einer intravenösen u. subcutanen Injektion an der nicht abgebandenen Extremität beweisen, daß Adrenalin im Gewebe oder im zirkulierenden Blut nicht zerstört wird, oder wenigstens nicht rasch zerstört wird. Die Zerstörung des Adrenalins kann daher nur in der Leber stattfinden. (Mitt. a. d. med. Fak. d. Kais. Univ. Tokyo 31. 339—83. 1924; Ber. ges. Physiol. 31. 465—66. Ref. FROMHERZ.) OPPENHEIMER.

S. L. Baker, F. Dickens und E. C. Dodds, *Der Insulingehalt der Gewebe des Menschen und der Tiere. Mit Angabe einer Mikromethode für die Bestimmung des Insulins in Geweben*. 10 g Gewebe fein zerkleinert, 0,45 g Pikrinsäurezusatz, weiter zerkleinert u. zerrieben, bis eine gleichmäßig gelbe Paste erhalten wird, die mit 5—10 cem Aceton verrieben wird. Überstehende Fl. zentrifugiert, Rückstand 2mal je 10 cem 70% Aceton extrahiert. Aus vereinigten Extrakten auf dem Wasser-

bad bei 35° oder im Vakuum verjagt. Zentrifugieren trennt Insulinpikrat von Fl.; Waschen des Nd. in der Zentrifuge mit Ä., Zusatz von 2—3 ccm einer Lsg., die 25 ccm 3nHCl u. 75 ccm 95% A. enthält, nochmals zentrifugiert, überstehende Fl. mit 10 fachem Volumen absolutem Aceton gefällt u. zentrifugiert. Rückstand mit Ä. gewaschen, im Vakuum über H₂SO₄ getrocknet. 1 Kanincheneinheit in 0,25 bis 1.0 mg. Best. des Insulingehalts mehrerer Organe verschiedener Tiere, Menschen u. a. auch bei Krankheiten. Niere u. Milz haben ebensoviel Insulin wie Pankreas. Pflanzliches Insulin unterscheidet sich nicht vom tierischen. (Brit. Journ. of exp. pathol. 5. 327—31. London, Bland Sutton inst. of pathol.; Ber. ges. Physiol. 31. 380—81. Ref. LESSER.)

OPPENHEIMER.

Cesare Piazza, *Ungiftiges Insulin*. Der bei Insulininjekt. auftretende hypoglykäm. Symptomenkomplex beruht auf einer tox. Komponente des Insulins. Vf. stellt ein „ungiftiges“ Insulin her, dessen Bereitung später beschrieben werden soll. (Problemi di nutriz. 1. 420—24. 1924. Palermo, Istit. di patol. spec.; Ber. ges. Physiol. 31. 68. Ref. LAQUER.)

OPPENHEIMER.

Alfred Fleisch, *Eine Theorie des Diabetes und der Insulinwirkung*. Nach den Anschauungen des Vf. entsteht der Diabetes durch Verlangsamung des Prozesses Glucose → Lactacidogen. Insulin beschleunigt den umgekehrten Vorgang u. hebt daher die diabet. Erscheinungen auf. Vielleicht beschleunigt es außerdem noch die Milchsäureverbrennung. (Schweiz. med. Wchschr. 54. 1117—21. 1924. Zürich, Univ.; Ber. ges. Physiol. 31. 378. Ref. LESSER.)

WOLFF.

Luigi Villa, *Beitrag zum Studium der Beziehungen zwischen Glykosurie und Glykämie und des sogenannten Nierendiabetes*. (Vgl. Problemi di nutriz. 1. 101; C. 1925. I. 985.) Ein Fall von kindlichem Diabetes, vielleicht renaler Genese, blieb auch unter Insulinwrkg. unverändert, während durch CaCl₂ oder Ca-Lactat die Glykosurie fast verschwand u. auch bei Erhöhung der Kohlenhydratzufuhr nicht wieder auftrat. (Problemi di nutriz. 1. 345—66. 1924. Pavia, Univ.; Ber. ges. Physiol. 31. 101. Ref. LAQUER.)

WOLFF.

S. E. de Jongh und E. Laqueur, *Der Einfluß des Gehaltes an Trockensubstanz (Reinheitsgrad) auf die Wirkung des Insulins*. Der allgemeine Eindruck, den auch Vf. zunächst teilten, geht dahin, daß mit größerer Reinheit des Insulins eine größere Resorptionsgeschwindigkeit einhergeht. Besondere Verss. mit Insulinpräparaten von sehr verschiedenem Trockengehalt u. mit willkürlichem Zusatz von verschiedenartigem Eiweiß ergaben aber keinen Anhalt dafür. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 69. II. 330—38. Amsterdam, Univ.)

SPIEGEL.

H. Bierry und L. Moquet, *Glykolyse und Schwankungen des anorganischen Phosphors im Blut in vitro; Wirkung des Insulins*. (Vgl. S. 200.) Bei 38—42° verschwindet in vitro der freie Zucker aus dem Blute, wenig in den ersten, deutlicher in den zweiten 30 Min. Gleichzeitig nimmt der anorgan. P ab. — Hat man ein Gemisch anorgan. Phosphate von p_H = 7,4 hinzugefügt, so ist nach 24 Stdn. anorgan. P in großer Menge vorhanden. Es bildet sich anscheinend vorübergehend Hexosephosphorsäure. — Nach Insulinzusatz in vitro verschwindet mehr Zucker u. anorgan. P als in den Vergleichsproben. (C. r. soc. de biologie 93. 322—24. Paris.)

MÜLLER.

Lee Foshay, *Beobachtungen über die Wirkung des Insulins auf das Blut, mit besonderer Berücksichtigung der Ursache des Zustandes, der als Hypoglykämie bekannt ist*. Im Blut von Hund u. Mensch nimmt durch Insulin der Zuckergehalt der Erythrocyten stärker ab als der des Serums u. des Gesamtblutes, wenn man künstl. erzeugte Hypoglykämie durch Insulin zurückdämmt. Umgekehrt enthält bei Blutzuckeranstieg das Plasma mehr Zucker als die Zellen. — Die sogenannten „hypoglykäm.“ Symptome können bei Hund u. Mensch auch ohne Hypoglykämie auftreten. Sie setzen ein mit Abnahme des Zuckers in den Erythrocyten. Nach An-

sicht des Vf. gibt daher die Best. des Zuckergehalts im Vollblut oder Serum nicht den richtigen Anhalt dafür, ob man Insulin-Vergiftungserscheinungen zu befürchten hat. Das kann besonders irreführen, wenn der Patient comatös ist u. keine Krämpfe hat. (Amer. Journ. Physiol. **73**. 470—79. Cleveland.) MÜLLER.

A. Moschini, *Einfluß von Glucosamin auf die Insulinhypoglykämie*. Subcutane Injektion von Glucosamin kann die schweren hypoglykäm. Vergiftungserscheinungen nach Insulin nicht beseitigen, dagegen hat es per os vor oder gleichzeitig mit der Insulineinspritzung gegeben eine zuckerähnliche Wrkg. Glucosaminumwandlung in der Leber angenommen. (Boll. d. soc. med.-chirurg. **36**. 353—64. 1924. Pavia, Istit. di fisiol.; Ber. ges. Physiol. **31**. 69. Ref. LAQUER.) OPPENHEIMER.

A. Moschini, *Die Wirkung einiger durch den Magen verabfolgter Mono- und Disaccharide auf die Insulinhypoglykämie*. • Lävulose wirkt den Insulinfolgen am Kaninchen schneller entgegen als Glucose, Galaktose wirkte viel langsamer. Rohrzucker wie Traubenzucker; Malzzucker wesentlich langsamer. Milchzucker wirkungslos. Bei subcutaner Beibringung ist nur Glucose wirksam, daher Vermutung, daß alle andern erst in der Leber bei Aufnahme durch den Magen-Darmkanal in Traubenzucker umgewandelt werden müssen. (Boll. d. soc. med.-chirurg. **36**. 393—99. 1924. Pavia, Istit. di fisiol.; Ber. ges. Physiol. **31**. 69. Ref. LAQUER.) OPPENHEIMER.

Lee Foshay, *Die Beziehungen der Hyperglykämie zum relativen Blutvolumen, Chloridkonzentration und der Chlorverteilung im Blut der Hunde*. Künstlich erzeugte Hyperglykämie (Glucoseinjektion) verursacht sofort eine Verd. des fließenden Blutes, die in der relativen Zunahme der Serummenge, in der Verminderung der Erythrocyten u. — bei starker Hyperglykämie — in einer Viscositätsverminderung in Erscheinung tritt. Während des Blutzuckeranstiegs wird eine Verminderung des Cl-Gehalts u. eine Abwanderung des Cl in die Blutzellen beobachtet. Rückkehr der Erscheinungen zur Norm mit dem Rückgang des Blutzuckers. (Journ. Exp. Med. **42**. 89—98. Cleveland, Lakeside Hosp.) OPPENHEIMER.

Makoto Sudzuki, *Untersuchungen über Cetacea*. VIII. *Über das Blut*. Genaue Angaben über physikal. u. chem. Konstanten des Bluts vom Pott- u. Seiwal. (Temp. in vivo 36—37°, Trockengehalt u. D. schwankend, Gefrierpunkt 0,66—0,72. Ferner Best. des Rest-N, Harnstoff-N, Aminosäure-N, Kreatinin, Zucker, Ätherextraktstoffe, Kationen u. Anionen.) (Tokohu Journ. of exp. med. **5**. 419—27. 1924. Sendai, Med. chem. Inst.; Ber. ges. Physiol. **31**. 406—07. Ref. SCHMITZ.) OPPENHEIMER.

R. Taditch, *Die Verteilung von Harnstoff und Harnsäure in den Blutbestandteilen*. Harnstoff ist auf Plasma u. Blutkörperchen ungleichmäßig, ohne Gesetzmäßigkeit verteilt. Schwankungen am gleichen Individuum bei verschiedenen Tageszeiten gefunden. Harnstoffbest. liefert nur im Totalblut sichere Werte. Harnsäure ist in den Erythrocyten stets höher (bis zum 7fachen) als im Plasma. (Journ. de physiol. et de pathol. gén. **22**. 895—903. 1924. Nancy, Clin. prof. G. ETIENNE, fac. de méd.; Ber. ges. Physiol. **31**. 93—94. Ref. BARKAN.) OPPENHEIMER.

Goelam, *Bestimmung des Harnstoffgehalts des Blutes bei Europäern und Eingeborenen in den Tropen mittels Sojaurease*. Der höhere Rest-N-Gehalt im Blut des Europäers ist auf den Unterschied des Harnstoffgehalts zurückzuführen. (Geneesk. Tijdschr. v. Nederlandsch Ind. **64**. 844—67. 1924; Ber. ges. Physiol. **31**. 93. Ref. ZEEHUISEN.) OPPENHEIMER.

J. M. H. Campbell, *Das Blutcholesterin in Fällen von Gallenstein*. Der Cholesteringehalt des Blutes ist bei Gallensteinerkrankungen, von den gleichzeitig mit Icterus einhergehenden Fällen abgesehen, nicht über der Norm erhöht. (Quart. Journ. of med. **18**. 123—31. 1924. London, Dep. of physiol. Guys hosp.; Ber. ges. Physiol. **31**. 94. Ref. SCHMITZ.) OPPENHEIMER.

Alexander Simon, *Über die Wirkung des Wismuts auf die roten Blutkörperchen*. Bi in vitro in größeren Konz. führt Hämolyse herbei, in kleineren Resistenz-

verminderung, in noch kleinerer Resistenzerhöhung; von einer gewissen Konz. abwärts besteht überhaupt keine Wrkg. mehr auf die Blutkörperchen. Benutzt wurde *Bismoluo*l RICHTER (*Di-K-Wismuttartrat*). (Biochem. Ztschr. 159. 424—31. Budapest, PÁZMÁNY-PÉTER-UNIV.) WOLFF.

Allan Beskow, *Die lytische Wirkung des Saponins auf die geformten Bestandteile des Blutes in vitro*. Der hämolyt. Saponineffekt in vitro gibt keine Veranlassung, sich eine direkte Aufslg. der roten Blutkörperchen in vivo vorzustellen. Bei der Wrkg. in vitro werden die Thrombocyten aufgelöst. (Skand. Arch. f. Physiol. 46. 279—89. Upsala, Univ.) WOLFF.

Eskil Kylin, *Studien über den Ca-Gehalt des Blutserums bei gewissen Zuständen von sogenannter vegetativer Neurose*. Einheitlichkeit der Ca-Werte im Blut auch bei genet. zusammenhängenden Krankheiten wird vermißt. Die Ansicht, daß die Vagotonie durch eine Hypercalcämie ausgezeichnet sei, kann nicht bestätigt werden. (Acta med. scandinav. 61. 345—76. 1925. Eksjö, Schweden, Intern.-med. Zivilabt. Militärkrankenb.; Ber. ges. Physiol. 31. 91. Ref. GYÖRGY.) OPPENHEIMER.

P. Lecomte du Noüy, *Oberflächenspannung von Serum*. XII. *Eine Methode zur genauen Bestimmung ihrer Abnahme als Funktion der Zeit*. (Vgl. Journ. Exp. Med. 35. 575. 707; C. 1922. III. 86.) Vf. beschreibt eine neue Arbeitsweise bei Arbeiten mit dem Tensiometer zur Best. der Abnahme der Oberflächenspannung in einer frisch erzeugten Oberfläche von Serum als Funktion des zeitlichen Verlaufs der Adsorption der Serumbestandteile in der Oberfläche. Verschiedene Fehlerquellen der früher angewandten Arbeitsweise werden dadurch beseitigt. — Verwendet wurde n. Kaninchenserum. Bei niedriger Konz. (bis herauf zu 1/10000) findet die Adsorption so langsam statt, daß man kurz nach Erzeugung der frischen Oberfläche die Oberflächenspannungswerte der Lsg. der salzartigen Serumbestandteile bekommt. — Bei höherer Konz. (über 1/10000) verläuft die Adsorption rasch u. man erhält sofort erniedrigte Werte für die Oberflächenspannung. Bei geeigneter Wahl der Koordinaten erhält man im logarithm. Netz eine Kurve, die einen Knickpunkt bei etwa der Konz. 1/10000 aufweist. Vf. nimmt an, daß bei unverd. Serum bis hinab zur Konz. 1/10000 sich in der frischen Oberfläche eine monomolekulare Schicht der oberflächenerniedrigenden Substanzen ausbildet, während bei Konzz. unter 1/10000 sich keine zusammenhängende Schicht bildet. Die Ausbildung einer solchen ist zur Erniedrigung der Oberflächenspannung durch kolloidale Substanzen offenbar nicht notwendig. (App. u. Diagramme im Original.) (Journ. Exp. Med. 41. 663—72. ROCKEFELLER Inst. of Medical Research.) SCHUSTER.

Mario Nizza und Ruggero Romanese, *Das Verhalten des Eiweiß und Reststickstoffs im Blutserum bei Tieren mit Verbrennungen*. Nach Verbrennungen setzt eine Abnahme des Eiweißgehalts des Plasmas ein (bis zu 25% der Norm), nach 48 Stdn. ist ein Minimum erreicht. Nach sehr starken Verbrennungen versagen die Nieren, es kommt zu Rest-N-Anhäufung im Blut. (Arch. di antropol. crim. psychiatr. e. med. leg. 44. 466—94. 1924. Turin e. Cagliari, Istit. di med. leg.; Ber. ges. Physiol. 31. 93. Ref. SCHMITZ.) OPPENHEIMER.

Julie Hefter, *Über organische Basen des Harns*. Nachdem festgestellt war, daß Carnosin aus einer Lsg., welche Harnsäure, Harnstoff, Kreatinin, Kalium- u. Natriumphosphat enthielten, nachweisbar ist, wurden 40 l Harn nach der HgSO₄-Methode (SMORODINZEW, Ztschr. f. physiol. Ch. 92. 214; C. 1914. II. 807) verarbeitet. Aus dem Ag-Barytd. konnten nur 0,1 g einer linksdrehenden Base vom F. 249° isoliert werden, die sich ident. mit *Histidin* erwies. Carnosin ist also im Harn ebensowenig wie in Leber, Blut, Niere, Gehirn, Milz u. Lunge nachweisbar. (Ztschr. f. physiol. Ch. 145. 290—94.) GUGGENHEIM.

Julie Hefter, *Über die Spaltung des Carnosins durch Darmbakterien und ihre Beziehung zur Autointoxikation des Organismus*. In Nährlsgg., die pro l 5,0 g NaCl,

2,0 g KH_2PO_4 , 0,1 g MgSO_4 , 1,0 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 20,0 g Glycerin, 10,0 g Carnosin bzw. 10,0 g Histidin enthielten, wird das *Histidin* durch Mischkulturen aus *Faeces* u. durch Reinkulturen viel leichter gespalten als das *Carnosin*. Von den carnosin-spaltenden Bakterien wird das Histidin regelmäßig angegriffen. Histidin wurde zuletzt durch *B. pyocyaneus*, Typhi, p-Typhi A u. *B. dysenter.* Flexner, enteritidis Gaertner, *Coli communii*, *Subtilis*, *mesentericus*, *lactis aerogenes*, Carnosin nur durch *B. pyocyaneus* gespalten. Bei Einw. des *B. pyocyaneus* wird das Carnosin bis zu NH_3 , Essig- u. Buttersäure gespalten. Die Spaltung des Carnosins in der Nährfl. läßt sich auch polarimetr. durch die Abnahme der Rechtsdrehung verfolgen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 145. 276—89. Moskau, Staatsuniv. u. Russ. Wissenschaftl. chem. Inst.)

GUGGENHEIM.

Joachim Brock, *Untersuchungen über die Säureausscheidung im kindlichen Harn*. II. Mitt. *Stickstoff und organische Säuren im Säuglingsharn*. (L. vgl. Ztschr. f. klin. Med. 101. 51; C. 1925. I. 1774.) In Tagesurinen entspricht die Stärke der organ. Säuren im Mittel einem p_k (Dissoziationskonstante der organ. Säuren) von 4,4 u. geht der N-Ausscheidung parallel; daher wird angenommen, daß diese Säuren dem Eiweißstoffwechsel entstammen. Täglich werden an solchen Säuren ausgeschieden: vom Brustkind 20 ccm, vom Flaschenkind 55 ccm 0,1-n. oder 6,4 bzw. 12,9 pro kg Körpergewicht. Die Ausscheidung der Aminosäuren geht der der organ. Säuren weitgehend parallel. (Ztschr. f. Kinderheilk. 39. 44—59. Köln, Univ.; Ber. ges. Physiol. 31. 100. Ref. v. KRÜGER.)

WOLFF.

Isabella Meo Colombo, *Zusammengefaßte Übersicht über die Harnsäure*. (Problemi d. nutriz. 1. 425—40. 1924. Rom, Istit. di clin. med.; Ber. ges. Physiol. 31. 13. Ref. LAQUER.)

OPPENHEIMER.

Ernst Ch. Meyer, *Über das Vorkommen von Gallensäuren im Urin*. Die Gallensäureausscheidung kann isoliert, d. h. ohne die *Bilirubinausscheidung*, aber fast immer gemeinsam mit der *Urobilinogenausscheidung* gestört sein. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 147. 283—86. Greifswald, Univ.)

WOLFF.

A. Clementi, *Oberflächenspannung, Viscosität und osmotischer Druck im reinen Magensaft*. (Vgl. Arch. di fisiol. 21. 471; C. 1925. I. 113.) Die Oberflächenspannung ist sehr konstant (0,90—0,93, bezogen auf dest. W. = 1,00), niedriger als in einer entsprechend konz. reinen HCl-Lsg. (0,98), ohne bemerkenswerte Schwankungen bei der Fütterung. Die Erniedrigung dürfte auf der Ggw. geringer Mengen Eiweiß beruhen. $\Delta = -0,53^\circ - 0,62^\circ$, schwankt mit der Acidität. η bei $37^\circ = 1,02$. (Problemi di nutriz. 1. 450—56. 1924. Rom, Univ.; Ber. ges. Physiol. 31. 75—76. Ref. WASTL.)

WOLFF.

Türkheim, *Die Wasserstoffionenkonzentration des Speichels*. Rk. des Speichels schwankt zwischen p_{H} 6,85 u. 7,65. Individuelle Tageschwankungen bis zu Differenzen von 0,5. (Dtsch. Mschr. f. Zahnhlk. 43. 44—48. 1925; Ber. ges. Physiol. 31. 75. Ref. DAVIDSOHN.)

OPPENHEIMER.

Axel Höjer, *Der Einfluß von Citronensaft auf die Gewebsatmung bei normalen und skorbutischen Meerschweinchen*. Mit der Methylenblaumethode von THUNBERG stellt Vf. fest, daß skorbut. Organe keine deutliche Verminderung der Atmungsintensität aufweisen. Gesunde Leber, Muskeln, Milz, Gehirn, Nierenrinde zeigen vermehrte Atmung bei Zusatz von frischem Citronensaft, noch stärker skorbut. Organe. Einige Intermediärprodd. des Stoffwechsels sind dabei in einigen skorbut. Organen erhöht, namentlich *Bernsteinsäure* in den Muskeln, *d-Milchsäure* in den Muskeln u. vielleicht in der Leber. Die Wrkg. des Citronensaftes tritt bei n. u. skorbut. Organen noch in Verd. 10^{-6} ein. Derselbe Saft hemmt die Gewebsatmung nach Inaktivierung durch 1std. Erhitzen an der Luft bei 100° oder 4std. Erhitzen im Autoklaven bei 120° . (Skand. Arch. f. Physiol. 46. 241—55. Lund, Physiol. Inst.)

WOLFF.

Pietro Albertoni und Pietro Tullio, *Der Phosphor in der Ernährung des Gesunden und des Pellagrakranken*. Anorgan. Phosphat als Zulage zu gewöhnlicher Kost wird im Gegensatz zu Glycerinphosphat nicht retiniert. Mehl u. Kleie von Mais sind arm an P. Maisdiät führt zu einer negativen, Fleisch zu einer positiven P-Bilanz. Im Gehirn von Pellagrakranken deutliche Verminderung des P. Pellagra (u. a. Erkrankungen von avitaminot. Charakter) ist eine P-Mangelkrankheit. (Arch. di science biol. 6. 310—40. 1924. Bologna, Laborat. di fisiol.; Ber. ges. Physiol. 31. 66—67. Ref. LAQUER.) OPPENHEIMER.

Carlos A. Sagastume und Luis M. Guerello, *Mikrobenflora und Nährwert von roher und gekochter Milch*. An Versuchstieren wird gezeigt, daß der Nährwert der rohen Milch größer ist als der der sterilisierten. Weiterhin wird der Einfluß der in der Milch enthaltenen Bacillen auf den tier. Organismus studiert. (Anales Asoc. Quim. Argentina 13. 33—58.) HANTKE.

Albert G. Hogan, Nollie B. Guerrant und Harry L. Kempster, *Über den Einfluß synthetischer Nahrung auf das Wachstum des Hühnchens*. Bei den einzelnen Individuen sehr verschiedene Ergebnisse. Oftmals wurde eine eigentümliche Schwäche in den Beinen beobachtet. (Journ. Biol. Chem. 64. 113—24. Columbia Missouri Univ.) HÜCKEL.

E. V. McCollum, Nina Simmonds und J. Ernestine Becker, *Weitere Untersuchungen über die Ursache der Ophthalmie bei mit Vitamin A-haltiger Nahrung gefütterten Ratten*. Bei starker Zufuhr verschiedener Salze ruft Vitamin A-haltige Nahrung bei Ratten Ophthalmie hervor; fügt man Vitamin B hinzu, werden die Tiere gegen die „Salz-Ophthalmie“ geschützt. (Journ. Biol. Chem. 64. 161—74. Baltimore, J. Hopkins Univ.) HÜCKEL.

Arthur Scheunert und A. J. Candelin, *Zur Kenntnis der Vitamine*. V. Mitt. *Speicherung von Vitamin A bei jungen weißen Ratten nach Zulage von Pferdefleisch an die Mütter während der Trächtigkeit und bis zum Versuchsbeginn*. (IV. Vgl. S. 667.) Es wird gezeigt, daß durch Fütterung von Pferdefleisch an Zuchtratten u. deren Würfen eine erhebliche Speicherung von Vitamin A bewirkt werden kann. Dies ist auf den früher nachgewiesenen Gehalt des Pferdefleisches an Vitamin A zurückzuführen. Wenn es auf Vorbereitung von Rattenwürfen zu Versuchen über Vitamin A ankommt, kann deshalb durch den Gehalt der Vorfütterungskost an Pferdefleisch das Eintreten der Mangelercheinungen sehr verzögert werden. (Biochem. Ztschr. 159. 83—88. Berlin, Path. Institut.) HÜCKEL.

Seiichi Mori, *Über die parasymphatisch erregenden Stoffe in Vitaminextrakten*. Das Vitaminpräparat *Orypanum liquidum* verliert bei 130—175° seine antineurit. Eigenschaften; die parasymph. erregenden Wrkgg. bleiben aber erhalten. Die erregende Wrkg. auf die Speichelsekretion u. die lähmende auf das Froschherz werden durch das Erhitzen verstärkt. Die parasymph. Eigenschaften des Orypans sind also nicht den in ihm enthaltenen Vitaminen zuzuschreiben. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 106. 320—26. Bern, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

Sigismund Peller und Friedrich Baß, *Die Bedeutung der Vitamine für das Wachstum des Fötus*. Ob die Schwankungen des Geburtsgewichts in den Sommer- u. Wintermonaten mit dem Vitamingehalt der mütterlichen Nahrung zusammenhängen, kann nicht entschieden werden. (Ztschr. f. Geburtsh. u. Gynäk. 88. 127 bis 134. 1924. Wien, III. geburtshilf. Klin.; Ber. ges. Physiol. 31. 65. Ref. WIELAND.) OPPENHEIMER.

Alfred F. Hess und Mildred Weinstock, *Die antirachitische Wirksamkeit von bestrahltem Cholesterin und Phytosterin*. II. u. III. Mitt. (I. vgl. S. 942). II. *Weiteres über die Veränderung in der biologischen Wirkungsstärke*. Cholesterin wird nach ultravioletter Bestrahlung antirachit. wirksam. Eintrocknete Milch, Mehl u. Spinat können durch ultraviolette Bestrahlung ihre antirachit. Eigen-

schaften wiedererlangen. Die gesätt. Reduktionsprod. des Cholesterins u. Phytoosterins können durch Bestrahlung nicht wieder antirachit. aktiviert werden.

III. *Die Absorptionsspektren als Zeichen einer chemischen Veränderung.* Ultraviolet bestrahtes, antirachit. aktiviertes Cholesterin absorbiert ultraviolettes Licht in geringerem Grade als nicht bestrahtes. Weder Dihydrocholesterin noch Dihydrophytoosterin zeigt eine spektr. Veränderung nach der Bestrahlung. (Journ. Biol. Chem. 64. 181—191. 193—201. New York, Columbia Univ.) HÜCKEL.

Charles E. Bills, *Die Resistenz der antirachitischen Substanzen im Lebertran gegen Reagentien.* Das antirachit. Vitamin im Lebertran wird durch H_2O_2 , H_2S , SO_2 u. Formaldehyd nicht zerstört, wohl aber durch nitrose Gase u. Mineralsäuren. (Journ. Biol. Chem. 64. 1—7. Baltimore, School of Hyg.) HÜCKEL.

Z. Malkiewicz, *Über die Absorption einiger Elektrolyte im Dünndarm.* Bei Anwendung reiner Salzlsgg. wird NaCl am raschesten resorbiert. KCl vermehrt anfangs die W.-Menge des Darminhalts. $CaCl_2$ verschwindet rasch sowohl durch Ausfällen als $CaCO_3$ wie durch Resorption. Bei Mischungen der Salze ändern sich die Verhältnisse. Beispiel: aus Na- u. K-Lsg. wird K rascher resorbiert als Na; in Ca + K-Kombination unterliegen beide Kationen einer raschen, ziemlich gleichmäßigen Resorption. (Trav. de l'inst. M. NENCKI 34. 1924; Ber. ges. Physiol. 31. 79. Ref. KOPEČ.) OPPENHEIMER.

Eugen Stransky und Leopold Tavs, *Experimentelle Beiträge zur Eiweißmilchfrage.* II. Mitt. *Gleichzeitig ein Beitrag zur Wirkung des Labfermentes.* (I. vgl. STRANSKY, Monatsschr. f. Kinderheilk. 24. 441; C. 1925. I. 2737.) Nach Verss. über den Abbau von Milch mit Lab, Säure oder *Ca-Lactat* ist die Bedeutung der Eiweißmilch darin zu sehen, daß dem Magen die Labarbeit abgenommen ist u. ihm eine Milch zugeführt wird, die sofort u. vorteilhafter der Pepsinverdauung unterworfen werden kann. (Jahrb. f. Kinderheilk. 107. 129—138. 1924. Wien, Reichsanst. f. Kinder- u. Säuglingsfürsorge; Ber. ges. Physiol. 31. 65. Ref. DEMUTH.) WO.

Italo Sacchetto, *Über die kombinierte Wirkung des Tabakrauchs und der alkalischen Schwefelcyanverbindungen auf einige Verdauungsvorgänge.* II. *Experimenteller Beitrag zum Studium des Tabakgenusses.* (I. vgl. S. 1061.) Bei Einw. von Tabakrauch mit gleichzeitiger Beimischung von KCNS ergab sich eine Verlangsamung der Verdauung von Stärke u. Eiweiß, die annähernd der Summe der Wrkgt. jeder dieser beiden Mittel entsprach. (Biochim. e terap. 11. 359—67. 1924. Padua, Univ.; Ber. ges. Physiol. 31. 160. Ref. SOLBRIG.) WOLFF.

Francesco Alessio, *Beitrag zur experimentellen Tabakvergiftung.* II. Mitteilung. *Über den Mechanismus der blutdrucksenkenden Wirkung des Nicotins bei intravenöser und subcutaner Zufuhr.* (I. vgl. S. 950.) Nicotin bewirkt bei Kaninchen mit intakten Nerven Blutdrucksenkung u. bei größerer Dosis auch Pulsverlangsamung. Es wirkt auf die Endigungen des Depressors u. dadurch indirekt auf das Vaguszentrum. Auch ein extrakardialer Mechanismus kommt bei der Wrkgt. in Betracht. Nach *Atropinisierung* ist die Blutdrucksenkung geringer u. kürzer. Stets kommt es nachträglich zu Blutdrucksteigerung. (Ann. di clin. med. e di med. sperim. 14. 311 bis 335. 1924; Ber. ges. Physiol. 31. 468. Ref. FLURY.) WOLFF.

Shiro Tsubura, *Studien über die Physiologie der glatten Muskulatur.* III. *Vergleich der reduzierenden Eigenschaften der glatten und quergestreiften Muskeln.* Die Unterschiede in der Red.-Kraft von glatter (I) u. quergestreifter (II) Muskulatur u. ihrer wss. Extrakte gegen Methylenblau u. m-Dinitrobenzol sind nur quantitativ, nicht qualitativ. KCN hemmt die Red. nicht; die optimale $[H^+]$ ist für I $p_H = 9,0$. Bernstein-, Milch- u. Citronensäure erhöhen die durch Waschen der Muskulatur verminderte Red.-Kraft, dagegen nicht Ameisen- u. Essigsäure. I enthält mehr *Glutathion* als II. (Biochemical Journ. 19. 397—403. London, Harvey Physiol. Lab., Med. Coll.) LOHMANN.

Giancarlo Bentivoglio, *Die Spaltung des Nahrungsfettes beim Säugling*. Stuhlunterss. bei Brust- u. künstlich genährten Kindern, die Aufschluß geben über den Gehalt der Faeces an Gesamtfett, Neutralfett, Unverseifbarem, freien Fettsäuren u. Seifen. (*Pediatra* 33. 123—130. 1925. Pavia, Istit. di clin. pediat. Ber. ges. Physiol. 31. 81. Ref. LAQUER.) OPPENHEIMER.

Giuseppe Sunzeri, *Die Wirkung des Tageslichts auf den Stickstoffwechsel*. Der N-Stoffwechsel ist im Hellen lebhafter. Im Dunkeln: Körpergewichtszunahme, Speicherung von N, aber geringere Ausnutzung im Darm. (*Problemi d. nutriz. I.* 441—49. 1924. Palermo, Istit. di fisiol. Ber. ges. Physiol. 31. 71. Ref. ROSENTHAL.) OPPENHEIMER.

Karl Petrón und M. Odín, *Über das Verhältnis des Reststickstoffs zum Ausscheidungswert des Stickstoffs*. Der Quotient Reststickstoff im Blut: N-Menge im Urin ist in der Norm ziemlich konstant (+0,34 [$\pm 0,10$]). (*C. r. soc. de biologie* 93. 373—75. Lund, Clin. méd.) OPPENHEIMER.

F. Rogoziński, *Über die Rolle der stickstoffhaltigen Nichteiweiße im Stoffwechsel der Wiederkäuer*. Stoffwechselverss., deren Ergebnisse dafür sprechen, daß N-haltige Körper nichteiweißhaltiger Natur im Stoffwechsel des Wiederkäuers nur dann Verwendung finden, wenn eine größere Eiweißarmut in der Nahrung vorhanden ist. (*Bull. de l'acad. polon. des sciences et des lettres, Ser. B.* 365—84. 1924. Ber. ges. Physiol. 31. 386—87. Ref. KRZYWANEK.) OPPENHEIMER.

Chi Che Wang und Lloyd H. Davis, *Ein Vergleich des Stoffwechsels einiger Mineralbestandteile der Kuhmilch und der Brustmilch bei dem gleichen Säugling*. II. Chlor-Stoffwechsel. (I. vgl. WANG, WITT u. FELSHER, *Americ. journ. of dis. of childr.* 27. 352; C. 1925. I. 249.) Bei Umsetzen von Brust- auf Kuhmilch nimmt die Cl-Ausscheidung in Stuhl u. Urin zu, umgekehrt ab, wohl infolge der größeren Cl-Zufuhr durch die Kuhmilchnahrung. Der Cl-Gehalt des Blutes bleibt unbeeinflusst. (*Americ. journ. of dis. of childr.* 27. 569—77. 1924; Ber. ges. Physiol. 31. 237. Ref. ARON.) WOLFF.

Carl F. Cori und Gerty T. Cori, *Der Kohlenhydrat-Stoffwechsel in Tumoren*. I. Freier Zucker-, Milchsäure- und Glykogengehalt bösartiger Tumoren. Untersucht wurden spontanes u. transplantiertes Mäusecarcinom, Rattensarcom von JENSEN u. menschliche Tumoren. Der mittlere Gehalt der Tumoren an freiem Zucker, 0,051%, ist niedriger als in allen anderen Geweben. Nach Glucoseinjektion steigt er nach 30 Min. bis auf 0,25%, um nach 60—90 Min. auf den normalen Wert zurückzugehen. Eine Senkung des Blutzuckerspiegels durch Insulin verursacht fast keine Änderung im Zuckergehalt des Tumors. Der Milchsäuregehalt beträgt 0,034%, nach Zuckerezufuhr 0,137%, der Glykogengehalt 0,196%. Diese Befunde entsprechen den in vitro angestellten Verss. von WARBURG, POSENER u. NEGELEIN (vgl. S. 945.) (*Journ. Biol. Chem.* 64. 11—22. Buffalo.) LOHMANN.

A. Rémond, H. Colombiès und J. Bernardbeig, *Die Rolle des Nervensystems für den Cholesterinstoffwechsel*. Beitrag zum Studium der Lipoidgenese im tierischen Organismus. Zwischen dem Cholesteringehalt des arteriellen u. venösen Bluts bestehen Unterschiede derart, daß letzteres reicher ist. Wird nun eine Extremität vollkommen des nervösen Zusammenhangs mit dem Zentralnervensystem beraubt (Nervendurchschneidung), so verschwinden diese Unterschiede schon nach 1. Intervall von 8 Tagen, während auf der normalen Kontrollseite die vor Durchschneidung beobachteten Differenzen der betreffenden Seite bestehen geblieben sind. (*C. r. soc. de biologie* 92. 1503—4. Toulouse, Facul. de méd.) OPPENHEIMER.

Hans Winterstein und Else Hirschberg, *Über den Glykogen- und Cerebrosidstoffwechsel des Zentralnervensystems*. Bei Winterfröschen wurden in der frischen Substanz des Zentralnervensystems 1—1,4% Glykogen u. 0,2—0,4% Cerebrosidzucker gefunden, bei Sommerfröschen 0,1—0,2% bzw. 0. Der Gehalt an Zucker-

stoffen (I) sinkt, ebenso wie bei peripheren Nerven, aerob nach etwa 8 Stdn. auf die Hälfte; Anaerobiose, Zusatz von Urethan, dagegen nicht der von Traubenzucker u. elektr. Reizung vermindern die Abnahme. Durch hohe Konz. Insulin sinkt, durch kleine, besonders bei Zuckerzufuhr, steigt der Gehalt. Vff. nehmen zur Erklärung der Erscheinungen eine verschiedene Beeinflussung des Abbaus u. Aufbaus von I an. — Durch Strychnin wird I bei elektr. Reizung weniger stark vermindert als in der Ruhe. (Biochem. Ztschr. 159. 351—69. Rostock, Physiol. Inst.) LOHMANN.

Cesare Decio, *Über den Lipoidgehalt der Leber in der Schwangerschaft.* (Vgl. S. 58.) Bei Kühen mit weit vorgeschrittener Trächtigkeit fanden sich fast regelmäßig starke Fettanhäufungen in der Leber, bei nicht trächtigen Tieren viel seltener. Vff. will diese Verfettung aber nicht als Kennzeichen der Schwangerschaft ansehen. Fast die Gesamtmenge der mkr. sichtbar zu machenden Lipoiden besteht aus Neutralfett. Cholesterin fand sich in keiner Phase der Schwangerschaft in der Leber angereichert. Das Fett fand sich in der Leber verschieden verteilt. (Riv. ital. di ginecol. 2. 719—33. 1924. Cagliari, Univ.; Ber. ges. Physiol. 31. 19. Ref. SCHMITZ.) WOLFF.

J. Schüller, *Über die Entgiftungspaarungen im Organismus. Unter Mitarbeit von S. Mori und E. Krahé.* Bei den Paarungen mit H_2SO_4 , Glukuronsäure, Cystein, Glykoll im Organismus kann der allen Beispielen gemeinsame Vorgang der Entgiftung bei der Zugehörigkeit zu so verschiedenen Klassen nicht konstitutionschem. sein; dagegen sind hier ein Hauptmoment physikal.-chem. Eigenschaften; die sich paarenden Substanzen sind lipoidl., die gepaarten Verbb. lipoidunl. Der wesentlichste Effekt der Paarung ist demnach eine Änderung der Verteilung der Substanz im Organismus. Dieser Vorgang wird an zahlreichen Beispielen erläutert. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 106. 265—75. Köln, Univ.) WOLFF.

Ijuro Fujii, *Unterliegt der Blutzucker, der Glykogengehalt der Leber und des Muskels und der Adrenalinegehalt der Nebennieren beim Kaninchen Schwankungen mit der Jahreszeit?* Für Blutzucker (0,1—0,2%) u. Glykogengehalt der Muskeln (0,4—0,8%) wurden bei einer großen Anzahl von Tieren in zweijährigen Unterss. keine jahreszeitlichen Schwankungen festgestellt. Glykogengehalt der Leber (151 Tiere, 2—4,5%) im Juni u. Juli deutlich geringer; Adrenalinegehalt (148 Tiere, 0,7—1,7%) zwischen Juni u. September niedriger, im Februar u. März höher. (Tohoku Journ. of exp. med. 5. 405—18. 1924. Sendai, Physiol. laborat. Ber. ges. Physiol. 31. 383. Ref. FROMHERZ.) OPPENHEIMER.

B. Lindberger, *Shaffers Lehre von der „Antiketogenese.“* Gesamtdarst. der Lehre von der Ketonbildung u. der Folgerungen aus ihr für die Therapie. (Svenska läkartidningen 21: 985—94. 1924. Ber. ges. Physiol. 31. 384—85. Ref. SCHOLZ.) OPP.

S. J. Cowell und E. Mellanby, *Die Wirkung des Jods auf Hyperthyreoidismus beim Menschen.* Bei geringer Energiezufuhr (1800 Kal.) u. Bettruhe läßt sich mit Jod (0,06—1,2 g pro Tag) ein Absinken des Ruhepuls u. Grundumsatz erreichen. Keine Dauerwrkg. (Quart. Journ. of med. 18. 1—18. 1924. Sheffield, Roy. infirm. a. dep. of pharmacol. Ber. ges. Physiol. 31. 421. Ref. FROMHERZ.) OPP.

E. Rost und G. Wolf, *Zur Frage der Beeinflussung der Nachkommenschaft durch den Alkohol im Tierversuch.* Keimschädigende Wrkgg. des A. konnten nicht erwiesen werden. (Arch. f. Hyg. 95. 140—53. 1924. Berlin, Reichsgesundheitsamt. Ber. ges. Physiol. 31. 464. Ref. ROSENTHAL.) OPPENHEIMER.

L. Payan und Ed. Giraud, *Über die Wirkung des Nitroglycerins und Amylnitrits auf den Venenblutdruck.* Beide Substanzen führen nach einer kurzen Periode der Steigerung zu einer recht erheblichen Senkung des Blutdrucks in den Venen, die im Fall des Nitroglycerins vielleicht etwas konstanter u. länger anhaltend ist. (C. r. soc. de biologie 93. 351—53. Marseille.) OPPENHEIMER.

Miloutine Nechkovitch, *Glucose und kolloidales Gleichgewicht der Proteine*. Glucose verhindert oder verzögert die *Hämolyse* durch Chloralhydrat, läßt aber die Hämolyse durch Ae. u. Chlf. unbeeinflusst. Die fällende Wrkg. von Neutralsalzen, Mineralsäuren, A. u. Pikrinsäure auf eiweißhaltige Fl. wird ebenfalls verhindert. Ähnlich aber schwächer wirken Saccharose u. Maltose. (Arch. internat. de physiol. 24. 1—6. 1924. Ber. ges. Physiol. 31. 153. Ref. GOTTFRIED.) OPPENHEIMER.

Hiditoshi Ogata, *Anoxämiestudien*. IV. *Cyanid-Anoxämie*. Durch *Blausäure* u. ihre Salze wird die O₂-Bindungsfähigkeit u. der O₂-Gehalt des Blutes nicht beeinflusst. Ursache der Vergiftung ist die Störung der O₂-Verwertung durch die Zellen. (Journ. of biophysics. 1. 109—120. 1924. Kyoto. Inst. of physiol. Ber. ges. Physiol. 31. 85. Ref. SCHOEN.) OPPENHEIMER.

Carl Voegtlin, Helen A. Dyer und C. S. Leonard, *Über die Spezifität des sogenannten Arsenikrezeptors bei den höheren Tieren*. (Vgl. U. S. Public Health Reports 1923. Nr. 860; C. 1924. I. 1964.) In der vorliegenden Unters. kommen Vff. zu dem Schluß, daß der spezif. Arsenikrezeptor des Säugetierprotoplasmas die SH-Gruppe des *Glutathions* ist, eines Dipeptids aus *Glutaminsäure* u. *Cystein* [$\text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{SH}) \cdot (\text{COOH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$]. Beweis dafür ist die entgiftende Wrkg. des reduzierten *Glutathions*, wenn es Ratten nach der Injektion einer tödlichen Dosis Arsenik (in Form des *3-Amino-4-oxyphearylarsenoxyds*) oder kurz vorher intravenös eingespritzt wird. Eine Gabe von *Glutaminsäure* u. *Cystein* in molekularem Verhältnis, die mit der Magensonde verabreicht wird, hat die gleiche Wrkg. wie reduziertes *Glutathion*, so daß Vff. eine biochem. Synthese dieses Körpers innerhalb der Gewebe annehmen. — *Cystein* u. *Thioglykolsäure* wirken bedeutend schwächer als reduziertes *Glutathion*, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ überhaupt nicht. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 25. 297—307. U. S. Publ. Health Serv. Hygien. Lab.) SCHUSTER.

Reid Hunt und R. R. Renshaw, *Über einige Wirkungen von Arsonium-, Stibonium-, Phosphonium- und Sulfoniumverbindungen auf das autonome Nervensystem*. Vff. untersuchten eine Anzahl Oniumverb. hauptsächlich in bezug auf „Muskarin“- u. „Nicotin“-Wrkg. Als Kennzeichen für Muskarinwrkg. galt Fallen des Blutdrucks, das durch kleine Mengen von Atropin verhindert werden konnte (nicht durch Nicotin oder Durchschneiden des Vagus); das Kriterium für Nicotinwrkg. war meist Steigen des Blutdrucks, das durch eine große Dosis Nicotin, nicht aber durch Atropin verhindert werden konnte. Die Verss. wurden in der Hauptsache an Katzen gemacht. — I. Tetra- u. Trimethylverb. *Tetramethylammoniumjodid*, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NJ}$. — *Trimethylsulfoniumjodid*, $\text{C}_3\text{H}_9\text{JS}$. — *Tetramethylphosphoniumjodid*, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{JP}$. — *Tetramethylarsoniumjodid*, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{JAs}$. — *Tetramethylstiboniumjodid*, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{JSb}$. — *Triäthylsulfoniumbromid*, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{BrS}$, F. 180° (unkorr.). — *Trimethylarsinselenid*, $\text{C}_3\text{H}_9\text{AsSe}$. — *Trimethylphosphinselenid*, $\text{C}_3\text{H}_9\text{PSe}$. — Mit Ausnahme der 3 letzten zeigten alle Verb. Muskarinwrkg.; die N-Verb. war am wirksamsten, die S- u. P-Verb. gleich wirksam, aber weniger als die N-Verb., die As- u. die Sb-Verb. war gleich wirksam, aber weniger als die übrigen. — Nicotinwrkg. hatten *Tetramethylammoniumjodid*, *Trimethylsulfoniumjodid*, *Tetramethylphosphoniumjodid*, kaum eine oder gar keine das Triäthylsulfoniumbromid u. das vergleichsweise herangezogene *Tetraäthylammoniumchlorid*. — „Curare“-Wrkg. (auf die Enden der motor. Nerven) hatten *Tetramethylphosphoniumjodid* u. *Trimethylsulfoniumjodid* in gleichem Maße, *Tetramethylammoniumjodid* die 10—20fache Wrkg. der S- u. P-Verb. Sehr giftig für Mäuse waren die beiden Selenide. Bei den übrigen Körpern fiel die Giftwrkg. (subcutane oder intravenöse Einspritzung bei Mäusen) in folgender Reihenfolge: N-, P-, As-, S-, Sb-Verb.

II. Formocholinähnliche Verb. u. ihre Derivate. *Jodomethyltrimethylammoniumjodid*, $[(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{J}]_2, \text{C}_4\text{H}_{11}\text{NJ}_2$. — *Jodomethyltrimethylarsoniumjodid*,

$C_4H_{11}J_2As$. — *Formyltrimethylarsoniumbromid*, $[(CH_3)_3As \cdot CHO \cdot J]$, $C_4H_{10}OJAs$, F. 154° (unkorr.). — *Acetoxymethyltrimethylammoniumjodid* (*Acetylformocholinjodid*) $[(CH_3)_3N \cdot CH_2OCOCH_3J] \cdot C_6H_{14}O_2NJ$. — *Acetoxymethyldimethylsulfoniumbromid*, $C_5H_{11}O_2BrS$. — Acetoxymethyltrimethylammoniumjodid hatte eine intensive Muskarinwrkg., eine ähnliche, aber schwächere die S-Verb. Jodomethyltrimethylammoniumjodid u. die analoge As-Verb. hatten ausgesprochene Muskarinwrkg., wobei die N-Verb. die wirksamere war. Die Acetoxyl-N-Verb. war mindestens 10mal so wirksam als die Jodomethyl-N-Verb., hatte dagegen eine bedeutend geringere Nicotinwrkg. Prakt. keine Nicotinwrkg. hatten Jodomethyltrimethylarsoniumjodid u. Acetoxymethyldimethylsulfoniumbromid. Formyltrimethylarsoniumbromid hatte weder Muskarin- noch Nicotinwrkg. Die Jodomethyl-N-Verb. hatte eine größere Giftwrkg. auf Mäuse als die analoge As-Verb.

III. Verbb. vom Cholintypus. *Oxyäthyltrimethylphosphoniumchlorid* (*Phosphocholin*), $C_6H_{14}OClP$. — *Acetylverb.*, $C_7H_{16}O_2ClP$. — *Benzoylverb.*, $C_{12}H_{18}O_2ClP$. — *Cholinbromidsalpetersäureester*, $C_5H_{13}O_3N_2Br$. F. 187° (unkorr.). — *Chloracetylcholinbromid*, $C_7H_{15}O_2NClBr$. — *Betainbromidäthylester*, $C_7H_{16}O_2NBr$. F. 161° (unkorr.). Phosphocholin zeigte deutliche Muskarinwrkg., die beim Acetylderiv. verstärkt auftrat. Chloracetylcholinbromid hat etwa 1/1000 der Wrkg. des Acetylcholinchlorids, ist aber viel wirksamer als Cholin. Der Äthylester des Betainbromids u. der Salpetersäureester des Cholins haben ausgesprochene Muskarinwrkg. Die beiden haben wie auch das Chloracetylcholinbromid Nicotinwrkg. Die (steigende) Reihenfolge in der Giftwrkg. für Mäuse ist: (Cholinchlorid), Chloracetylcholinbromid, Acetylcholinchlorid, Cholinbromidsalpetersäure, Betainbromidäthylester.

IV. Verbb. vom Neurintypus. *Neurinbromid*, $C_6H_{12}NBr$. F. 194° (korr.). — *Bromvinyltrimethylammoniumbromid*, $C_6H_{11}NBr_2$. F. 145° (korr.). — *Vinyltrimethylarsoniumbromid* (*Arsenikneurin*), $C_6H_{12}BrAs$. F. 142°. Neurin hat deutliche Muskarin- u. Nicotinwrkg., das As-Analoge keine von beiden. Bromvinyltrimethylammoniumbromid hat im wesentlichen die gleiche Wrkg. auf den Blutdruck wie Neurinbromid, doch ist sie schwächer, wie auch seine Giftwrkg. auf Mäuse, am geringsten ist die des Arsenikneurins. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 25. 315—55. HARVARD Medical School u. New York, Univ.) SCHUSTER.

Fernand Mercier und **L. J. Mercier**, *Wirkung des Sparteins auf das Kreislaufsystem des Hundes*. Pharmakolog. Unterss. am Hundeherzen in situ. (C. r. soc. de biologie 93. 338—40. Paris, Laborat. de pharmac. et de matière méd.) OPP.

S. La Mendola, *Atropinresistenz von mit normalen Kaninchenserum behandelten Hunden*. Aus einer Lsg. von Atropin in Kaninchenserum (72 Stdn. bei 37° im Brutschrank) läßt sich eine Substanz gewinnen, die Vitalische Rk. gibt. Kaninchenserum-Atropinlsgg. sind bei Hunden nicht weniger tox. als wss. Atropinlsgg. (Ann. di clin. med. e di med. sperim. 14. 336—50. Palermo, Istit. di farmacol. sperim.; Ber. ges. Physiol. 31. 158. Ref. Renner.) OPPENHEIMER.

Aldo Zamparo, *Die Abhängigkeit der therapeutischen Wirkung der Morphin-derivate von den verschiedenen Radikalen*. Betrachtungen über die Konst. des Morphins u. die Einflüsse chem. Veränderungen, besonders von Alkylierung u. Acylierung auf den Wirkungsmodus in durch deutsche Schriften bekannter Behandlungsart u. in Anlehnung an sie. (Boll. Chim. Farm. 64. 385—90. Udine.) SPIEGEL.

T. Gordonoff, *Über die Wirkung der Morphin-Kodeinkombination auf den Magen-Darmkanal*. Unter Mitarbeit von **T. Kato**, **S. Kokan** und **S. Mayeda**. Nach Verss. mit der Cannonschen Röntgenmethode an Hunden, am Bauchfensterkaninchen u. am isolierten Darm ist die Kombinationswrkg. der beiden Pharmaka eine additive. Eine Potenzierung wurde nicht gefunden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 106. 287—305. Bern, Univ.) WOLFF.

Wilhelm Wegner, *Chinaalkaloide als Hornhautanästhetica*. Verss. mit *i-Propylhydrokyprein* u. *Euclin* bas. ergeben, daß die Mittel für die Hornhautanästhesie ungeeignet sind. (Arch. f. Augenheilk. 95. 96—102. 1924. Greifswald, Univ.-Augenklin.; Ber. ges. Physiol. 31. 119. Ref. STEINDORFF.) OPPENHEIMER.

Miloutine Nechkovitch, *Über die Anästhesie durch Chloralhydrat, Äther und Chloroform bei Tieren im Zustand der Hypoglykämie*. Hypoglykäm. Tiere sind gegenüber den im Titel genannten Narkotika empfindlicher als die normalen. (Arch. internat. de physiol. 24. 7—12. 1924; Ber. ges. Physiol. 31. 153. Ref. GOTTFRIED.) OPPENHEIMER.

Giuseppe Pistocchi, *Adrenalin und Nebennierenrindenlipoide bei der Chloroformnarkose*. Die allerdings nicht sehr ausgesprochene Schutzwrkg. des Adrenalins gegenüber Chlf.-Spätfolgen wird morpholog. an den Organ(Leber)veränderungen studiert. (Arch. per le scienze med. 47. 83—106. 1924. Bologna, Istit. di anat. patol.; Ber. ges. Physiol. 31. 156. Ref. STROSS.) OPPENHEIMER.

P. Manceau, *Über den Gehalt an „Lecithinen“ und an Cholesterin in den Organen unter dem Einfluß von Allgemeinarkotika*. Nach Organanalysen am Meer-schweinchen müßte unter Chlf. wie N_2O -Narkose eine recht beträchtliche Verminderung von Lecithin u. Cholesterin in der Nebennierenrinde eintreten. (C. r. soc. de biologie 92. 1507—10. Lyon, Laborat. chim., école de santé milit.) OPPENHEIMER.

Carl F. Schmidt und K. K. Chen, *Der Einfluß eines experimentellen Ascites auf die diuretische Wirkung von Arzneimitteln*. Bei einem gerade eben die Urinsekretion aufhebenden intraabdominellen Druck zeigt sich, daß Phosphate, Sulfate u. Harnstoff die stärkste diuret. Wrkg. entfalten, dann in absteigender Linie Nitrate, Chloride, Glucose, Bicarbonate, Acetate. Unwirksam waren Pituirin, Digitalis u. Purinkörper. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 21. 414—15. 1924. Peking, Laborat. of pharmacol.; Ber. ges. Physiol. 31. 152. Ref. ROSENBERG.) OPPENHEIMER.

J. Serebrijski und H. Vollmer, *Zur diuretischen Wirkung der Purinkörper im Säuglingsalter*. Eine diuret. Wrkg. der Purinkörper (*Coffein*, *Theobromin*) tritt beim gesunden Säugling meist nicht ein, eher sogar eine Hemmung der Diurese. Dagegen wird die extrarenale Wasserabgabe häufig durch *Coffein* erhöht (Erregung des Atemzentrums) ohne Steigerung der Gesamtwasserabgabe im Sinne einer positiven Diurese. Die Säureausscheidung im Harn ist — ohne Regelmäßigkeit — alkalot. oder acidot. verschoben. Demnach scheint die Purinkörperdiurese von dem Säurebasengleichgewicht u. dem Quellungs-zustand der Serumkolloide nicht abhängig zu sein. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 106. 306—19. Berlin, Kaiserin Augusta-Viktoria-Haus.) WOLFF.

Alan M. Chesney und Jarold E. Kemp, *Studien über experimentelle Syphilis. III. Weitere Beobachtungen über die Möglichkeit, die Kaninchensyphilis mit Salvarsan zu heilen*. (Vgl. Journ. Exp. Med. 39. 553; C. 1924. II. 210.) Die Heilwrkg. des Salvarsans bei der Kaninchenlues ist abhängig vom Zeitpunkt der Behandlung. Die Übertragungsfähigkeit der Lymphknoten erlischt bei sehr frühzeitiger Behandlung u. führt zu einer Reinfektionsfähigkeit des Tieres, oder aber auch bei späterem Einsetzen der Behandlung, dann erweisen sich die Tiere aber gegen eine zweite Infektion refraktär. (Journ. Exp. Med. 42. 17—31. Baltimore, JOHNS HOPKINS med. school.) OPPENHEIMER.

L. H. Dejust und H. Vignes, *Verteilung des Arsens in der Placenta nach Neosalvarsaninjektionen*. In den fötalen Abschnitten der Placenta findet sich nach Neosalvarsaninjektionen mehr As als in den mütterlichen. (C. r. soc. de biologie 93. 314—15. Paris, Laborat. du Prof. JEANSELME.) OPPENHEIMER.

Fritz Mras, *Weitere Erfahrungen mit der Bismogenolbehandlung der Syphilis*. Auch der reinen, nicht mit Neosalvarsan kombinierten Bismogenolbehandlung kommt

eine kräftige u. nachhaltige Wrkg. zu. Gegenüber dem Hg ist die Verträglichkeit u. Ungefährlichkeit hervorzuheben. (Wien. klin. Wchschr. 38. 841—43. Wien, Heilanstalt Klosterneuburg.) HÜCKEL.

Werner Bohnstedt, *Erfahrungen mit dem digitonin- und digitoxinfreien Digitalispräparat Gitapurin*. Gitapurin hat bei oraler, subkutaner, intramuskulärer u. intravenöser Zuführung fast keine Reizwrkg., Herzwirksamkeit wie andere Digitalispräparate. Kontraindiziert bei gleichzeitiger Strophanthingabe. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1234—35. Berlin, Lazar.-Krankenhaus.) MEIER.

E. Rothlin, *Über die pharmakologische und therapeutische Wirkung des Ergotamins auf den Sympathicus*. Ergotamin hemmt sämtliche durch Sympathicusreiz ausgelösten Wrkgg., gleichgültig, ob der physiolog. Effekt des Reizes eine Hemmung oder eine Förderung der Funktion ist. (Klin. Wchschr. 4. 1437—43. Basel.) MEI.

E. Veiel, *Klinische Erfahrungen über Digitalis und Strophantin*. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 147. 257—72. München, Univ.) WOLFF.

A. Windaus, *Über die Herzgifte der Digitalis pflanze und über verwandte Verbindungen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1386; C. 1924. II. 2050.) Kurze Darst. der bisherigen Forschungsergebnisse. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1924. 237—45.) OHLE.

Schönborn, *Über die Anwendung von Solfumin bei fieberhaft erkrankten Serumpferden*. Solfumin (Kalkkreosotphenol) beseitigt häufig aus unbekannter Ursache bei Pferden auftretende fieberhafte Erkrankungen, die mit Bacillen zur Heilsergewinnung geimpft waren. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1238. Kl. Ziethen, Staatl. Serumanstalt.) MEIER.

F. B. Mallory, *Die Beziehungen der chronischen Vergiftung mit Kupfer zur Hämochromatose*. Zusammenstellung eigener u. fremder Beobachtungen, die für des Vfs. Hypothese sprechen, daß die Hämochromatose die Folge einer chron. Cu-Vergiftung ist. (Americ. Journ. of Laborat. I. 117—33. 1925. Boston, Pathol. Laborat. City Hosp.; Ber. ges. Physiol. 31. 463. Ref. BEHRENS.) OPPENHEIMER.

Fil. Bottazzi und V. Valentini, *Neuere Untersuchungen über das Gift des „Speichels“ von Octopus macropus*. Die Giftwrkg. ist auf dialysierbare Substanzen zurückzuführen. Wahrscheinlich handelt es sich um proteinogene Amine. (Arch. di scienze biol. 6. 153—68. 1924. Neapel, Laborat. di fisiol.; Ber. ges. Physiol. 31. 476. Ref. FLURY.) OPPENHEIMER.

F. Pharmazie. Desinfektion.

E. Ritsert, *Über den Werdegang des Anästhesins*. Der Werdegang des vor 35 Jahren vom Vf. entdeckten p-Amidobenzoensäureäthylesters u. der später in den Arzneischatz eingeführten lokalen Anästhetika wird geschildert. (Pharm. Ztg. 70. 1006—8.) DIETZE.

Hans Bincer, *Experimentelle Beweise für die Wirksamkeit potenziertes Stoffe*. Bestände zwischen Potenzen u. Lsgg. ein Unterschied des Dissoziationsgrades, so wäre dies nicht durch Maßanalyse feststellbar, vielmehr wäre die Heranziehung von physikal. Verff. (Best. der Leitfähigkeit, Gefrierpunkt usw.) notwendig, am besten sind die neuen Verff. zur Best. der [H⁺] anwendbar. (Pharm. Ztg. 70. 1008.) DT.

W. O. Heublein, *Zur Frage der Aufbewahrung therapeutischer Stoffe. Sind die Seidelschen Thesen für den Praktiker als gelöst zu betrachten?* Es wird ein Verf. mitgeteilt, das den Seidelschen Thesen entspricht, um leichtzersetzliche Präparate ohne Zuhilfenahme von Gerätschaften verbrauchen zu können; es wird angeregt, daß eine Tabelle für hochwertige Stoffe nebst ihren physiol. Auflösungs-, Unterstützungs- u. Verd.-Mitteln aufgestellt wird. (Pharm. Zentralhalle 66. 483—89.) DT.

M. Bridel und G. Barel, *Die Dauer der Perkolation kann beträchtlich verringert werden*. Vff. schlagen vor, das Auslaugen derart vorzunehmen, daß man das vorherige Anfeuchten der Droge mit dem Lösungsm. beibehält, aber das vom Codex vorgesehene Macerieren ausfallen läßt, innerhalb 25 Stdn. auslaugt u. die gesamte Cotatur sammelt. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 2. 49—58.) DIETZE.

Th. Sabalitschka und C. Jungermann, *Über das Verhalten der Alkaloide alkaloidhaltiger Samen beim Keimen*. Die Verss. zeigen, daß eine Diffusion des Alkaloides aus dem Samen von *Lupinus luteus*, *Datura Stramonium*, *Trigonella foenum graecum* u. *Strychnos nux vomica* beim Keimen unter n. Verhältnissen nicht stattfindet. Es ist somit nicht die n. Funktion dieser Alkaloide, um die sie enthaltenden Samen bei der Keimung eine Schutzzone zu bilden. Ein Austritt der Alkaloide in das Keimwasser macht sich nur bei einem zu hohen Wassergehalt des Keimbeetes bemerkbar; durch diesen wird aber zugleich der keimende Samen geschädigt. Bei der heranwachsenden *Strychnospflanze* ist eine Schutzwirkg. des Alkaloids nicht zu beobachten. (Pharm. Zentralhalle 66. 474—77. 501—6.) DIETZE.

Ludwig Kroeber, *Studienergebnisse einer Reihe von Fluidextrakten aus heimischen Arzneipflanzen*. (Vgl. S. 415.) *Extractum Solidaginis virgae aureae fluidum* (Goldrutenkrautfluidextrakt). Verdrängungsfl.: 3 Teile A., 7 Teile W. D.¹⁰ 1,034, Trockenrückstand 16,97%, Asche 1,90%, l. in verd. HCl, enthält Spuren Mn. — Klar, dunkelbraun, Geruch arom., Geschmack süßlich-salzig, zusammenziehend, bitter, nachhaltig kratzend. Zusatz von W. ruft Trübung u. lockeren, hellbraunen Nd. hervor, unl. in verd. HCl, l. in NH₃ u. NaOH. Beim Schütteln der mit viel W. hergestellten Verd. starke Schaumdecke. Mit A. kaffeebraune Trübung, später harzartige, der Gefäßwand anhaftende, in NaOH l. Abscheidungen. Mit FeCl₃ schmutziggelblichgrün; Gerbsäure-Lsg., sowie MAYERS Reagens verändern anfangs das Extrakt nicht. Fehling wird reduziert. Lugol-Lsg. gibt Nd. Mit Pb-Acetat u. Pb-Essig Ndd. Mit Blut totale Hämolyse; hämolyt. Titer 1:3600. (Pharm. Zentralhalle. 66. 424—27. München-Schwabing.) DIETZE.

N. A. Mc Cormick, *Insulingewinnung aus Fischpankreas*. Die Gewinnung von Insulin aus Fischpankreas ist namentlich bei größerem V. von Schellfisch lohnend. Bei Knochenfischen ist, wie schon MACLEOD angab; das Insulin fast nur in den „Principal islets“ enthalten. (Bull. of the biol. board of Canada 1924; Ber. ges. Physiol. 31. 240. Ref. LESSER.) WOLFF.

N. A. Mc Cormick und E. C. Noble, *Die Ausbeute an Insulin aus Fischpankreas*. Extraktion mit A. der sog. „principal islets“ von Elasmobranchiern u. Teleostiern, Einengung, Ausätherung, ev. 3—5 Min. auf 75° Erwärmen u. Berkefeldfiltration. Unterss. an 10 verschiedenen Arten. Pro 1 g Gewebe 5,8—22,7 Toronto-Einheiten erhalten. (Gewinnungskosten: 0,3—2 Cents pro Einheit.) (Studies from the biol. stat. of Canada 2. 117—27. 1924. St. Andrews, Marine biol. Laborat.; Ber. ges. Physiol. 31. 379. Ref. Lesser.) OPPENHEIMER.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften*. *Acetaminol*, p-Acetamidobenzoylengenol, farblose Krystalle, F. 160°, unl. in W., l. in A., gegen Tuberkulose. — *Brom-Compretten*, (MERCK, BOEHRINGER, KNOLL), *Bromum compositum*: KBr, NaBr je 0,5 g, NH₄Br 0,25 g; *Bromum comp. effervescens*: KBr, NaBr je 0,5 g, NH₄Br 0,2, Sal effervescens q. sat.; *Chloralo bromum comp.*: Chloralhydrat, KBr je 0,25 g, Extr. Hyoscyam. et Cannab. ind. je 0,002 g, Succ. Liquirit., Ol. aether. q. sat.; *Mixtura nervina*: KBr, NaBr je 0,4, NH₄Br 0,2, Ammon. valer. 0,005 g. Ol. Menth. q. sat. — *Extractum Apocyni cannabin. fluidum*, ein Herzmittel, soll häufig unangenehme Nebenwirkg. bedingen. — *Gonokokkol* (Hanseatic, Lübeck), Emulsion reiner pflanzlicher Öle mit Ol. borasus flabelliformae indicae, Vorbeugungs- u. Heilmittel gegen Gonorrhöe. — *Litinsalbe* (M. SCHMIDT, München-Bogenhausen), Ol. Terebinth., Amyl. salicyl., Campher, Menthol, Adeps Lanae ad 100, gegen Rheuma-

tismus. — *Lupusex* (FRIDERICI & Co.; Hamburg), Acid. boric. et salicyl. je 1,5 g, Acid. carbol. 1 g, Bals. peruv. 1,5 g, Benzoe 1,6 g, Cocain 0,15 g, Glycerin 10 g, Hg. sulf. rubr. et Hg. viv. je 1,25 g, NaCl 1 g, Sulfur u. ZnO je 12 g, Aqu. bezw. Ungt. Paraffin. ad 100 g. — *Madenwurmsalbe Leo*, 70% Wollfett u. Vaselin, 30% W. u. ein geringer Zusatz von Thymol oder Thymianöl. — *Minudol* (Dr. J. WIERNIK), p-Acetophenetidin, Chinin, Amidophenazon, Coffein, bei Migräne. — *Nathion* (M. WOELM A.-G., Spangenberg), 20% ig. sterile NaCl-Lsg. in 5 cem-Ampullen, zur Varizenbehandlung, nach LINSER. — *Uzaratan* (Uzara-Ges., Melsungen), Uzarontannat, enthaltend 70% Uzaron. — *Verophen* (BAYER & Co., Leverkusen), Veronal-Phenacetin. — *Adoniden*, gereinigtes wss. Extrakt aus Herb. Adonid. vern., Ersatz für Infus. Adonid. — *Aurophos*, (LEOP. CASSELLA & Co., Frankfurt a. M.), Au-Na-Doppelsalz einer arom. phosphorigen Säure mit Thiosulfat, gegen Kehlkopf- u. Lungentuberkulose. — *Bechtereusche Mixture*, aus Infus. Adonid. vern. 4—6 g zu 200 g, Bromidsalz 10—12 g, Codein 0,2 g, bei Epilepsie. — *Bromen* (Pragochemia, Prag), 10% ig. Lsg. von NaBr mit physiol. NaCl-Lsg. — *Helfenberger Kalk-Keks* (DIETERICH, Helfenberg), je 1 g Ca-Citrat, gegen Rachitis. — *Helfenberger Kalk-Schokolade*, je 1 g Ca-Citrat. — *Insulin Sanabo* (Sanabo, Wien), in Lsg. u. Pastillenform, je 5 neue klin. Einheiten (= $5 \times 0,46$ Toronto-Einheiten), nur bei ausgesprochenem Pankreasdiabetes, nicht bei Nierendabetes). — *Kühns Lungenpulver*, 70% CaO, 10% SiO₂, 15% Kohle, 5% Fe₂O₃, zur Trockeninhalation bei Lungentuberkulose. — *Nissex* (Chem.-pharm. A.-G., Bad Homburg), zur Abtötung von Ungeziefer (Wanzen, Flöhe, Läuse usw.) u. dessen Brut, Extrakt aus dalmatin. Insektenpulver, gel in solchen Ölen u. Fetten mit großer Lipoidlöslichkeit u. Benetzbarkeit; hellgelbe Fl. ohne Reizwrkg. — *Novatropin* (Chinoïn A.-G., Wien), Homatropinmethylnitrat, weniger giftig als Atropin, in Tabletten zu 0,0025 g, bei Nachtschweiß der Phthisiker, Asthma nervosum. — *Orchimbïn* (Sanabo, Wien), Tabletten mit 0,0025 g Yohimbïnchlorhydrat u. 0,3 g Hodensubstanz, als Erektionsmittel. — *Rachitin* (FRANZ PÜSCHEL, Chem. pharm. Präparate, Hamburg 20), wohl-schmeckende Lebertran-Emulsion mit Hypophosphiten des Ca u. des Na. — *Strychnotonin* (Chinoïn A.-G., Wien), Methylidnatriumarsenat (Arsotonin) u. Strychninchlorhydrat in Ampullen mit je 0,05 g bezw. 0,001 g, bei Anämie, Schwäche u. Erschöpfungszuständen. — *Thyreonal* (GEHE & Co., Dresden-N.), aus sorgfältig ausgesuchtem Schilddrüsenmaterial; braune Tabletten, je 0,3 g frische Schilddrüse = 0,108 mg Jodgehalt u. 4,5 Schilddrüsen-einheiten; weiße Tabletten = 0,1 g frischer Schilddrüse = 0,036 mg Jodgehalt u. 1,5 Schilddrüsen-einheiten, bei idiopath. Myxödem, sporad. Kretinismus usw. (Pharm. Zentralhalle 66. 467—69. 491—93.) DT.

—, *Neue Arzneimittell. Dimorphid. hydrochlor.* (KNOLL & Co., Ludwigshafen), Dihydromorphinon, C₁₇H₁₉O₃N·HCl, 1. in W., hat verstärkte Morphinwrkg. (Pharm. Ztg. 70. 987.)

DIETZE.

—, *Spezialitäten und Geheimmittel. Alkolpaste* (Chem.-pharm. Fbk., Dr. med. JACOB & Co., Wiesenburg i. Sa.), Resorcin 1,0, Glycerin 6,0, Lanolin c. Aqu. Calcis 60,0, Zinc. carbon. Talc. ad 100,0, bezw. Resorcin 1,0, Glycerin 7,0, Lanolin c. Aqu. Calc. 45,0, Vaselin 20, Zinc. Talc. ana ad 100,0, gegen Geschwüre u. Hautausschläge. — *Auxilium*, F. P. Winklers *Universal-Heilsalbe* (F. P. WINKLER & Co., Hamburg 25), „Res. pini 20,0, Ax. 35,0, Mel 25,0, Jungl. 10,0, Equis 10,0, Cal. 5,0, Vaselin 15,0“. — *Calcibiose* (GODA-A.-G., Breslau), Hämoglobin, Lecithin u. Kalk als CaCl₂ u. Glycerophosphat, sowie organ. Fe-Salz, Kohlenhydrate u. Milcheiweiß. — *Arsen-Calcibiose-Tabletten*, je 0,0005 g As₂O₃. — *Dr. II. Fischers Eka-Tabletten* (STOCK & HUBMANN, Bamberg), Heilmittel gegen Arteriosklerose. — *Lobuline, Anti-diabetestabletten* (Schweizer. Serum- u. Impfinstitut, Bern), enthalten das akt. Extrakt der Langerhansschen Inseln der Bauchspeicheldrüse in Verb. mit einer glykolyt. vitaminreichen Hefe. — *Paramblosin* (HÖCHST), Impfstoff gegen das seuchen-

hafte Verwerfen der Stuten. — *Peribanu-Medizinal-Radiumseife* (PERIBANU-Fbk., Berlin), eine radiumhaltige Na-Seife. — *Phosphosil* (GODA-A.-G., Breslau I), Liquor Natr. phosph. silic. comp., das moderne Mittel zur Bekämpfung der Lungentuberkulose. (Apoth.-Ztg. 40. 767.)

DIETZE.

Willy Wobbe, *Spezialitäten und Geheimmittel*. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 263. 388—94.)

DIETZE.

Maurice François und Laure Seguin, *Über die Darstellung eines amorphen jodwismutsauren Chinins und seine Analyse*. Zur Darst. der krystallisierten Verb. bringt man in einen Kolben von 2,5 l 200 ccm Lsg. von jodwismutsaurem K, 100 ccm HCl u. 700 ccm W. u. erwärmt im Wasserbade auf 95°. In einen anderen Kolben bringt man 1000 ccm Chininlsg., die 1 g Chininchlorhydrat, 200 ccm HCl u. W., soviel als nötig enthält u. auf 95° erwärmt ist. Man setzt zur ersten Lsg. 5 g wasserfreies NaHSO₃ u. gießt die zweite Lsg. hinzu. Nach 48 Stdn. sind granatrote Krystalle von der Zus. (BiJ₃)₃·C₂₀H₂₄N₂O₂·HJ ausgeschieden. Ausbeute 6 g. Das jodwismutsaure K erhält man aus 50g Bi-Carbonat, 500 ccm W.; 100 ccm HCl, 250 g KJ u. W. bis zu 1 l. — Zur Darst. der amorphen Verb. bringt man in eine enghalsige 5 l-Flasche 4,5 l dest. W. u. 150 ccm HCl, dann 250 ccm Jodwismut-reagens u. 250 ccm Chininlsg. Ersteres wird aus 12,5 g Bi-Carbonat, 25 ccm HCl, 125 ccm W, 62,5 KJ u. W. dargestellt, letztere aus 11,5 g Chininchlorhydrat, W. u. 12,5 ccm HCl. Der entstandene rote Nd. wird gewaschen. Die Ausbeute beträgt 42 g. Die Mutterlauge enthält ca. 30 g KJ. — Zus. (BiJ₃)₂·C₂₀H₂₄N₂O₂·2HJ. Die Best. des Gehaltes an Bi, J u. Chinin wird beschrieben. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 2. 59—69.)

DIETZE.

L. Debucquet, *Beitrag zum Studium der Arsenik-Emetica; Emetica des Pyridins, des Chinolins und einiger Alkaloide*. P. Yvon hatte 1910 das Emeticum des Arsens u. des Anilins studiert u. die Möglichkeit zur Darst. anderer Emetica vorgesehen, die Vf. jetzt beschreibt. Das *Emeticum des Arsens und Pyridins* wird aus 15 g Weinsäure, 7,9 g Pyridin, 9,9 g As₂O₃, 35 ccm dest. W. erhalten; Ausbeute 22 g C₆O₆AsH₃·C₅H₅N; 24,91% As₂O₃. — *Emeticum des Arsens und Chinolins*. 15 g Weinsäure, 12,9 g Chinolin, 9,9 g As₂O₃, 100 ccm dest. W.; Ausbeute 26 g weiße Krystalle von durchdringendem Geruch, C₁₆H₁₀O₆As·C₆H₇N; 21,37% As₂O₃. — *Emeticum des Arsens und Strychnins*. 1,5 g Weinsäure, 0,99 g As₂O₃, 3,34 g Strychninbase, 150 ccm dest. W.; Ausbeute 4,7 g, C₂₁H₂₂N₂O₂·C₆H₃O₆As·H₂O; 13,07% As₂O₃. — *Emeticum des Arsens und Codeins*. 7,5 g Weinsäure, 4,95 g As₂O₃, 15,85 g Codeinbase, 300 ccm dest. W.; Ausbeute 14 g C₁₈H₂₁NO₃·C₄H₃AsO₆; 14,39% As₂O₃. — *Emeticum des Arsens und Morphins*. 3 g Weinsäure, 1,98 g As₂O₃, 6,06 g Morphinbase, 150 ccm dest. W.; Ausbeute 6,8 g C₁₇H₁₉NO₃·C₄H₃AsO₆·2H₂O; 13,81% As₂O₃. — *Emeticum des Arsens und Cocains*. C₁₇H₂₁NO₄·C₄H₃AsO₆; 14,28% As₂O₃. — *Emeticum des Arsens und Chinins* Aus 15 g Weinsäure, 9,9 g As₂O₃, 16,2 g Chininbase u. 500 ccm dest. W.; Ausbeute 25 g (C₄H₃O₆As)₂·C₂₀H₂₄N₂O₂·2H₂O; 18,65% As₂O₃. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 1. 571—74. 2. 5—13.)

DIETZE.

Welckenbach, *Über Desitinwundsalbe*. Zus. von Zinkoxyd, Neutralwollfett, Vaseline mit einem Lebertranderiv. in kolloidaler Verteilung. Geschmeidige, gut haltbare Salbe. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1200—1. Magdeburg.)

MEIER.

Richard Nolte, *Über Capsifor*. Seifen-Gel, dem Menthol, Methylsalicylsäure-ester, Capsicin, Campher zugesetzt sind; zur Einreibebehandlung. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1201.)

MEIER.

G. Analyse. Laboratorium.

A. A. Heon, *Ein halbselfsttätiger Meßapparat für Lösungen*. Der App., der an Hand einer Abbildung nach Einrichtung u. Handhabung beschrieben wird, dient

zum schnellen Abmessen dickfl. Lsgg., wie konz. NaOH, bei denen das Abmessen mit Meßgeräten wegen der starken Adhäsion an den Wandungen ungenau oder wenigstens sehr zeitraubend ist. (Cereal Chemistry 2. 112—15. Milwaukee [Wisc.]) RÜHLE.

A. Astruc und E. Canals, *Über einen rotierenden Dialysierapparat*. Der App. dient zur Beschleunigung der Dialyse, zum Studium der Arzneiionen durch Membranen u. zum Studium emulgierender Stoffe von Gummi arabicum u. Tragant, Abbildung im Original. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 2. 14—17.) DIETZE.

Hanns John und Viktor Fischl, *Apparatives aus dem Laboratorium*. 1 App. zur Wasserdampfdest. von Prodd., die dazu neigen, im Kühlrohr zu erstarren. — 2. Dest. — Aufsatz zum Abdest. von Ä. aus Gefäßen verschiedener Größe. — 3. Sublimationsvorr. (Abbildungen der App. im Original). (Journ. f. prakt. Ch. 110. 279—82. Prag, Deutsches hygien. Inst.) SCHUSTER.

P. Lecomte du Noüy, *Ein Apparat zur Messung der Trennungsflächenspannung für allgemeinen Gebrauch*. (Vgl. S. 957.) Die Beschreibung des App., der an einer Zeichnung u. 2 Photographien erläutert wird, muß im Original nachgelesen werden. — Es wurden mit dem App. die Messungen HARKINS, BROWN u. DAVIS (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 354; C. 1918. I. 597) wiederholt u. an ihnen die Brauchbarkeit der Methode erwiesen. (Journ. Gen. Physiol. 7. 625—31. ROCKEFELLER Inst.) HESSE.

Philip Drinker und Robert M. Thomson, *Bestimmung von Suspensoiden mittels Vorrichtungen zu ihrer Fällung durch Wechselstrom*. Die Einzelheiten der Bauart u. der Anwendung von transportablen Vorr. zur Fällung von Suspensoiden mittels Wechselstroms zum Zweck ihrer quantitativen Analyse werden beschrieben, u. der Unterschied zwischen der Verwendung des Wechselstroms mit aus Glas bestehenden u. derjenigen des Gleichstroms (im Cottrellverf.) mit metallnen Sammelelektroden wird erörtert. Der Grund für die unbefriedigenden Ergebnisse, die früher mit der Anwendung des Wechselstroms gemacht worden sind, ist darin zu suchen, daß man den Unterschied zwischen leitenden u. nichtleitenden Suspensoiden außer acht gelassen hat. Eingehender (mit Zuhilfenahme einer Abbildung) wird eine tragbare Batterie von Edison-Sammlern nebst dem die Fällung bewirkenden Induktorium im Gesamtgewicht 13 Pfund beschrieben. Zur Entnahme von Proben für die mkr. Unters. ist das näher auseinander gesetzte Verf. der Vf. empfehlenswert, die Sammelelektrode mit Celluloidfolien zu versehen, die sich transportieren lassen, ohne daß die Gefahr einer Störung des Nd. besteht. (Journ. Ind. Hygiene 7. 261—72. Boston, Harvardschule für öffentliche Gesundheit.) BÖTTGER.

Breindl und Komárek, *Zwei neue elektive Färbungsmethoden*. Die angegebenen Methoden wurden zunächst bei Unters. der Wipfelkrankheit der Nonne erprobt, I zur Färbung der winzigen Erreger (Chlamydozoen) in den wipfelkranken Zellkernen oder in den Polyedern, II zur Darst. auch der kleinsten Polyeder, dann aber auch für andere Objekte mit vorzüglichem Erfolge verwendet. Benutzt werden bei I mit ZENKER-HgCl₂-A. oder FLEMMING fixierte Schnittserien, bei II mit ZENKER oder verschiedenen HgCl₂-Kombinationen fixierte. — I. In 30 ccm. dest. W. pro ccm 2 Tropfen 1% ig. wss. Gentianaviolettlg. getropfelt, gleichzeitig 15 bis 18 Tropfen 10% ig. Na₂CO₃-Lsg. oder 5 Tropfen 1% ig. NaOH-Lsg. beigemischt. In die durchgeschüttelte Mischung Schnitte für 12—24 Stdn. gelegt, dann nach Spülung mit Leitungsw. für 1—2 Min. mit starker wss. Eosinlg. übergossen, in W. gewaschen, mit 96% ig. A. differenziert, dann rasch absol. A., Xylol, Kanadabalsam: Polyeder intensiv violett, Zellkerne rotlila, Plasma dunkelrosa bis grauviolett, Chlamydozoen in den großen Nucleolen leuchtend rot, Platin rosaviolett. — II. Schnitte erst in Giemsa'scher Lsg. (2 Tropfen auf 1 ccm dest. W.), der ca. 15 Tropfen 10% ig. Na₂CO₃ beigemischt sind, 24 Std. gefärbt, nach wiederholter

Waschung in 96%ig. A. differenziert, sehr vorsichtig u. rasch mit absol. A. entwässert: Alle Polyeder satt smaragdgrün, nur die Intensität der Färbung scheint von ihrem Alter abhängig, Zellkerne lilarot, Protoplasma schwach violett. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 64. 512—13. Prag, St. Forstl. Vers.-Anst.) Sp.

H. de Winiwarter und **M. Hubin**, *Bemerkungen zum Gebrauch der Flüssigkeit von Hollande*. Vergleich der Einw. der Hollandelsg. mit der Bouinschen für histolog. Fixierungen. (BOUIN = Pikrinsäure-Formol-Essigsäure-Mischung, HOLLANDE = die gleiche Mischung mit Zusatz von 2,5 g neutrales Cu-Acetat pro 100 ccm.) (C. r. soc. de biologie 93. 446—48. Brüssel.) OPPENHEIMER.

I. M. Kolthoff, *Die Standardwerte bei der Berechnung des Wasserstoffexponenten aus Messungen mit der Wasserstoff- und der Chinhydronelektrode*. (Vgl. S. 959.) Vf. bespricht eingehend den von SÖRENSEN (vgl. SÖRENSEN u. LINDERSTRÖM-LANG, C. r. d. Lab. Carlsberg. 15. Nr. 6; C. 1925. I. 127) vertretenen Standpunkt, in Zusammenhang mit der einschlägigen Literatur u. referiert schließlich über eine Arbeit von GJALDBAEK (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser. 5. Nr. 9; C. 1925. I. 2679) in einer kurzen Nachschrift. (Chem. Weekblad. 22. 332—39. Utrecht.) K. WOLF.

G. Wladimirov und **M. Galwialo**, *Zur Bewertung der Lehmannschen Mikroelektrode*. Die Mikroelektrode nach LEHMANN (Biochem. Ztschr. 139. 213; C. 1923. IV. 630) bewährte sich gut bei der [H⁺]-Messung von CO₂-freien Lsgg. u. bei sehr zähen Fl. u. Gallerten, dagegen nicht bei CO₂-haltigen Fl. u. bei Blut. (Biochem. Ztschr. 160. 101—04. Leningrad, Militärmed. Akad.) LOHMANN.

Josef Lindner, *Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in der Elementaranalyse*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2025; C. 1922. IV. 693.) Ausführliche Ausarbeitung der in der früheren Mitt. vorgeschlagenen Methode, nebst genauen Angaben des Arbeitsganges. Die Arbeit des Vf. erstreckt sich auf die Unters. des Verh. verschiedener Halogenphosphorverb. in trockenem u. feuchtem Luftstrom, auf das Verh. von Naphthylchlorphosphin u. dessen Darst., u. auf das Verf. der exakten maßanalyt. Best. von W. u. CO₂ u. die dazu nötigen App. (Über Näheres muß auf das Original verwiesen werden.) Ztschr. f. anal. Ch. 66. 305—70. Innsbruck, Univ.) ULMANN.

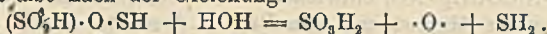
J. V. Dubský, *Vereinfachte quantitative Mikroelementaranalyse*. (Vgl. DUBSKY, Vereinfachte quantitative Mikroelementaranalyse organ. Substanzen, Leipzig 1916/17 u. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1709; C. 1918. I. 135; Helv. chim. Acta 2. 63; C. 1919. IV. 246.) (Publicat. Fac. des Sciences de L'Univ. Masaryk, Brno 1922. 19 Seiten. Sep.) GRZENKOWSKI.

Organische Substanzen.

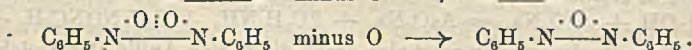
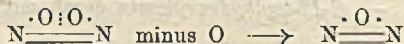
Ernst Murmann, *Verfahren zur Identifizierung zweier organischer Körper*. Um sehr geringe Mengen einer organ. Verb. identifizieren zu können, beobachtet Vf. nebeneinander ihr Verh. u. das ihr möglicherweise identischer Verb. gegen Lösungsm. Die Löslichkeitseigenschaften werden mit den Zahlen 1—4 bezeichnet. (1 sl., 2 ll., 3 wl., 4 unl.) in eine Tabelle eingetragen, wodurch Zahlenkombinationen erhalten werden, aus denen die höchstwahrscheinlichste Identität oder sichere Nichtidentität zu entnehmen ist. (Österr. Chem.-Ztg. 28. 86—87. Freudenthal.) URB.

A. Gutmann, *Natriumarsenit, das Reagens auf locker gebundenen, reaktiven Sauerstoff, ebensolchen Schwefel und Stickstoff*. II. (I. vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 65. 246; C. 1925. I. 1513.) Na₃AsO₃ ist auch das Reagens auf vierwertigen, locker gebundenen, reaktiven Sauerstoff ·O· bzw. ·O:O· (Peroxyde), ebensolchen Schwefel ·S:S· (Persulfide) u. ·S· (Polysulfide), u. ferner auf fünfwertigen, locker gebundenen, dreifachen Stickstoff, $\cdot\overset{\text{N}}{\text{N}}\text{N}$ bzw. ·N:N:N (organ. Azidoverbb.). — I. Verb. mit vierwertigem reaktiven O, welche diesen teils direkt als solchen, teils unter vorhergehender Hydrolyse an Arsenit abzugeben vermögen: Natrium-

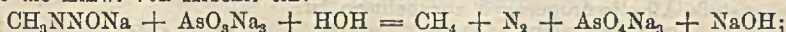
äthylthiosulfat, $(\text{SO}_2\text{Na}) \cdot \text{O} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$, eine konz. wss. Lsg. gibt mit Na_3AsO_3 Geruch nach Mercaptan, auf Zusatz von A. scheidet sich Na_3AsO_4 aus; die Reaktionsfl. enthält nur Sulfit, kein Sulfat. Die Zers. der Thioschwefelsäure durch Na_3AsO_3 erfolgt also nach der Gleichung:



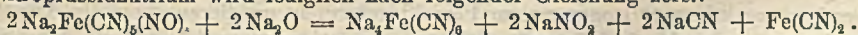
p-Toluolthiosulfonsäureäthylester (*p*-Tolyläthylsulfoxyd), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}(\cdot \text{O} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$, wurde mit 25%ig. NaOH u. As_2O_3 im Wasserbade mehrere Std. erhitzt, die Rk. ergab Na_3AsO_4 , Äthylmercaptan u. toluolsulfinsaures Na. Da das Disulfoxyd nur ein O-Atom abgegeben hat, ist dieses ein Beweis für die verschiedenartige Bindung der beiden O-Atome im Disulfoxyd, welchem demnach eine a. Konst. zuzuteilen ist. Weitere untersuchte Ester, wie *p*-Toluolsulfonsäureäthylester, symm. Diäthylsulfit, oxyäthylthiokohlensaures Na (xanthogensaures Na), Dimethylsulfat u. Na-Äthylsulfat, vermögen Na_3AsO_3 nicht zu Na_3AsO_4 zu oxydieren u. enthalten somit keine reaktive Atomgruppe. — *N*-Dimethylanilin-*N*-oxyd, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{N} : \text{O} <$, ergab bei der Rk. mit Na_3AsO_3 in der Kälte *N*-Dimethylanilin u. Na_3AsO_4 . — Chininoxid, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$, gab an Na_3AsO_3 ein Atom O ab unter Rückbildung von Chinin; Chininoxid u. Dimethylanilinoxid sind somit keine gewöhnlichen Oxyde mit zweiwertigem O, sondern Peroxyde mit vierwertigem O. — *Autoxydiertes Terpentinöl* (der Luft u. dem Licht ausgesetztes Terpentinöl) reagiert ebenfalls mit Na_3AsO_3 , enthält demnach gleichfalls ozonisierten O. — Dibenzylsulfoxyd, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, reagiert nicht mit Na_3AsO_3 , enthält also kein reaktives O-Atom, ist also ein einfaches Oxyd; ebenso verhalten sich Dibenzylsulfon, *p*-Tolyläthylsulfon u. *p*-Tolylbenzylsulfon. — *p*-Chinon, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, gibt kein Arsenat; dieses Verh. spricht für die Ketonformel von FITTIG; ebensowenig reagieren Benzaldehyd, Paraldehyd, Chloralhydrat u. Chlf., während Jodoform u. Bromoform (vgl. I. Mitt.) Arsenit oxydieren. — NO reagierte beim Einleiten in Na_3AsO_3 -Lsg. unter Selbsterwärmung u. Entweichen eines farblosen Gases, N_2O ; in analoger Weise reagiert NO-Kaliumsulfid. — Nitrosobenzol reagierte bei Zimmertemp. nicht mit Na_3AsO_3 ; beim Erhitzen trat Rk. ein unter B. von Na_3AsO_4 u. Azoxybenzol; 2 Moll. NO bezw. Nitrosobenzol enthalten also ein locker gebundenes, vierwertiges O-Atom, wie es im $\text{H} \cdot \text{O} : \text{O} \cdot \text{H}$ angenommen wird:



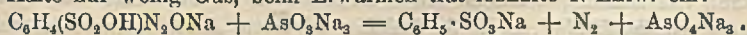
Dieses Verh. des NO u. des Nitrosobenzols spricht für die von TRAUBE, BRÜHL, MICHAELIS u. a. vorgeschlagene Formel. — Nitrosomethylurethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ oder $\text{CH}_3 \cdot \begin{array}{c} \cdot \text{N} \cdot \\ \text{N} \text{---} \text{O} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$, oxydierte Na_3AsO_3 , an Reaktionsprodd. wurden N, Methylamin (bezw. NH_3) u. Methan (?) erhalten; anscheinend erfolgte zuerst Verseifung des Urethans zu Na_2CO_3 , A. u. n. Diazomethan, $\text{CH}_3 \cdot \begin{array}{c} \cdot \text{N} \cdot \\ \text{N} \text{---} \text{OH} \end{array}$, dann erst setzte die Einw. von Arsenit ein:



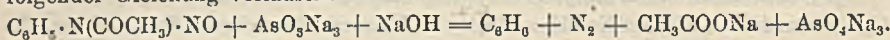
wahrscheinlich haben noch andere Nebenrkk. stattgefunden (vgl. PECHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2641 [1898]). — Nitrosodimethylanilin, Nitrosophenol (Chinonmonoxim) u. Nitroprussidnatrium oxydieren nicht Na_3AsO_3 ; der O der Nitrosogruppe in diesen drei Verbb. ist demnach als reaktionslos u. zweiwertig zu betrachten. Nitroprussidnatrium wird lediglich nach folgender Gleichung zers.:



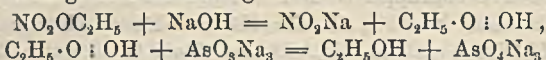
p-Diazobenzolsulfonsaures Na, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\text{OH}) \cdot \begin{array}{c} \cdot \text{N} \cdot \\ \text{N} \text{---} \text{ONa} \end{array}$, entwickelte mit Na_3AsO_3 in der Kälte nur wenig Gas, beim Erwärmen trat lebhaftere N-Entw. ein:



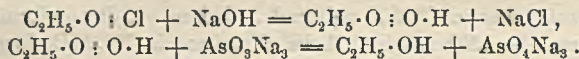
Gelbes Diazomethangas, $\text{CH}_2 : \text{N} \cdot \text{N} <$, das Anhydrid des n. Diazomethan-Na (vgl. weiter oben) u. gelbgrüner Diazoessigeste, $\text{CH} \cdot (\text{COOC}_2\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{N} <$, oxydieren Arsenit nicht, haben also keine reaktive Gruppe u. sind damit Isoverb. — *Nitrosoacetanilid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{COCH}_3) \cdot \text{NO}$, entwickelte mit Arsenit in der Kälte wenig, in der Hitze mehr N_2 unter Abscheidung von Bzl. u. Arsenat; die Rk. war also nach folgender Gleichung verlaufen:



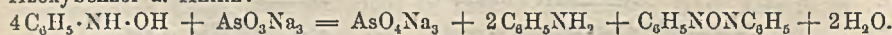
Benzoylphenylnitrosamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NO}$, reagierte unter B. von Bzl., N_2 , Arsenat u. Benzoesäure. Die Nitrosoanilide besitzen nicht die Stabilität der Nitrosamine, sondern verhalten sich vielmehr wie labile Diazoverb. : $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \equiv \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. — *Azoxybenzol*, *p*-Oxyazobenzol, *Diazoaminobenzol* u. *Aminoazobenzol* haben keine reaktive Atomgruppe. — *Äthylnitrat*, $\text{NO} \cdot \text{O} : \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, reagierte in der Hitze nach folgenden Gleichungen:



i-*Amylnitrat* reagierte in analoger Weise. — Nitroglycerin gab nur wenig Arsenat, Nitromannit gab kein Arsenat. — *Nitrobenzol* gab mit Na_3AsO_3 nach mehrst. Erhitzen in alkoh. Lsg. unter Rückfluß Azoxybenzol (u. eine geringe Menge Anilin); 2 Moll. Nitrobenzol enthalten somit drei Atome reaktiven vierwertigen O. — Nitromethan reagiert nicht mit Arsenit, hat also keinen locker gebundenen O. — *Unterchlorigsäureäthylester*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} : \text{Cl}$, trat unter Selbsterwärmung u. Grünlichgelbfärbung in Rk.; die Rk. verlief unter intermediärer B. von Äthylhydroperoxyd:

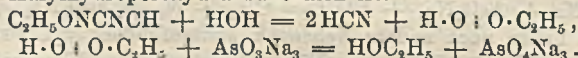


Hydroxylamin oxydiert Arsenit, wobei es selber in NH_3 umgewandelt wird; das sonst reduzierend wirkende NH_2OH besitzt also gegen Arsenit auffallenderweise oxydierende Eigenschaften wie eine Aminopersäure $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ (vgl. HABER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2444 [1896] u. GUTMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 444; C. 1920. I. 749). — *β -Phenylhydroxylamin* ergab mit Arsenit in der Wärme Azoxybenzol u. Anilin:



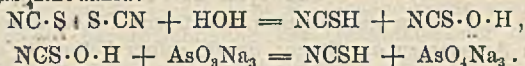
Das *β -Phenylhydroxylamin* zeigt also durch die B. von Anilin Peroxycharakter: Anilidopersäure, während die B. von Azoxybenzol nur mit dem Vorhandensein einer Nitrosogruppe zu erklären ist. Das isomere *p*-Aminophenol ist ohne Einw. auf Arsenit. — *β -Äthylhydroxylamin* ergab mit Arsenit nur Äthylamin, zeigt also im Gegensatz zum *β -Phenylhydroxylamin* nur Peroxydeigenschaften. — *Cyanimid-*

kohlensäureäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \equiv \text{N} : \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{N} \end{smallmatrix}$, ergab Arsenat, Cyanid u. A., wobei als Zwischenstufe Äthylhydroperoxyd anzunehmen ist:

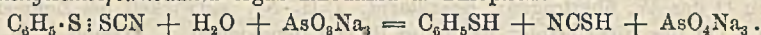


Der Ester ist damit nichts anderes als n. Cyansäureäthylester, dem HCN angelagert ist, mit einem locker gebundenen O-Atom. — Cyanamid, Dicyandiamid, Dicyan u. cyansaures K sind ohne Einw. auf Arsenit. — II. Verb. mit vierwertigem reaktiven S (sogenanntem Persulfidschwefel) oxydieren ebenfalls Arsenit zu Arsenat, obwohl sie keinen O enthalten; es ist anzunehmen, daß sie dabei in zwei Reste zerfallen, die W. in $\cdot \text{H} \cdot \text{H}$ u. $\cdot \text{O}$ (Aktivierung) zerlegen; dieser O oxydiert dann das Arsenit, während die H-Atome sich an die Reste der Verb. anlagern. — *Diäthyldisulfid*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} : \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, oxydierte Arsenit, wobei es selber in

Äthylmercaptan übergang; in analoger Weise reagieren *Diamyldisulfid*, *Diphenyldisulfid*, *Dithio-N-dimethylanilin* u. *Äthylphenyldisulfid* unter B. der entsprechenden Mercaptane, während Dibenzylsulfid auffallenderweise nicht angegriffen wurde. — *Dirhodan* ergab Rhodanid:

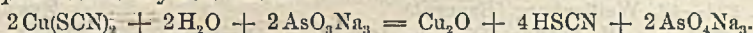


Phenylschwefelrhodanid ergab Rhodanid u. Thiophenol:

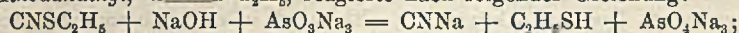


Cyansulfid (Rhodancyanid), $\overset{\text{N}}{\text{C}}\text{S}\cdot\text{CN}$, ergab in CCl_4 -Lsg. mit Na_3AsO_3 bei Zimmertemp. Cyanid, die von HCN befreite Lsg. gab mit FeCl_3 u. HNO_3 nur eine eigenartige Rosarotfärbung von Rhodaneisen (Isover?), welche, wenn die saure Lsg. vor dem Zusatz von FeCl_3 gekocht wurde, viel intensiver ausfiel (Übergang von CNSH in NCSH ?); als Zwischenprod. der Rk. ist Rhodanpersäure anzunehmen.

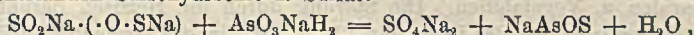
— *Cuprirhodanid* oxydiert Arsenit:



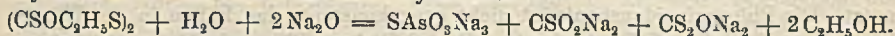
n-Rhodanäthyl, $\overset{\text{N}}{\text{C}}\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, reagierte nach folgender Gleichung:



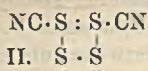
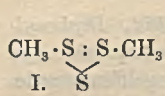
als Zwischenprod. ist Thioäthylhydroperoxyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot\text{O}\cdot\text{H}$ (vgl. weiter oben), anzunehmen, welches Arsenit oxydiert. — *Allylsenfö!*; der S der i-Rhodanverb. wirkt auf Arsenit substituierend wie H_2S (Sulfarsenit); dabei tritt der Geruch nach Anisöl u. NH_3 auf. — III. Verb. mit locker gebundenem vierwertigen Polysulfidschwefel, welche diesen Schwefel direkt an Arsenit abgeben (Addition) unter B. von Monosulfoxyarsenaten: *Na-Thiosulfat* ergab mit Na_3AsO_3 Na-Monosulfoxyarsenat u. Na-Sulfit: $(\text{SO}_2\text{Na})\cdot\text{S}\cdot\text{ONa} + \text{AsO}_3\text{Na}_3 = \text{SO}_3\text{Na}_2 + \text{SAsO}_3\text{Na}_3$; mit primärem Na-Arsenit entstanden Sulfoxyarsenit u. Sulfat:



bei Thiosulfatüberschuß noch Sulfarsenit, AsS_2Na . Mit tertiärem Arsenit reagiert der S des Thiosulfats demnach als Polysulfidform, mit primärem Arsenit als H_2S -Form. — *p-Toluolthiosulfonsaures Na*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\cdot\text{S}_2\text{O}_2\cdot\text{Na}$, ergab mit Na_3AsO_3 p-toluolsulfonsaures Na u. Na-Monosulfoxyarsenat, SAsO_3Na_3 ; als Zwischenprod. ist gelbes NaOSH anzunehmen. — *Cuprisulfid*, $\text{Cu}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{Cu}$, ist bisher das einzige bekannte Sulfid, das an Arsenit S abgibt: $\text{Cu}_2\text{S}_2 + \text{AsO}_3\text{Na}_3 = \text{SAsO}_3\text{Na}_3 + \text{Cu}_2\text{S}$. — Zinndisulfid u. Ultramarine enthalten keinen reaktiven S, sondern nur zweiwertigen S in der H_2S -Form. — *Dixanthogen*, $(\text{CSOC}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot(\text{SCOC}_2\text{H}_5)$, ergab oxythiokohlensaures Na u. Monosulfoxyarsenat:



Diacetyldisulfid, $(\text{CH}_3\text{CO})\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)$, ergab Monosulfoxyarsenat u. oxythioessigsäures bzw. essigsäures Na. — Die thioschwefelsauren u. die thiosulfonsauren Salze, ferner Cu_2S_2 , Dixanthogen u. Diacetyldisulfid enthalten also ein locker gebundenes, vierwertiges S-Atom in der Polysulfidform. — IV. Verb. mit locker gebundenem vierwertigen O (Peroxydform) u. ebensolchem S in der Polysulfidform (Polythionate), welche an Arsenit diesen O u. S abgeben unter B. von Arsenat u. Monosulfoxyarsenat: *Na-Tetrathionat*, $(\text{SO}_2\text{Na})\cdot\text{S}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{S}\cdot(\text{SO}_2\text{Na})$, mit überschüssiger Arsenitlsg. gekocht, liefert Na-Monosulfoxyarsenat, Na_3AsO_4 u. Na_2SO_3 (kein Sulfat): $\text{S}_4\text{O}_8 = 2\text{S} + \text{O} + 2\text{SO}_2$. — *Na-Trithionat*, $(\text{SO}_2\text{Na})\cdot\text{S}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot(\text{SO}_2\text{Na})$, reagiert analog: $\text{S}_3\text{O}_8 = \text{S} + \text{O} + 2\text{SO}_2$. Dithionate sind sowohl gegen Laugen, wie auch gegen Arsenit beständig, da sie kein reaktives O- u. S-Atom enthalten. — V. Verb. mit locker gebundenem S in der Polysulfid- u. in der Persulfidform, welche an



Arsenit direkt S u. unter Zers. von W. O anlagern: *Methyltrisulfid* (I.) u. *Schwefelrhodanür* (II.) ergaben in der Hitze neben Arsenat u. Mono-sulfoxyarsenat: Methylmercaptan bezw. Rhoda-

nid. — VI. Verbb. mit locker gebundenem, reaktivem, fünfwertigem N (Azide) vermögen Arsenit zu Arsenat zu oxydieren; da sie selber keinen O enthalten, ist anzunehmen, daß sie durch Zerfall (vgl. die Persulfide weiter oben) ihre Reaktivität auf den O des W. übertragen: *Benzylazid*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3$, entwickelt bei Zimmertemp. keinen N, in der Hitze erfolgt Rk. unter B. von Benzylamin u. Arsenat. — *p-Azidobenzolsulfonsaures Phenylhydrazin* ergibt N, sulfanilsaures Na, Phenylhydrazin u. Arsenat. — *Benzoylazid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{N}_3$, ergibt in alkoh.-alkal. Lsg. in der Hitze N, NH_3 , Arsenat u. Benzoesäure. — *Phenylazid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$, reagiert bereits in der Kälte unter B. von N, Anilin u. Arsenat. — Bei den organ. Azidoverbb. erfolgt der Angriff von Arsenit in der reaktiven Azidgruppe im Gegensatz zu den Halogenaziden (vgl. I. Mitt.), bei welchen der Angriff am Halogen stattfindet. (Ztschr. f. anal. Ch. 66. 224—42. Weissenburg [Bayern].)

ZÄNDER.

P. Kraus und W. Meves, *Einfache Methode zur Bestimmung von Aktivin*. Die Methode beruht auf der Entfärbung von schwefelsaurer Indigolsg. durch die mit HCl angesäuerte Lsg. von Aktivin. Die Rk. wird in einem besonders geeichten Meßzylinder mit eingeschliffenem Stopfen vorgenommen, der direkte Ablesung des %-Gehaltes erlaubt. Lsgg. u. Meßzylinder können von der Chem. Fabrik Pyrgos, Radebeul b. Dresden, bezogen werden. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 65. 902. Dresden, Forschungsinst. f. Textilind.)

HESSE.

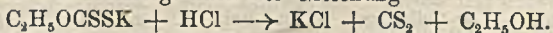
F. W. Klingstedt, *Über die Bestimmung des Pentosans*. Die von TOLLENS u. KRÜGER (Ztschr. f. angew. Ch. 9. 40 [1896]) beschriebene Phloroglucinmethode zur Best. der *Pentosane* bezw. der *Pentosen* gibt oft ungenaue Werte, z. B. bei der Best. kleiner Pentosanmengen in Ggw. von Hexosen oder Hexosen abspaltenden Polysacchariden u. Vegetabilien. Die Störung durch die Hexosen beruht darauf, daß diese Zuckerarten bei der Dest. mit 12%ig. HCl in das Oxymethylfurfurol umgewandelt werden, welches sich mit Phloroglucin kondensiert. Auch eine Reihe von anderen Autoren vorgeschlagener Methoden werden krit. besprochen. Vorliegende Unterss. des Vfs. beschäftigen sich hauptsächlich mit der Fällung u. Best. des Phloroglucids, während die andere Seite der Methode, die Abhängigkeit der Furfurolbildung von äußeren Faktoren, vorläufig weniger beachtet worden ist. Die Unterss. umfassen hauptsächlich die Prüfung der Löslichkeit der Phloroglucide aus verschiedenen Zuckern u. Vegetabilien in A. — *Oxymethylfurfurolphloroglucid*; das Oxymethylfurfurol wurde aus Rohrzucker bezw. Lävulose durch Erhitzen mit Oxalsäure dargestellt; zu den Kondensationsverss. wurde das rotbraune Rohöl benutzt. Die Phloroglucidausbeute ist nicht ganz konstant; das Füllen in der Wärme hat keinen Einfluß auf die Ausbeute. Das abfiltrierte Phloroglucid war in keinem Falle vollständig l. in A., ungetrocknet ist die Löslichkeit ziemlich verschieden, die Kondensation in der Wärme vermindert die Löslichkeit. Durch Trocknen des Nd. wird die Löslichkeit immer geringer. — Durch Dest. des Oxymethylfurfurols bei 10mm Druck wurde das Anhydrid, *Difurfuoldimethyläther*, F. 114°, dargestellt; dessen Kondensat mit Phloroglucin stimmte in bezug auf Farbe u. Löslichkeit mit dem Phloroglucid des rohen Oxymethylfurfurols vollkommen überein. Oxymethylfurfurol u. sein Anhydrid geben also Gemische von in A. l. u. unl. Phlorogluciden. — *Furfurolphloroglucid* enthält in ungetrocknetem Zustand ca. 10% in A. l. Anteile, die durch 4-std. Erhitzen auf 95—100° fast unl. in A. werden; die Kondensationsprodd. sind also so, wie sie bei der Pentosanbest. behandelt werden, prakt. unl. — Das Phloroglucid des *Methylfurfurols* ist noch nach 8-std. Trocknen vollständig l. in A. — Im weiteren Verlauf wurden einige Zucker u. andere Vegetabilien nach der Methode

von TOLLENS der Dest. unterworfen u. die erhaltenen Phloroglucide untersucht. — *Xylose*. Das ungetrocknete u. bei Zimmertemp. gefällte Phloroglucid besitzt eine Löslichkeit von 10—14%, der l. Anteil besteht nicht aus gewöhnlichem Furoolphloroglucid. Das durch Dest. bei 140—160° erhaltene Phloroglucid ist nach 4-std. Trocknen bei 95—96° nur zu 1—4% l. in A. Genaue Werte werden bei der Dest. bei 160° erhalten bei Berücksichtigung der Gesamtausbeute des Phloroglucids; diese Genauigkeit wird schon bei einem Destillat von 120 ccm erreicht u. wird durch Dest. bis 180 ccm nicht erhöht. Wird nur der in A. unl. Teil berücksichtigt, erhält man zu niedrige Werte. Bei der Kondensation in der Wärme u. ohne Trocknung des Nd. bekommt man aus dem extrahierten Phloroglucid ein ähnliches Resultat wie beim Füllen in der Kälte u. Trocknen vor der Extraktion mit A. (Verlust 6%). Konstante Phloroglucidausbeute wird durch Dest. bei 160—180° erhalten. Die Dest. bei 140° gibt zu niedrige Werte. — *Arabinose*. Wegen der langsamer verlaufenden Zers. muß man ein größeres Destillat (210 ccm) als bei Xylose sammeln. Die Löslichkeit des ungetrockneten Nd. ist größer (ca. 20%) als im vorigen Falle. Aus der Totalphloroglucidausbeute berechnet, ergab sich der Pentosegehalt zu 89%, während nach der Diphenylhydrazinbest. 83,5% Arabinose erhalten wurden. — *Rhamnose*. Die Umwandlung in Methylfurool geht noch langsamer vor sich; bei 270 ccm Destillat war noch nicht alles Methylfurool übergegangen; der Nd. ist noch nach 8-std. Trocknen bei 96° vollständig l. in A. — Die untersuchten Hexosen, *Mannose*, *Galaktose*, *Glucose* u. *Fructose* gaben bei der Dest. nach TOLLENS ungefähr dieselbe Phloroglucidausbeute von 1—2%. Ungetrocknet ist das Phloroglucid zu 85—100% l. in A.; durch Trocknung geht die Löslichkeit merklich zurück (bis 50—65%), ohne daß sie nach 8-std. Trocknen gleich Null wird. — *Xylan* wurde aus Sulfitzellstoff mit 17%ig. NaOH extrahiert u. durch A. gefällt; das Phloroglucid war dunkelgrün. Die Dest. bei 140° gab zu kleine Furfurolausbeuten. Bei 160° ist die Furoolbildung bei einem Destillat von 120 ccm beendet. Die richtigsten Werte werden erhalten, wenn man für die Berechnung des Xylangehaltes die Gesamtausbeute zugrunde legt. Oxymethylfuroolbildung stört nicht merklich, wenn man nur nicht zu lange dest., wie aus Verss. mit Gemischen von Xylose bezw. Xylan mit Zellstoff (Destillat 120 ccm) zu ersehen ist. In beiden Fällen wurden die erwarteten Werte erhalten. — *Baumwolle* (sterilisierte Watte) erwies sich bei der Dest. bei 160° vollkommen pentosanfrei. — *Sulfitstoff*. Die Umwandlung des Pentosans geschah gleich am Anfang der Dest. (120—150 ccm). Die Gesamtausbeute an Phloroglucid war 6,2—6,8%, bei vollständigem Zerfall 8,5—8,8%. Der ungetrocknete Nd. war zu 25%, der getrocknete zu 11% l. in A. Der l. Teil hat nicht die Eigenschaften des Methylfuroolphloroglucids, sondern die des Oxymethylfuroolphloroglucids. Die Phloroglucinmethode gibt hier nur angenäherte Werte. — *α -Cellulose*. Dest. bei 140° u. bei 160° gewöhnlich bis 360 ccm; die Kondensationen wurden sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme vorgenommen. Der Nd. hat die Eigenschaften des Oxymethylfuroolphloroglucids. Bei 140° werden nur halb so hohe Werte erhalten wie bei 160°; der letztere Wert stimmt mit dem früher erhaltenen überein. Das bei Zimmertemp. erhaltene, ungetrocknete Phloroglucid ist ll., das warm gefällte ist weniger l. Die Ausbeute bei einem Destillat von 360 ccm war gleich der bei vollständiger Zers. Die kondensierbaren Umwandlungsprodd. werden aus dem mercerisierten Sulfitstoff also bedeutend schneller erhalten als aus dem unbehandelten. Berechnung des Pentosangehaltes nach der Gesamtausbeute ergibt offenbar ganz falsche Werte; der richtigste Wert ist bei 160° aus dem ungetrockneten u. extrahierten Kondensat zu erwarten. — *Oxycellulose*. Kondensationen bei Zimmertemp. Zers. erfolgt ziemlich langsam bei 160°, etwas schneller bei 190° (500 ccm Destillat). Das ungetrocknete Phloroglucid ist zu 70—83% l.; das getrocknete hat eine veränderte Löslichkeit von wechselndem

Umfange (20—66%). Aus der Gesamtausbeute berechnen sich zu hohe Werte. — *Fichtenholz*. Dest. bei 160° bis 180 ccm; Kondensation bei Zimmertemp.; Totalphloroglucidausbeute 12—14% je nach Dauer der Dest.; ungetrocknet ist das Phloroglucid zu 20—35%, getrocknet nur noch zu 6—15% l. in A.; der l. Teil scheint somit Oxymethylfuroolphloroglucid zu sein u. nur wenig Methylfurool zu enthalten. Das untersuchte Fichtenholz enthielt ca. 8% Xylan, bzw. 8,5% Pentosan. — Das Oxymethylfurool wird schon im Anfang der Dest. gebildet; um einigermaßen richtige Werte nach der Phloroglucinmethode zu erhalten, darf die Dest. nur so lange fortgesetzt werden, bis die Pentosane eben zers. worden sind: Destillat 150—180 ccm bei den Zellstoffen u. Vegetabilien. Den Verlauf der Zers. kann man mit Phloroglucin-Salzsäure verfolgen; in Ggw. von mehr als Spuren Furool erfolgt Grünfärbung des Nd. Die Kondensation soll bei Zimmertemp. erfolgen, der Nd. soll mit A. extrahiert werden. Aus dem ungetrockneten Phloroglucid berechnet sich der Maximalwert, aus dem getrockneten Phloroglucid der Minimalwert des Pentosangehaltes. Eine genauere Analyse kann man bei Stoffen, die nicht aus einigermaßen reinen Pentosen oder Pentosanen bestehen, überhaupt nicht mit der Phloroglucinmethode durchführen. Der Gehalt an Methylpentosan läßt sich nach dieser Methode anscheinend nicht quantitativ bestimmen. (Ztschr. f. anal. Ch. 66. 129—60. Åbo [Finnland], Chem. Inst. der Akademie.) ZANDER.

A. F. Hallett und Frank Ryder, *Bestimmung von Xanthogenat in unreinen Lösungen*. Bei der Gehaltsbest. unreiner Lsgg. von K-Xanthogenat, wie sie zur Schwimmaufbereitung von Erzen verwandt werden, ist die Ggw. von Sulfiden u. Thiocarbonaten störend. Vf. fanden, daß diese leicht durch ammoniakal. ZnCl₂-Lsg. entfernt werden können, wodurch Xanthogenate nicht angegriffen werden. Gute Resultate lieferte folgendes Verf. 10 ccm der zu untersuchenden Fl. werden auf 250 ccm verd., 25 ccm dieser Lsg. mit 10—15 ccm stark ammoniakal. 10%ig. ZnCl₂-Lsg. versetzt u. im Filtrat das Xanthogenat mit Na₂CO₃-haltiger CuSO₄-Natriumtartratlg. gefällt. Der Nd. wird verascht, in HNO₃ gel. u. mit NH₃ annähernd neutralisiert. Nach Zusatz von H₂SO₄ wird das Cu elektrolyt. bestimmt. (Engin. Mining Journ.-Press 119. 690—91. Inspiration Consol Copper Co.) HERTER.

Wilhelm Hirschkind, *Eine rasche Methode zur Analyse von Xanthogenaten*. (Vgl. Engin. Mining Journ.-Press 118. 980; C. 1925. I. 1233.) 7,5 g Xanthogenate werden in 50 ccm k. W. gelöst, 10—20 ccm 10% BaCl₂-Lsg. zugegeben, auf 250 ccm aufgefüllt u. filtriert. Davon werden 25 ccm mit Phenolphthalein versetzt u. mit n/10 HCl bis zur Rotfärbung titriert (Hydroxydgehalt). 25 weitere ccm werden mit 50 ccm n/10 HCl versetzt, 10 Min. stehen gelassen u. unter Zugabe von 3 Tropfen Methylrot (0,2 g auf 100 W.) mit KOH auf gelb zurücktitriert. Die Zers. der Xanthogenate durch HCl erfolgt nach der Gleichung



Die Prüfung auf Sulfid erfolgt mit Nitroprussidnatrium. Thiocarbonate werden mit 10% Bleiacetatlg. nachgewiesen (Braunfärbung). Thiosulfat wird in derselben Probe wie das Xanthogenat durch Ansäuern mit HCl u. Titration mit n/10 J₂-Lsg. bestimmt. Sulfite u. Carbonate werden mit BaCl₂ gefällt. (Engin. Mining Journ.-Press 119. 968—70.) ENSZLIN.

Paride Torti, *Reaktionen der Pikrinsäure und des Cignolins*. Die *Pikrinsäure* gibt mit K-Ferrocyanid in der Hitze himmelblaue Färbung, die danach in Rotviolett übergeht; mit K-Ferriocyanid entsteht beim Erhitzen intensive Rotfärbung, die danach in Rotviolett übergeht. — *Cignolin* färbt sich beim Erhitzen mit konz. HNO₃ intensiv rot, beim Einengen fällt ein tieferer Nd. aus. Dieser Nd. löst sich in der Hitze in Alkalien mit intensiver Rotfärbung; mit K-Ferrocyanid entsteht in der Hitze Rotviolettfärbung, mit K-Ferriocyanid in der Hitze erst Rotbraunfärbung, welche später in Blau bis Violett übergeht. — Beim Erhitzen

gibt Cignolin mit Resorcin: Rotbraunfärbung; mit Hydrochinon: Schwärzung; mit Guajacol: Rotviolett färbung. Die Lsg. des Cignolins in konz. H_2SO_4 ist intensiv rot; beim Verdünnen u. Zusatz von pulverförmigem Zn erfolgt Entfärbung; beim Erhitzen der konz. H_2SO_4 -Lsg. erfolgt Blaufärbung. Mit Phenol u. Thymol gibt Cignolin in der Hitze braune Färbungen. (Boll. Chim. Farm. 64. 259. Venedig, Farmacia Zampironi.) ZANDER.

Aldo Zamparo, *Über die Identifizierung der Alkylderivate der Barbitursäure*. Einige Diallylderiv. der Barbitursäure unterscheiden sich durch ihr Verh. gegen HNO_3 . 0,1 g der Substanz werden in 1 ccm H_2SO_4 gel. u. mit 2 Tropfen einer 2%_{ig}. $NaNO_2$ -Lsg. versetzt. In der Kälte entstehen folgende Färbungen: *Diallylbarbitursäure*: langsam hellgelb; *Diäthylbarbitursäure*: keine Färbung; *Äthylphenylbarbitursäure*: plötzlich Orange gelbfärbung, die beim Zusatz von W. verschwindet. Beim Erwärmen entstehen (in derselben Reihenfolge): rötliche Färbung; keine Färbung; Gelbfärbung wie in der Kälte. Das Eintreten der Färbungen beruht wahrscheinlich darauf, daß beim Äthylphenylderiv. eine Nitrosogruppe in den Benzolkerne eintritt; beim Diallylderiv. erfolgt Absättigung der Doppelbindung in den Allylgruppen; beim gesätt. Diäthylderiv. erfolgt keine Rk. (Boll. Chim. Farm. 64. 257—58. Basiliano, Udine.) ZANDER.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Alfred Nitschke, *Eine Mikromethode zur Bestimmung der Chloride in Körperflüssigkeiten*. Die Best. beruht auf der A.-Extraktionsmethode nach BANG. (Biochem. Ztschr. 159. 489—90. Altona, Städt. Krankenhaus.) LOHMANN.

Francis E. Lloyd, *Die Natriumkobaltnitrit-Reaktion zum Nachweis von Kalium in Pflanzenzellen*. Die genannte Rk. ist zur Lokalisation von K in den Pflanzenzellen ungeeignet. Der Rk.-Ausfall ist zu sehr abhängig von der Geschwindigkeit mit der das Reagens eindringt. Außerdem wird es durch cellulose- oder schleimhaltige Zellwände zurückgehalten. Für den qualitativen, einfachen Nachweis der Ggw. von K ist Natriumkobaltnitrit aber gut zu brauchen. K fehlt bestimmt im Zellkern. (Flora N. F. 18—19. 369—85. 1925; Ber. ges. Physiol. 31. 368—69 Ref. DÖRRIES.) OPPENHEIMER.

R. Mellet, *Volumetrische Bestimmung des Calciums in mineralischen Stoffen, welche Phosphorsäure, Magnesium, Eisen und Aluminium enthalten*. (Vgl. Schweiz. Apoth.-Ztg. 62. 629; C. 1925. I. 726.) Erwiderung auf die Mitteilungen von CANALS (Schweiz. Apoth.-Ztg. 63. 29; C. 1925. I. 1514.) (Schweiz. Apoth.-Ztg. 63. 377—80. Lausanne, Univ.) DIETZE.

A. Stüler, *Der histochemische Nachweis der Phosphatide*. Genaue Beschreibung histolog. Methoden. Das Wesentliche ist die Beobachtung, daß Cd-Salze gut fixieren u. zur Darst. von Phosphatiden sehr geeignet sind. (Zentralbl. f. allg. Pathol. u. pathol. Anatomie 35. 513—26. 1925; Ber. ges. Physiol. 31. 196. Ref. SCHMITZ.) OPP.

Zdzislaw Michalski, *Beitrag zur direkten Bestimmung des Lecithins und der Phosphatide*. Best. der Phosphatide durch Best. des N- u. P-Gehalts der Ae.-Extrakte leidet daran, daß andere Substanzen mitgenommen werden. Stark abweichende n-Zahlen verschiedener Untersucher. Vers., die sehr subjektive Bang-Methode durch Einschlebung einer Fällung spezif. zu machen. Jede Phosphatidfällung, stark beeinflusst durch Temp., Natur des Fällungsmittels, Lösungsm. u. die Menge der beiden Fl. Lecithin löst sich am schnellsten durch PAe., dann der Reihe nach Chlf., A.-Ä., Ae., Xylol u. A.; Cholesterin am leichtesten in Chlf., dann A.-Ä., Ä., PAe., Xylol, A. Ndd. nicht bei erhöhter Temp. trocknen! W. darf bei der Fällung nicht anwesend sein! Verf. für Lecithin: 8 ccm Blut oder 20 ccm Exsudat in das mehrfache Vol. Aceton gegossen, filtriert, Nd. mehrmals mit Aceton gewaschen. Getrocknetes Filter im Kumagawa-App. mit A. extrahiert, A. verdampft, Rückstand

mit Bzn. aufgenommen. Filtration, Einengung auf 1—2 cem u. Fällung mit 10fachem Vol. CdCl_2 -gesätt. wasserfreien Acetons, erneute Filtration durch doppeltes Filter, Trocknung, Wägung, bei welcher das eine Filter als Tara benutzt wird. Cholesterin in den vereinigten Filtraten u. Filtern bestimmt. (Journ. de physiol. et de path. gén. 22. 917—25. 1924; Ber. ges. Physiol. 31. 18. Ref. SCHMITZ.) OPPENHEIMER.

Ross Aiken Gortner und W. M. Sandstrom, *Prolin und Tryptophan als Faktoren, die die Genauigkeit der Methode von van Slyke zur Bestimmung der Stickstoffverteilung in Proteinen beeinflussen*. Die von VAN SLYKE (Journ. Biol. Chem. 10. 15; C. 1911. II. 1269) beschriebene Methode zur Best. der N-Verteilung in Proteinen wurde dahin untersucht, welchen Einfluß verschiedene Änderungen der Bedingungen (Kochen mit Säure, Ggw. von Tryptophan u. Prolin) auf die erhaltenen Werte ausüben. So wurden Gemische von Aminosäuren, Alanin, Argininhydrochlorid, Asparaginsäure, Cystin, Glutaminsäurehydrochlorid, Glycin, Histidindihydrochlorid, Leucin, Lysinhydrochlorid, Norleucin, Phenylalanin, Serin, Tyrosin u. Valin, vor u. nach dem Kochen (24 Stdn.) in Ggw. von HCl u. in Abwesenheit u. in Ggw. von Prolin oder Tryptophan oder beiden nach VAN SLYKE bestimmt. In Abwesenheit von Prolin u. Tryptophan u. ohne vorheriges Kochen werden genaue Werte erhalten. Nach dem Kochen mit HCl werden 35,5% des Cystin-N nicht durch Phosphorwolframsäure gefällt. Bei Ggw. von Tryptophan im ungekochten Aminosäuregemisch werden besonders in der Argininfraktion ungenaue Werte erhalten; nach dem Kochen fallen die Hauptfehler in die Histidin- u. Cystinfraktionen. In Ggw. von Prolin im ungekochten Aminosäuregemisch werden Analysenfehler dadurch erhalten, daß Prolin offenbar durch Phosphormolybdänsäure teilweise mitgefällt wird; dieser Prolin-N verteilt sich auf die Arginin- u. Histidinfraktionen; die Lysinfraktion zeigt zu niedrige Werte. Nach dem Kochen des Prolin enthaltenden Säuregemisches sind die Fehler noch größer, Cystin wird nur teilweise gefällt; der Wert für Ammoniak-N ist zu hoch. Im allgemeinen verursacht demnach sowohl Tryptophan, als auch Prolin Fehler bei der Best. von Proteinen oder Aminosäuregemischen nach der Methode von VAN SLYKE. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1663—71. St. Paul [Minn.], Agricult. Exper. Station.) ZANDER.

F. Himmerich, *Zur Stickstoffbestimmung nach D. Acél*. Vorschläge zur Verbesserung der Methode (vgl. ACÉL, Biochem. Ztschr. 121. 120; C. 1921. IV. 1031.) (Biochem. Ztschr. 160. 105—12. Moskau, Staatl. Forsch.-Inst. f. Mutterchafts- u. Säuglingsschutz.) LOHMANN.

Edna Ruth Main und Arthur P. Locke, *Die Bestimmung kleiner Mengen Proteinstickstoff*. Spektrometr. Erweiterung der Methode von FOLIN u. DENIS. (Journ. Biol. Chem. 64. 75—80. Chicago, Lukes Hosp.) HÜCKEL.

Corbet Page Stewart und William Archibald, *Die Bestimmung von Phosphor und Magnesium*. Das Verf. beruht auf der Fällung des P mit NH_4 -Molybdat, Lösen des Nd. in titrierter Lauge u. Zurücktiterung mit $\frac{1}{70}$ -n. H_2SO_4 . Anorgan. u. säurel. P wird im Urin direkt bestimmt, im Blut nach Enteiweißung mit Trichlor-essigsäure; der Gesamt-P nach Veraschung mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$. — Nach demselben Verf. wird Mg im Blut nach Fällung als MgNH_4PO_4 durch eine P-Best. gefunden. (Biochemical Journ. 19. 484—91. Univ. of Edinburgh, Dep. of Therapeutics.) LOHMANN.

A. Roncato, *Die Bestimmung des Eisens im Blut*. Bei trockener Veraschung geht Fe des Bluts z. T. in Eisenchlorid über, welches sich verflüchtigen kann. Je niedriger die Temp. u. je länger die Dauer, desto größer die Verluste. Bei Best. nach NEUMANN sind Verluste nicht während der Veraschung, sondern durch die Unvollständigkeit der Phosphatfällung zu erwarten. Vf. geht folgendermaßen vor: 10 cem Blut mit 30 cem HNO_3 (reinst.) auf dem Wasserbade reagieren lassen, bis keine braunen Dämpfe mehr; dann Einleitung von NO_2 auf den Boden des Gefäßes.

Zeitweise Kühlen des Rk.-Kolbens u. neues Erhitzen, wenn Inhalt grün geworden ist, dann abdampfen der überschüssigen Säure. Nitrate der Metalle bleiben vollkommen zurück. Resultat: deutlich höhere Werte als bei trockener Veraschung oder nach NEUMANN. Titrationsverf. mit Permanganat nach MARGUERITE wird verworfen, weil voranzugehende Oxydation nicht vollkommen durchführbar. Jodometr. Best. ist zu abhängig von Temp. u. Salzgehalt der Lsgg. Titanverf. unprakt., weil erforderliche verd. Titan-Lsgg. nicht haltbar. Das spektrophotometrische Verf. gibt gute Werte, wenn eine Kurve aufgenommen ist, deren Ordinate die Extinktionskoeffizienten u. Abscisse die steigenden Fe-Werte enthält, denn bei einigen Fe-Verbb. ist das Verhältnis Extinktionskoeffizient-Konz. infolge der Dissoziation in verd. Lsgg. (z. B. Rhodaneisen) keine Konstante. (Arch. di scienze biol. 6. 278—97. 1924. Padua. Istit. di fisiol.; Ber. ges. Physiol. 31. 91. Ref. SCHMITZ.) OPP.

J. van Slooten, *Ein einfacher Apparat zur Harnstoffbestimmung in geringen Blutquantitäten*. App.: T-förmige Glasröhre; an einem Pol genau kalibrierte (0,01 ccm) Pipette angeschmolzen, am zweiten Glashahn mit Gummiröhre, dritter geht durch einen Kautschukstopfen, der den Abschluß zweier, in gemeinschaftlichen Hals übergehender Glaskölbchen (mit Bleierschwerung) darstellt. Kölbchen ähneln denen der Terwenschen N-Best. Analysenlsg. kommt in 1. Glaskölbchen, Na-Hypobromit in das zweite. App. wird in mit W. gefülltes Gefäß getaucht u. ca. 1 cm unterm Spiegel die horizontale Pipette fixiert, so daß Kölbchen herunterhängen. Unter Fixierung des Kautschukrohrendes oberhalb des W. durch Drehung des Hahnes W. zur Pipette eingelassen bis zur Marke 0,1. Abwarten bis Temp.-Ausgleich W. u. Luft stattgefunden hat, d. h. bis Meniscusstand konstant. Durch leichte Schwingungen der Pipette um die Längsachse werden Lsg. u. Hypobromit gemischt, N des Harnstoffs freigestellt. Fortsetzung des Vorgangs bis Konstanz des Meniscus. Differenz des ersten u. letzten Stands mit Lupe bis $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{4}$ von 0,01 ccm ablesbar. (Geneesk. tijdschr. v. Nederlandsch.-Ind. 64. 921—96. 1924; Ber. ges. Physiol. 31. 407—8. Ref. ZEEHUISEN.) OPPENHEIMER.

H. R. Miller, *Anwendung von Acetylen zur Hämoglobinbestimmung*. Zur colorimetr. Best. des Hämoglobins verwendet Vf. Acetylen, das eine Hämoglobinverb. erzeugt, die ebenso beständig sei wie CO-Hämoglobin. Verwendung des entsprechend abgeänderten Sahli-Hämoglobinometers. (Journ. of laborat. a clin. med. 10. 248—250. 1924; Ber. ges. Physiol. 31. 90. Ref. PINCUSSEN.) OPPENHEIMER.

Guy E. Sackett, *Eine Modifikation der Bloorschen Methode zur Bestimmung von Cholesterin im Gesamtblut oder im Serum*. Genaue Beschreibung einer Modifikation der Bloorschen Methode der Cholesterinbestimmung im Blut oder Serum mit kleinen techn. Vorteilen. (Journ. Biol. Chem. 64. 203—204. Kansas City Drs. Myers Labor.) HÜCKEL.

A. Lichtenstein, *Über den Zusammenhang zwischen Urobilinbildung und Blutzersetzung*. II. (I. vgl. S. 753.) Vf. bespricht an Fällen von hämolyt. Ikterus u. perniziöser Anämie die Bedeutung der Best. von pro Tag ausgeschiedenem Urobilin. In einem Falle des ersten war trotz aller Anzeichen für abnorme Blutzers. kein Anzeichen für verminderte Widerstandsfähigkeit der roten Blutkörperchen u. nur ganz vereinzelt Urobilinurie festzustellen. Bei der perniziösen Anämie soll die Behandlungsweise sich nach der Best. des Blutzersetzungsindex u. der danach u. nach dem Blutbefund aufgestellten Formel des Hämoglobinstoffwechsels richten. (Nederl. Tijdsch. Geneeskunde 69. I. 2648—53. Amsterdam, Binnengasthuis.) SPIEGEL.

H. Sachs und A. Klopstock, *Die serologische Differenzierung von Lecithin und Cholesterin*. Durch Vorbehandlung von Kaninchen mit Lecithin bzw. Cholesterin + Schweineserum erhält man Antisera, die mit den entsprechenden Lipoidstoffen durch Komplementbindung (u. Ausflockung) charakterist. reagieren u. so eine

serolog. Unterscheidung der Lipoider ermöglichen. (Biochem. Ztschr. 159. 491—501. Heidelberg, Inst. f. exp. Krebsforsch.) WOLFF.

G. Bignami, *Die Probe der Hippursäuresynthese für die Prüfung der Nierenfunktion.* (Vgl. S. 944.) Auch beim Menschen ist die Niere der wesentliche Ort der Hippursäuresynthese. Normalerweise werden über 90% des eingeführten Benzoats an Glykokoll gebunden. Bei fast allen Nierenerkrankungen findet sich eine verzögerte Ausscheidung u. verminderte Synthese von Hippursäure. Man kann so eine wichtige klin. Methode der Nierenfunktionsprüfung erhalten. (Arch. di patol. e clin. med. 3. 592—636. 1924. Pavia, Univ.; Ber. ges. Physiol. 31. 99—100. Ref. LAQUER.) WOLFF.

D. D. Stafford und T. Addis, *Diastasebestimmungen im Urin und Blut als Methode zur Bestimmung der Leistungsgröße der Niere.* Harn von 1 Stde. auf 500 ccm verd. 1,5, 1,4, 1,3 usw. bis 0,4 ccm davon in 12 Reagenzgläser gegeben, aufgefüllt zu 3 ccm. Wasserbad 37°. Nach Temp.-Ausgleich Zusatz von 1 ccm gepufferte Stärkechloridphosphatlg. ($p_H = 6,2$). Nach 30 Min. 0,2 ccm von $\frac{1}{200}$ -n. J-Lsg. Berechnung nach WOHLGEMUTH-Einheiten. Diastasegehalt des Blutes u. Diastaseausscheidung stehen in keiner Beziehung zur Funktionsstörung von Nierenerkrankheiten. (Quart. Journ. of med. 17. 151—61. 1924. San Francisco, Dep. of med., Stanford Univ. med. school; Ber. ges. Physiol. 31. 418. Ref. SIEBECK.) OPP.

Hans Pollitzer und Ernst Stolz, *Über eine klinische Methode zur Bestimmung von Jodwirkungen und ihre Bedeutung für die Pathologie und Therapie des Asthma bronchiale.* II. (I. vgl. S. 79.) Es wird angenommen, daß das J eine spezif. Wrkg. auf die Zentralorgane des vegetativen Nervensystems u. die mit ihm gekuppelten endokrinen Drüsen entfaltet. Die beim Asthmatiker gestörte vegetativ-endokrine Regulation kann durch J günstig beeinflußt werden. Als klin. Gradmesser der J-Wrkg. dient der ebenfalls von J veränderte Grundumsatz. J wird zusammen mit Pepton gegeben. (Wien. klin. Wchschr. 38. 829—33. Wien, II med. Klinik.) HÜCKEL.

H. Angewandte Chemie.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Georges A. Le Roy, *Die Damaszierung einer mittelalterlichen Kriegswaffe mit Hilfe von Zinn.* Vf. untersuchte ein aus dem Mittelalter stammendes Schwert u. stellte fest, daß die Damaszierung desselben durch Verwendung von Sn erfolgt war. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1268—71. Paris.) LÜDER.

C. E. Chaffin, *Der Genter kontinuierliche Vakuum-Verdampfer.* Beschreibung des App. u. seiner Arbeitsweise, welcher zur Konz. der bei der Flotation der Blei- u. Zinkerze anfallenden Konzentrate umgebaut wurde. (Engin. Mining Journ.-Press. 120. 74—76.) ENSSLIN.

Arthur Weyel, *Untersuchungen über die Entschwefelung des Spateisensteins beim Rösten.* Vf. röstete Proben von Spateisenstein bei verschiedenen Temp. verschieden lange u. kontrollierte den S-Gehalt. Der im gut gerösteten Erz noch vorhandene S ist als $MnSO_4$ vorhanden, das teilweise durch W. ausgelaugt wird. Der Rest zersetzt sich im Hochofen, wahrscheinlich bei 900°. (Stahl u. Eisen 45. 1273—74. Weibach [Sieg].) LÜDER.

Rutger von Seth, *Vanadium in Eisenerzen und seine Extraktion.* In den meisten Eisenerzen befinden sich neben TiO_2 u. P geringe Mengen V u. zwar schwankt der Gehalt zwischen 0 u. 1,5% mit einem Mittelwert von etwa 0,2%. Das V, welches bei der Verhüttung zum größten Teil in das Roheisen geht, da es leichter reduzierbar als TiO_2 u. SiO_2 ist, wird erst im Konverter verschlackt. Diese Schlacke hat dann einen hohen Gehalt an V (bis 10%). In einem sauren

Konverter muß die Schlacke nach 3—4 Min., wenn alles V, Ti, Si u. der Hauptteil des Mn, aber kein P verschlackt ist, entfernt werden. In dem bas. Konverter wird das V im gewöhnl. Verf. gewonnen. 1 Million Tonnen Roheisen entsprechen etwa 1500 Tonnen V. (Engin. Mining Journ.-Press. 120. 51—56. Stockholm, Univ.) ENSSLIN.

E. Herzog, *Die Leistungsfähigkeit von Konverteranlagen*. Vf. stellt eine Formel auf, die die Beziehungen zwischen stündlicher Chargenzahl u. dem Bedarf an Konvertern in Abhängigkeit von den Betriebsfaktoren darstellt, als da sind Erneuerung der Ausmauerung, Bodenwechsel u. Reserve. (Stahl u. Eisen 45. 1122 bis 1125. Hamborn-Bruckhausen.) LÜDER.

Roman Dawidowski, *Isothermen des Flammenflusses in hütten technischen Öfen*. Zur Aufklärung der Frage, wie weit die Gesetze der Hydraulik auf den Flammenfluß in hüttenmänn. Öfen angewendet werden können, hat Vf. Vergleichs-Verss. in einem solchen u. einem Modell von $\frac{1}{10}$ Größe mit einem Gemisch von W. u. Öl durchgeführt, die zur Bestätigung des Prinzips von GRUM-GRZYMAJLO führten, nämlich der Anwendbarkeit der hydraul. Formeln auf den Flammenfluß. (Stahl u. Eisen 45. 1265—73. Krakau.) LÜDER.

Kurt Ellersiek, *Verwertung der Schlackenfälle in der Industrie*. Vf. bespricht die verschiedenen Verff. zur Aufarbeitung der Hochofen- u. sonstigen Schlacken der Industrie zwecks Verwendung als Baumaterial. Auch die maschinelle Einrichtung solcher Anlagen wird beschrieben. (Feuerungstechnik 13. 245—48. Dortmund.) LÜDER.

N. Beljajew, *Die innere kristalline Struktur des Ferrits und Zementits im Perlit*. Vf. hat durch besonders starke Vergrößerungen den Aufbau des Perlits näher untersucht. Es zeigte sich dabei, daß die feinen gewöhnlich sichtbaren Ferrit-Lamellen aus Würfeln von der Kantenlänge 250 $\mu\mu$ aufgebaut sind. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 108. 295—306. London.) LÜDER.

Walter Rosenhain und Jean Mc Minn, *Die plastische Verformung von Eisen und die Bildung der Neumann-Linien*. Vf. erörtern auf Grund von Schlißbildern die Verformung des Fe und die damit zusammenhängende B. von Lamellen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 108. 231—39. London.) LÜDER.

P. Goerens und H. Jungbluth, *Über Hartguß*. Vf. geben einen Überblick über die Arbeiten, die bisher über Hartguß ausgeführt wurden. An Hand von Kurven läßt sich der Einfluß des C auf die Härte schlechthin, der Einfluß des C, Si u. der Gießtemp., vereinzelt auch der Kokillenwandstärke, auf die Härtetiefe nachweisen. Durch Zusammenfassung aller erhältlichen Werte stellen Vf. schließlich eine Idealkurve für den Einfluß des Si-Gehaltes auf die Härtetiefe auf. (Stahl u. Eisen 45. 1110—17. Essen.) LÜDER.

E. Cotel, *Die Grenze der Warmbildsamkeit des Stahles*. Vf. untersucht die Frage, bis zu welchem C-Gehalt ein Fe noch warm-bildsam ist. Es wird die obere Grenze der vollwertigen Schmied- u. Walzbarkeit bei etwa 1% C angenommen, wenn nämlich das ganze Stück perlit. Struktur hat. Die Grenze der prakt. Schmiedbarkeit liegt etwas höher, bei 1,25, höchstens 1,40% C. Beschränkte Warmverformung ist dagegen bis 2,5% C möglich. Legierungen mit derartig hohen C-Gehalten werden nach MARS *Halbstähle* genannt. (Montan. Rundsch. 17. 459—60. Ödenburg.) LÜDER.

Ernst Jänecke, *Über die theoretischen Grundlagen der hüttenmännischen Zinkgewinnung*. (Ergänzung). Im Anschluß an eine frühere Arbeit (Metall u. Erz 16. 247; C. 1919. IV. 454) gibt Vf. eine ergänzende Darst. der Gleichgewichte im System Zn-C-O, das für die Gewinnung des Zn von großer Wichtigkeit ist. Es wird die Vierphasenkurve festgelegt, sowie eine Reihe von Drei- u. Zweiphasen-

gleichgewichten bestimmt, auch die Dampfdruckkurven des Zn u. des Vierphasen-gleichgewichtes aufgestellt. (Metall u. Erz 22. 316—21. Heidelberg.) LÜDER.

Richard Thews, *Die Bedienung des Bleischachtofens*. (Metallbörse 15. 1518—19. 1575—76. 1631.) BEHRLE.

J. Ruhrmann, *Über Arsen und Nickel sowie deren Sauerstoffverbindungen im Kupfer und ihren Einfluß in geringen Mengen auf seine mechanischen Eigenschaften*. Durch eine Reihe kleiner Versuchsschmelzen stellt Vf. fest, daß in As-haltigem Cu nur eine beschränkte, von der As-Konz. abhängige Menge Cu_2O löslich ist, u. daß umgekehrt neben einer bestimmten Menge Cu_2O nur eine beschränkte Menge Kupferarsenid gelöst werden kann. Bei höherer Konz. tritt B. einer in fl. Cu unl. Verb.: $Cu_2O_xAs_2O_6$ ein. Durch Versuchsschmelzen über Cu, Ni u. O_2 wird gezeigt, daß auch hier ein Gleichgewicht besteht: $NiO + 2Cu \rightleftharpoons Cu_2O + Ni$. Auf Grund dieser Ergebnisse stellt Vf. drei Legierungsreihen her, deren Zerreibfestigkeit, Dehnung, Härte, Tiefung u. Biegefähigkeit graph. wiedergegeben wird. Bei niedrigem As-Gehalt zeigen O_2 -reichere Materialien die besseren mechan. Eigenschaften, bei mehr As die O_2 -ärmeren. Daher ist in der Praxis bei As-haltigem Cu mit mehr als ca. 0,3% As ganz besonders darauf zu achten, daß der O_2 -Gehalt möglichst niedrig bleibt. Die Bruchgrenze für Ni-haltiges Cu ist durchweg höher als die der entsprechenden As-Legierung. Bei 0,3% Ni ist das Maximum von 25,25 kg. pro qmm bereits erreicht u. bleibt bei steigendem Ni-Gehalt nahezu konstant. Erhöhung des O_2 -Gehaltes in diesen Legierungen ist ohne wesentlichen Einfluß. Die Dehnung des Ni-haltigen Cu bleibt mit wachsendem Ni-Gehalt nahezu konstant, während die Härte wächst; ebenso die Biegefähigkeit, um von 0,3% Ni an konstant zu bleiben. Bei As-haltigem Cu steigt die Dehnung bei erhöhtem As-Gehalt, die Härte fällt um ein Geringes, während die Biegefähigkeit bis zu 0,063% As außerordentlich schnell steigt, um dann gleichmäßig abzufallen. Die Tiefung nach ERICHSEN gibt für As-haltiges Cu ein günstigeres Bild als für Ni-haltiges. (Metall u. Erz. 22. 339—48. Bergisch-Gladbach.) ULMANN.

Frank E. Lathe, *Erhöhung der tank-house Leistungsfähigkeit bei der British American Nickel Refinery*. Ni wird durch Elektrolyse von $NiSO_4$ in schwach saurer Lsg. mit Diaphragmen u. Eisenelektroden gewonnen. Die Stromausbeute ist geringer als die bei der Elektrolyse des Cu wegen der ungünstigen Stellung des Ni in der Spannungsreihe. Durch genaue Beobachtung der Fehlerquellen, insbesondere der Badspannung u. durch schriftliche Instruktion der Arbeiter gelang es, dieselbe um 10—12% zu steigern. (Engin. Mining Journ.-Press. 120. 5—9.) ENSSLIN.

William G. Harvey, *Darstellung von metallischem Magnesium aus geschmolzenen Salzen*. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 573—76. — C. 1925. II. 428.) BÖ.

H. Röhrig, *Falsche und richtige Glühtemperatur bei der Zwischenglühung von Tiefziehkörpern aus Aluminiumblech*. An dem Boden von gestanzten Al-Tuben, die zwischendurch bei 580° geglüht worden waren, zeigten sich nach dem Beizen große Ätzfiguren; u. die Tuben waren unbrauchbar. Dies ist auf die hohe Glühtemp. zurückzuführen, denn die Erscheinung trat nicht auf, wenn das Ausglühen bei 400° erfolgte. (Ztschr. f. Metallkunde 17. 226. Grevenbroich [Niederrhein.]) LÜDER.

Paul T. Bruhl und **H. J. Mainell**, *Cyanidlaugerei von Silbererzen in Rosario Mill*. Beschreibung des in Honduras gelegenen kleineren Werks u. seiner Arbeitsmethoden. (Enging. Mining. Journ.-Press. 120. 85—90.) ENSSLIN.

P. Chevenard, *Reversible Anomalie der Kupfer-Nickel-Legierungen im paramagnetischen Bereich*. Es werden ausführliche Messungen über die Temperaturabhängigkeit des elektr. Widerstandes von Cu-Ni-Legierungen beliebigen Mischungsverhältnisses im Temperaturbereich von -200° bis $+1000^\circ$ wiedergegeben. Sowohl die Kurven gleicher Temp. wie die gleichen Mischungsverhältnisses zeigen deutliche, bei Temperaturerhöhung wie bei Erniedrigung gleichliegende Maxima, die zu den

Übergangspunkten zwischen dem ferromagnet. u. dem paramagnet. Bereich in ausgesprochener Beziehung stehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 28—31.) REINER.

H. Hanemann und F. Lucke, *Rekrystallisation nach Warmverformung*. Vff. nahmen Rekrystallisationsverss. an Weicheisen, Stahl mit 0,5% C u. Elektrolyt-Cu vor. Die Verformung der Proben wurde bei verschiedenen Temp. durch einen Fallhammer vorgenommen (Stauchversuch). Den sogenannten „krit. Reckgrad“ des Fe deuten Vff. als untere Grenze des Rekrystallisationsvermögens. Die rechner. Auswertung der Versuchsergebnisse führt zu einer Formel für den Verlauf der Rekrystallisation nach Warmverformung. (Stahl u. Eisen 45. 1117—22. Charlottenburg.) LÜDER.

F. Sauerwald, *Über die wesentlichen Vorgänge beim Preßschweißen und ein Verfahren zu ihrer Untersuchung*. Vf. bespricht die Verschweißungsvorgänge beim Preßschweißen, unters. diese in Konglomeraten von pulverförmigen Metallen u. stellt dabei den Einfluß von Temp., Druck u. Materialbeschaffenheit fest. Ferner werden die Vorgänge der Adhäsion u. Diffusion bei dieser Schweißung betrachtet. (Stahl u. Eisen 45. 1274—76. Breslau.) LÜDER.

M. Polanyi und G. Sachs, *Über die Auslösung innerer Spannungen durch Glühen*. Kaltverformte Metalle weisen häufig zurückgebliebene Eigenspannungen auf, die sich teilweise bei Zimmertemp. unter Formänderung der betreffenden Körper ausgleichen. Die eigentliche Auslösung erfolgt aber erst bei höherer Temp. Vff. haben verdrehte Cu-Stäbe erwärmt u. durch geeignete Spiegelvorrichtung die Drehbewegung gemessen. Die stärksten Bewegungen erfolgen bei 430—500°, also oberhalb der Temp. des Ausgleichs von Reckspannungen u. beginnender Rekrystallisation. (Ztschr. f. Metallkunde 17. 227—28. Berlin.) LÜDER.

—, *Methode zur Entfernung von Rost aus dem Wasser*. Die Rostbildung in den eisernen Zuleitungsröhren wird rasch dadurch beseitigt, daß man in einen eisernen Behälter Stücke von Natriumsilicat gibt u. das W. durch dieses durchleitet. Es löst sich dabei genügend Natriumsilicat auf, um die eisernen Rohre beim Durchfließen des W. in 3—4 Wochen mit einer dünnen Schutzschicht zu überziehen. Dieses Verf. ist wiederholt anzuwenden. (Chem. Metallurg. Engineering. 32. 645.) ENSZLIN.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

R. W. Lunn, *Der Jouleeffekt*. Es wird der Einfluß der Temp. auf den Jouleeffekt beim Kautschuk untersucht. Der Betrag der Kontraktion ist bei gegebener Temp.-Erhöhung größer bei starker Ausdehnung als bei geringer. Der kub. Ausdehnungskoeffizient ist normal, während der lineare negativ ist. Bei der Unters. über den Elastizitätsmodul wird festgestellt, daß er bei Kautschuk durchaus nicht als konstanter Wert anzusehen ist. Er ändert sich im Gegenteil fortwährend u. ist äußerst stark abhängig von der Vorbehandlung der Probe. An Experimenten wird gezeigt, daß der Jouleeffekt sehr leicht durch eine Verringerung der Spannung im Kautschuk überdeckt wird u. dieser dann ganz normale Dehnungseffekte zeigt. — Der Jouleeffekt ist reversibel, wenn auch nicht quantitativ. Über die Struktur des Kautschuks sagt Vf., daß sie die einer hochviscosen Fl. ist, in der kugelförmige Partikel suspendiert sind, die ihrerseits wieder mit der Suspensionsfl. gefüllt sind. Auf Grund dieser Vorstellung wird eine Erklärung für den Jouleeffekt des Kautschuks gegeben. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 247—53. Manchester.) HANTKE.

J. Schweizer, *Veredelte Heveapflanzen (Heveakulationen) als Pflanzmaterial*. Nach bisherigen Verss. scheinen dieselben etwas ertragreicher als Sämlingsanpflanzungen zu sein. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 9. 527—38. Djember.) GROSZFELD.

W. H. Arisz, *Heveasamen als Pflanzmaterial*. Die Gewinnung geeigneter Samen in besonderen Samenzuchtanlagen ist mehr als bisher zu erstreben. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 9. 539—47. Djember.) GROSZFELD.

W. Spoon, *Zusammensetzung und Eigenschaften von Eingeborenenkautschuk*. Untersuchte Proben, bestehend aus Kuchen, geräucherten u. ungeräucherten Sheets, waren anscheinend sämtlich durch Koagulation mit Alaun gewonnen, Waschverlust 10—50%. Die Werte für Zugfestigkeit u. Kurvengefälle waren größtenteils ziemlich gut, für Viscosität dagegen überwiegend niedrig, anscheinend infolge Gewinnung aus überzapften oder zu jungen Bäumen. In der Vulkanisationszeit große Verschiedenheiten. Eine Anzahl Proben *Amber-Blanket* u. dünner Crepe entsprach den vorigen. Die Aufmachung hinsichtlich Äußerem u. Farbe war sehr gleichmäßig, die Plastizität gegenüber Plantagenkautschuk günstiger, wodurch sich vielleicht die Bevorzugung von *Amber-Blanket* durch viele Fabrikanten trotz der schlechteren inneren Eigenschaften erklärt. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 9. 555—73 u. 574—80. Buitenzorg.) GROSZFELD.

Ralph Defries, *Entnahme von Schwefelchlorid und gleichartigen Säuren aus Korbflaschen*. An Hand einer Abbildung wird eine prakt. Methode gezeigt, um kleine Mengen Schwefelchlorid u. sonstige Säuren aus Korbflaschen zu entnehmen. Die Entnahme geschieht durch eine Wasserstrahlluftpumpe, die Füllung des Ballons durch Herst. von Vakuum in demselben. (India Rubber Journ. 70. 145.) REINER.

Ludwig Stoll, *Über Regeneration*. Eine sehr ausführliche Zusammenstellung aller Patente u. Veröffentlichungen über Regeneration. (Gummi-Ztg. 39. 1798—1801. Hagen i. W.) REINER.

W. Spoon, *Kautschuköl*. Als Prodd. der trocknen Dest. unterscheidet man hauptsächlich 3 Fraktionen, nämlich I < 100°, etwa 8%, 100—200° etwa 50%, > 200° mehr als 40%. Der Vorlauf enthält hauptsächlich Isopren, die Hauptfraktion auch Dipenten, die dritte auch Sesquiterpene. Als Anwendungsgebiete kommen hauptsächlich in Frage: Ersatz für Terpentinöl u. für Bzn., ferner Verwendung als Lösungsm. für Kautschuk zu Imprägnierungszwecken. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 9. 548—54. Buitenzorg.) GROSZFELD.

J. Lagerqvist, *Bestimmung von Paraffin in Kautschukwaren*. Vf. hält die vom Joint Rubber Insulation Committee 1917 vorgeschlagene Methode für weniger geeignet als die „neue deutsche Methode“ (Chem.-Ztg. 47. 419. [1923]), welcher er auf Grund seiner Verss. (im Original Tabellen usw.) folgende Ausführungsform gibt: Der Acetonextrakt von 5 g Kautschukprobe wird in 40 ccm abs. A. unter Kochen am Rückfluß gelöst, von dem teilweise ungel. S abfiltriert u. Kolben u. Filter mit 10 bis 20 ccm sd. abs. A. gewaschen. Die Lsg. verbleibt 1 Stde. bei —4 bis —5°. Tritt hierbei kein weißer, flockiger Nd. ein, so enthielt die Probe keine festen Paraffin-KW-stoffe (dagegen möglicherweise Mineralöle). Tritt dagegen weißer flockiger Nd. auf (nicht zu verwechseln mit stets eintretender geringer Opalescenz durch etwas auskristallisierten S), so wird der Nd. auf gekühltem Filter abfiltriert, mit 50—60 ccm 90%ig. A. von —5° gewaschen, in h. Bzl. gelöst, in tariertem Kolben das Bzl. verdampft und der Rückstand bei 95—100° 1 Stde. getrocknet u. gewogen. — Aus dem Filtrat wird der A. verdampft, der Rückstand in 10 ccm CCl₄ gel. u. mit weiteren 10—15 ccm CCl₄ in einem Scheidetrichter mit je 20—25 ccm konz. H₂SO₄ so oft geschüttelt (7—10 mal), bis die H₂SO₄ farblos bleibt. Dann wird die CCl₄-Schicht mit 100 ccm Ae. versetzt, mit W. gewaschen, bis dieses keine saure Rk. mehr zeigt, im tarierten Kolben eingedunstet, der Rückstand 1 Stde. bei 95—100° getrocknet u. gewogen. Beide gewogenen Rückstände enthalten S, der durch Lösen in 15—20 ccm HNO₃ von D. 1,52, Zusatz von 75—100 ccm W., Filtrieren, Eindampfen erst mit NaCl, dann mit HCl und Fällen als BaSO₄ bestimmt wird. Durch Abziehen der gef. S-Menge von der Summe der

beiden Rückstandgewichte erhält man den Paraffingehalt der Kautschukprobe. (Svensk Kem. Tidskr. 36. 165—184. 1924. Sieverts-Kabelwerk.) ARNDT.

Rudolf Ditmar, *Prüfung von Kautschukheftpflaster und Isolierbündeln*. Es wird ein App. beschrieben, der gestattet, die Kraft zu messen, die erforderlich ist, zwei aufeinander geklebte Bänder zu trennen u. gleichzeitig die Fadenlänge zu bestimmen. Fadenlänge in mm \times Belastung in g = Klebkoeffizient. (Chem.-Ztg. 49. 636—37. Graz.) REINER.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

C. T. Bennett und D. C. Garratt, *Brechungsindices von i-Propyl, Propyl- und Äthylalkohol*. Vf. gibt tabellar. u. graph. Darst. der Brechungsindices u. der spezif. Gewichte von i-Propyl, Propyl- u. Äthylalkohol. Die Kurven von Propyl- u. i-Propylalkohol zeigen sehr geringe Unterschiede, wenn das spezif. Gewicht über 0,910 liegt. (Perfumery Essent. Oil Record 16. 18—19.) BARK.

John J. Bryant, *Der baktericide Wert von Parfümen*. Vf. bespricht den baktericiden Wert von äth. Ölen, synthet. Riechstoffen u. Parfümen u. gibt ihre Carbonsäure-Koeffizienten, ermittelt nach Lancets Methode, an. Er kommt zu dem Ergebnis, daß die keimtötende Wrkg. von äth. Ölen, synthet. Riechstoffen u. Parfümen gleich der besten Desinfektionsmittel ist. Bei Parfümen verändert sich der Carbonsäure-Koeffizient in geringem Umfang nach der Herst. (Perfumery Essent. Oil Record 15. 252—53. 1924.) BARK.

John J. Bryant, *Der reinigende und antiseptische Wert von Parfümrohstoffen, ätherischen Ölen und synthetischen Riechstoffen in Toiletteseife*. Nach einem Überblick über die Theorie u. Praxis der reinigenden Wrkg. der Seife zeigt Vf. auf Grund eigener Verss., daß Füllmaterial die reinigende Wrkg. der Seife herabsetzt, Zusatz von Parfümen dagegen diese erhöht. Bei der Unters. von 24 selbst hergestellten Seifen, die einen Zusatz von äth. Ölen hatten, zeigte sich in 16 Fällen eine Erhöhung der reinigenden Wrkg., in 8 Fällen ein Stehenbleiben, in einem Fall, bei Lemongrasöl, eine Herabsetzung, die durch Zersetzung der Seife zu erklären ist. Beim Zusatz von 24 verschiedenen synthet. Riechstoffen war in 17 Fällen ebenso eine Erhöhung der reinigenden Wrkg. zu beobachten. Außerdem vermehrt der Zusatz von Parfümrohstoffen beträchtlich die keimtötende Wrkg. der Seife. (Perfumery Essent. Oil Record 15. 426—31. 1924.) BARK.

Adelaide Labb, *Sandelholz und sein Öl*. Beschreibung der verschiedenen Sandelhölzer, ihrer Herkunft u. Verwendung, der Zus. des Sandelholzöls, das nach der Herkunft verschieden ist, der Verwendung des Sandelholzöls für Parfümerie- u. pharmazeut. Zwecke u. der Verfälschungsmittel. Sandelholzöl ist zähflüssig, hellgelb bis braun, von angenehmem Geruch, D. 0,975—0,985, bis auf 1,22 steigend im Öl von Santalum Percysianum, $\alpha = -16-20^\circ$, SZ. = 0,5—0,8, EZ. = 5—17, AZ. übersteigt 197; l. in 3—5 Vol. A. 70°, dest. zum größten Teil bei 275—95°. Das Öl besteht zu 90—98% aus Santalol, ferner kommen vor kleine Mengen Santalolester u. KW-Stoff, wie Santen C₉H₁₄, Kp. 136—40°, Kp.₂ 31—33°, D₁₅ 0,871, Santalen C₁₅H₂₄, Kp. ca. 261°, D₁₅ 0,89, weiterhin Santalon C₁₁H₁₈O, Santalsäure C₁₅H₂₄O₂ u. Teresantalsäure C₁₀H₁₄O₂. Das Öl von Santalum Cygnorum enthält nur 75% Santalol, VZ. = 1,1—1,6, D. 0,95—0,96, $\alpha_D = +5^\circ$. Dieses Holz enthält nur 2% Öl, während Santalum Preissianum bis 5%, Santalum Yasi 6,5% u. Santalum album 3,5% Öl hat. (Riv. It. delle essence e profumi 7. 19—20.) BARK.

H. v. S., *Über ätherisches Jasminblütenöl*. Die Erforschung des Duftstoffes der Jasminblüten ist keineswegs abgeschlossen. Vf. berichtet einige kürzlich in der Literatur gemachte Angaben, die Unterss. von HESSE betrafen. Es scheint heute, als komme der Extraktion eine weit höhere Bedeutung zu als der Enfeurage,

bei der wichtige Duftstoffe in der Blüte verbleiben u. dem Aroma damit verloren gehen. (Dtsch. Parfümerieztg. 11. 149—50.) HELLER.

K. L. Moudgill, *Travancore Öl aus den Blättern von Lantana Camara*. Teil II. (Vgl. *Perfumery Essent. Oil Record* 13. 173; C. 1922. III. 503.) Der Hauptbestandteil dieses Lemongrasöls besteht aus einem bicycl. Terpen, der viel Ähnlichkeit mit Caryophyllen hat. Bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck verändert sich das Öl ohne Zers. Öl dest. bei 127°/14 mm, D_{20}^{20} , 0,8961, $n_D^{20} = 1,4990$, $\alpha_D = -16,1^\circ$. Öl, destilliert bei 253—55°, 760 mm, D_{20}^{20} , 0,8984, $n_D^{20} = 1,4945$, $\alpha_D = -2,6^\circ$. Von dem bei gewöhnlicher Temp. dest. Öl war eine Probe in einer verschlossenen Flasche, deren Verschuß sich als nicht luftdicht erwies, 2 Jahre aufbewahrt. Der Hauptteil dieses Öls konnte unverändert dest. werden, aus dem Rückstand durch Lösen mit Bzl. u. Füllen mit Aceton eine amorphe Verb. $C_{15}H_{26}O$ erhalten werden. Gefunden: C = 80,2%, H = 11,4%, berechnet für $C_{15}H_{26}O$: C = 81,1%, H = 11,7%. Die Unters. ergab, daß es sich um keinen Sesquiterpenalkohol handelt. Wahrscheinlich ist sie durch Oxydation des KW-stoffes entstanden. (*Perfumery Essent. Oil Record* 16. 9—10.) BARK.

K. L. Moudgill, *Travancorische ätherische Öle*. III. *Aus dem Harz von Canarium strictum, Roxb. (Schwarzes Dammar.)* (II. vgl. vorst. Ref.) *Schwarzes Dammarharz*, F. ca. 110°, Zers. bei 125°, SZ. 28—30, liefert bei der fraktionierten Dest. ein tiefblaues Öl (80—85%) u. ein brennbares Gas (6—7%). Das Gas enthält CO_2 , NH_3 u. Methan-KW-stoffe, kein C_2H_2 u. nur kleine Mengen ungesätt. KW-stoffe. Die blaue Farbe des Öls beruht auf der Ggw. von *Azulen*, Kp.₁₅ 170°; Pikrat, F. 119 bis 121°. Außerdem enthält das Öl *n-Heptan*(?), *Heptin*(?), C_7H_{12} , (liefert ein farbloses *Glykol*, $C_7H_{16}O_2$, F. 103°, unscharf), *d- α -Pinen* (identifiziert als Nitrosochlorid, F. 107°, Zers., u. Hydrochlorid, F. 120°) u. ein bicycl. *Sesquiterpen*, $C_{15}H_{24}$, Kp.₇₀₀ 262 bis 263°, Kp.₁₈ 125—127°; *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{25}Cl$, Kp.₁₈ 135—137°. Das Harz ist l. in Bzl. u. Terpentinöl, in A. u. Aceton nur zum Teil. Das Pigment ist dagegen l. in A. Da die alkoh. Lsg. keine *Azulen*-Rk. gibt, muß das im Öl nachgewiesene *Azulen* ein Zers.-Prod. sein. Der in Aceton l. Anteil des Harzes bildet gelbe nadelförmige Krystalle, F. 105°. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 44. T 169—72. *Trivandrum [Travancore]* S. India.) GOTTSCHALDT.

Eugen Basch, *Ein neues ätherisches Öl*. Es handelt sich um ein *Araucarienöl* (vgl. S. 246), das Vf. verschiedentlich mit Vorteil anstelle von *Geraniumöl* zu Seifenparfümkompositionen verwendete. Insbesondere bewährte sich das Öl als Fixateur. Eine Methode zur Prüfung der Seifenechtheit ist skizziert. (*Chem. Rundschau Mitteleuropa u. Balkan* 2. 209—10.) HELLER.

Ernest J. Parry, *Australisches Citronenöl*. Austral. Citronenöl hat, obwohl es nur einen niedrigen Citralgehalt besitzt, einen besonders angenehmen Duft. D . 0,8558, $\alpha_D = +62^\circ 30'$, $n_D = 1,4736$, 3,5% *Citral*, 1,9% Rückstand. (*Perfumery Essent. Oil Record* 15. 250—51.) BARK.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

—, *Automatischer Klärer und Konzentrador*. Der App., welcher im Original abgebildet u. genau beschrieben ist, gestattet eine kontinuierliche Filtration. Er wird vor allem in der Zuckerindustrie zur Filtration der Carbonate verwandt. (*Chem. Metallurg. Engineering* 32. 649—50.) ENSZLIN.

Bohumir Ptáček, *Ein Beitrag zur Theorie der Verdampfung unter besonderer Berücksichtigung des Zuckerfabrikbetriebes*. II. (I. vgl. *Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep.* 48. 231; C. 1924. II. 1029.) Die Durchberechnung u. die sich daraus ergebende Art der Kontrolle des Kochens werden besprochen. (*Listy Cukrovarnické* 43. 41; *Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep.* 49. 315—21. 323—28.) RÜHLE.

K. J. Smolenski, *Bestimmung der Dichte und Härte der Raffinade*. Die Best. der D. beruht darauf, daß sich ein Stück Raffinade (5–8 g) mit einer Zucker nicht lösenden Fl., z. B. Petroleum gewisser D., leicht völlig sättigt, so daß es beim Überführen in ein, anderes mit gleichem Petroleum gefülltes Gefäß sich wie ein einheitlicher Körper verhält, der beim hydrostat. Verwägen soviel an Gewicht verliert wie das durch den Körper verdrängte Petroleum wiegt. Ein kleiner hierfür eigens konstruierter App. wird an Hand einer Skizze nach Einrichtung u. Handhabung beschrieben. In Raffinade in Form eines Zuckerbrotes schwankte die D. von 1,137 bis 1,308. Die Best. der Härte geschah nach BONWETSCH (Zentralblatt f. Zuckerind. 33. 98; C. 1925. I. 1819). Die mechan. Beständigkeit der Raffinade ändert sich entsprechend der D. (Gazeta Cukrownicza 1924. 19–22; Zentralblatt f. Zuckerind. 33. 857–58.) RÜHLE.

J. J. Weiß, *Die Polarisation der Melassen*. Die von OFNER (S. 694) gefundenen, zum Teil großen Unterschiede bei den Polarisierungen der Melasse nach Klärung mit dem Herlesschen Klärmittel (Pb-Nitrat) u. mit Pb-Essig wurden bestätigt. Mit der Melasse, bei der OFNER (l. c.) einen Unterschied zwischen beiderlei Polarisierungen von 0,8% — um die die Polarisation beim Nitratverf. niedriger war — fand, erhielt ein Ausschuß, der die Nachprüfung vornahm, 0,75% Unterschied. Über die Ursachen dieser Unterschiede ist näheres noch nicht bekannt. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 49. 321–22.) RÜHLE.

N. Schoorl, *Die quantitative Bestimmung von Invertzucker neben Rohrzucker* (vgl. Chem. Weekblad 22. 132; C. 1925. II. 96). Um den Verbrauch an KJ einzuschränken, kann mit Vorteil das Rhodanidverf., am besten nach der Vorschrift von SCHOORL u. KOLTHOFF (Pharm. Weekblad 54. 949; C. 1918. II. 477), verwendet werden, auch wenn wenig Invertzucker neben viel Saccharose vorhanden ist. Die Angabe von KRAISY (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1921. 123; C. 1921. IV. 48), daß Saccharose die Red. kleiner Invertzuckermengen erhöht, wurde nicht bestätigt gefunden. (Chem. Weekblad 22. 285–86. Utrecht, Univ.) GROSZFELD.

M. A. H. van den Hout, P. A. Neeteson und A. L. van Scherpenberg, *Die Invertzuckerbestimmung nach der titrimetrischen Reduktionsmethode in saccharosehaltigen Flüssigkeiten*. (Vgl. S. 96.) Bemerkungen zu den Ausführungen von DE WOLFF (Chem. Weekblad 22. 78; C. 1925. I. 1820), dem vor allem Abweichungen von der Arbeitsvorschrift zur Last gelegt werden. (Chem. Weekblad 22. 295. Haarlem/Stampersgat.) GROSZFELD.

Max Stuntz, Grevenbroich, *Verdampfapparat*, dessen Verdampfraum Scheidewände besitzt, dad. gek., daß der Verdampfraum durch eine oder mehrere Ringwände in Ringräume geteilt ist, in deren jedem die einzudickende Fl. getrennt verdampft wird, wobei die Fl. durch Lochungen bzw. Aussparungen von dem einen Ringraum in den anderen übertritt. — Es wird dadurch erreicht, daß die an sich günstige Verdampfung der gewöhnlichen Verdampfapp. mit stehendem Heizrohrsystem beibehalten u. dessen Wrkg. durch die Erzielung einer geringeren durchschnittlichen Saftdicke infolge der Unterteilung der Saftkammer erhöht ist. (D. R. P. 413640 Kl. 89e vom 14/6. 1923, ausg. 15/5. 1925.) OELKER.

Ferdinand Sichel Komm.-Ges., Hannover-Limmer, und Ernst Stern, Hannover, *Herstellung von Trockenprodukten von Alkalistärke*. — Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, daß der Stärke Ba(OH)₂ anstatt der hydrolyt. spaltbaren Alkaliverbb. beigemischt wird. — Der Trockenvorgang gestaltet sich besonders einfach u. billig u. es werden Prodd. von sehr wertvollen techn. Eigenschaften erhalten. (D. R. P. 415092 Kl. 89k vom 17/10. 1920, ausg. 13/6. 1925. Zus. zu D. R. P. 389748; C. 1924. I. 1599.) OELKER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Cecil H. Cribb und A. L. Still, *Zink in konservierten Erbsen*. Vf. haben in Blechbüchsen u. in Gläsern eingemachten *Erbsen* Zn in Mengen bis zu 3,1 grains auf 1 Pfund gefunden. Das verwendete Zn-Salz konnte aber nicht nachgewiesen werden. Das Zn dient auch wie das Cu zur Erhaltung der grünen Färbung der Erbsen. (Analyst 50. 286.) RÜHLE.

D. B. Dill, *Die Zusammensetzung von Rohgluten*. (Vgl. S. 866.) Es enthält nur 75—80% Protein; die 20—25% Nichtprotein bestehen zum Teil aus Kohlehydraten, von denen die Stärke überwiegt. Die Stärkemenge schwankt sehr u. ist auf die Güte des Glutens ohne Einw. Die für die gesamten Lipide des Glutens erhaltenen Werte waren, nach HERTWIGS saurem Digestionsverf. bestimmt, bedeutend höher als bei Best. nach dem Ätherextraktionsverf. nach SOXHLET. Die Zus. des Rohglutens schwankt sehr; die Lipide machen 5—10% aus, die Kohlehydrate 5—20%. Nach Analysen eines weichen Winterweizenmehls erschienen von dem Gehalte des Mehles an Gesamtprotein $\frac{1}{10}$, gesamten Lipiden $\frac{1}{2}$, Asche $\frac{1}{10}$, Gesamt-P₂O₅ $\frac{1}{6}$ u. an Lipoid-P₂O₅ $\frac{1}{4}$ im Gluten. (Cereal Chemistry 2. 1—11. Stanford.) RÜHLE.

Arnold H. Johnson und C. H. Bailey, *Das Gluten des Mehls und die Fähigkeit von Teigen aus Weizenmehl, Gas zurückzuhalten*. Vf. erörtern die Bedeutung des Glutens für die Backfähigkeit der Mehle u. in Bezug darauf angestellte Verss. Wird der Gehalt eines Mehles an Gluten durch Zugabe von Stärke verringert, so wird die Kraft des Teiges, Gas zurückzuhalten, geschwächt. Die Fähigkeit, Gas zu erzeugen, wird dadurch nicht notwendig beeinträchtigt. Ebenso wird die Kraft von Weizenmehlteig, Gas zurückzuhalten, durch Behandlung des Teiges mit 96%ig. A. u. mit W. beeinträchtigt. Solche Veränderungen können wohl auf Änderungen des kolloidalen Zustandes des Glutenins zurückgeführt werden. Roggenmehlteig hat geringe Fähigkeit, Gas zurückzuhalten, wengleich der Umfang der Gaserzeugung im Teige hoch ist; jene ist wahrscheinlich verantwortlich für die dichten Brote, die gewöhnlich aus reinem Roggenmehl erbaken werden. (Cereal Chemistry 2. 95—106. St. Paul [Minn.]) RÜHLE.

Arnold H. Johnson und C. H. Bailey, *Eine physiko-chemische Untersuchung über Zwiebackteiggärung*. Die Herst. der Zwiebäcke (crackers) ist ein hochentwickelter Vorgang geworden, besonders hinsichtlich der mechan. Aufbereitung, da sie zumeist in großen Fabriken erfolgt, wo die Möglichkeit der Anwendung von Verbesserungen u. geeigneter Kontrollmaßnahmen leicht möglich ist. Es war deshalb beabsichtigt, die Wrkg. der verschiedenen Umstände, die den Verlauf der Zwiebackteiggärung u. die Eigenschaften des Enderzeugnisses bestimmen, zu untersuchen. Dazu wurden Zwiebäcke aus den verschiedenen Fabriken der Vereinigten Staaten gesammelt u. auf pH, Carbonate u. Entw. der Ranzigkeit beim Lagern geprüft. Ebenso wurden die verwendeten Mehle gesammelt u. auf Gehalt an Asche u. Rohprotein, auf die Viscosität angesäuertem Suspensionen der Mehle in W. u. auf diast. Wirksamkeit untersucht. Die pH des Zwiebackteiges (cracker sponge and dough) wurde zu verschiedenen Zeiten während der Gärung bestimmt als Anzeichen für den jeweiligen Stand der Gärung, für den erfolgten Zusatz einer geeigneten Menge von NaHCO₃ zum Teige u. für den kolloidalen u. physik. Zustand der Proteine des Teiges, soweit dieser aus der pH zu erkennen ist. Die Best. der pH des Zwiebackes selbst zeigt auch an, ob der Zusatz von NaHCO₃ in jedem Falle geeignet war, u. gab Aufklärung über die chem. Umwandlungen, die im Zwiebacke während des Backens erfolgten. Die Einw. des Gärungsvorganges auf die chem. Eigenschaften der Proteine wurde durch Feststellung etwa eingetretener hydrolyt. Spaltung zu erkennen versucht durch Best. des in W. l. Anteils der Proteine, u. des mit Cu(OH)₂ u. mit SnCl₂ nicht fällbaren Anteiles. Ferner wurden während

der Gärung des Teiges die physikal. Eigenschaften des Teiges (Elastizität, Zähigkeit) mittels des Extensimeters von CHOPIN beobachtet u. die Entw. der CO₂ verfolgt. — Die Unters. kann im einzelnen in einem kurzen Referate nicht wiedergegeben werden; ihre hauptsächlichsten Ergebnisse sind: die Acidität oder Alkalität der Zwiebacke (60 Proben) schwankte sehr, von pH = 5,71—8,81, im Mittel war pH = 7,84. Beim Lagern während 7 Wochen trat eine Zunahme der Acidität ein; das Eintreten von Ranzigkeit hing nicht mit der Acidität oder Alkalität des Zwiebackes zusammen. Die in der Zwiebackindustrie verwendeten Mehle stammten zumeist von weichem (soft) Weizen, der im Mittel von 121 Proben 0,49% Asche u. 9,28% Proteine enthielt. Die während der Gärung entstehende Acidität bewirkte eine Abnahme der pH von 5,85 auf 4,0; sie war gering während der ersten 6 bis 8 Stdn., stieg aber dann schnell an. Eine Zugabe von NaHCO₃ über die zur Neutralisation der Teigsäuren erforderliche Menge hinaus, war zur Herst. einwandfreier Zwiebacke erforderlich; am günstigsten war eine pH der Aufschwemmung des Teiges von 7,00—7,10. Karamelisierung des Zuckers erfolgt beim Backen leichter in Ggw. freien Alkalis; es entstehen dabei schwache organ. Säuren, die das Alkali neutralisieren. — Hydrolyt. Spaltung der Teigbestandteile erfolgte während der ersten 6 Stdn. der Gärzeit. Eine Abnahme des Glutens an Zähigkeit, Viscosität u. Elastizität begann nach 6 Stdn. u. hielt an, solange der Teig gor; sie beruhete, zum Teil wenigstens, auf Spaltung der Proteine, erkennbar an der Zunahme des mit SnCl₂ oder Cu(OH)₂ nicht fällbaren Teiles der Proteine des Teiges während der Gärung. Der Gehalt des Teiges an reduzierendem Zucker nahm während der ersten 6 Stdn. der Gärung zu, von da ab ging er wieder zurück. CO₂ wurde während der ersten 6 Stdn. der Gärung nicht in genügender Menge erzeugt, um eine Zunahme des Teigvol. herbeizuführen; erst danach u. gegen Ende der Gärung war die CO₂-Entw. stark; von der gebildeten CO₂ waren 10% im Teige gel., weitere 10% bewirkten die Zunahme des Vol. des Teiges, der Rest entwich. Etwa 4% des verwendeten Mehles wurden bei der Gärung in CO₂ u. A. zers. (Cereal Chemistry 1. 327—410. St. Paul [Minn.]) RÜHLE.

C. E. Mangels und **T. Sanderson**, *Die Beziehung des Proteingehaltes von Hartweizen zu den physikalischen Eigenschaften und der Backfähigkeit.* Die Verss. wurden mit Weizen von Nord-Dakota der Jahre 1921—1924 angestellt; sie ergaben eine deutlich positive Beziehung zwischen dem Proteingehalte u. dem Gehalte an dunkeln, harten Körnern in den Jahren 1922 u. 1924 u. nur eine schwachpositive Beziehung im Jahre 1923 (Mehle aus 1921 wurden nicht geprüft), derart, daß dunkle harte Körper mehr Protein enthalten als hellere u. weichere Körner. Eine deutlich positive Beziehung ergab sich in den Jahren 1921—1923 auch zwischen dem Proteingehalte u. dem Brotvol. (Backfähigkeit), das mit dem Proteingehalte anstieg. Mehle aus 1924 wurden nicht geprüft. (Cereal Chemistry 2. 107—12. Fargo [N. D.]) RÜHLE.

J. Raymond Chittick und **Frederick L. Dunlap**, *Die Herstellung von Versuchsbiskuitproben und die Messung ihres Volumens.* Zur Herst. der Biskuits dienen jeweils (g): Mehl (weicher Patentweizen) 226,80, Backpulver 7,09, Salz 2,70, Fett 28,30, W. 125,00 ccm. Für die mechan. Aufbereitung des Teiges u. das Backen werden genaue Vorschriften gegeben, für die wesentlich ist, daß jeweils in genau gleicher Weise verfahren wird, u. daß natürlich alle Bestandteile des Teiges der einzelnen Ansätze einheitlich sind. Zur Messung des Vol. ist das Paraffinverf. ungeeignet, da es fehlerhaft ist. Empfohlen wird die Best. des Vol. gewisser Samen (Raps), das von den Biskuits (je 5) verdrängt wird; bei genauer Einhaltung der hierfür gegebenen Vorschriften ist dieses bisher schon gebrauchte Verf. sehr zuverlässig. 5 Biskuits hatten danach ein Vol. vom 288,44 ccm; ihr Gewicht betrug 102,9 g, somit das spezif. Vol. 2,80. (Cereal Chemistry 2. 87—94. Chicago [Ill.]) RÜHLE.

Eduard Jacobsen, *Verwertungsmöglichkeiten für Himbeeren*. Besprochen werden: Himbeer (H.)-Aroma, H.-Essig, H.-Geist, H.-Gelee, H.-Jam, H.-Kerne, H.-Konserven, H.-Likör, H.-Mark, H.-Marmelade, H.-Marzipan, H.-Äther, H.-Essenz, H.-Saft u. H.-Saftnachpresse. (Konserven-Ind. 12. 376—77. 392—93. 400—02.) Gro.

A. W. Allen, *Trocknen durch indirektes Erhitzen konserviert Ammoniak in Fischmehl*. Schilderung des namentlich in Kalifornien angewandten Verf. zur Herst. von Fischmehl aus den Abfällen, die bei der Fabrikation der Sardinenkonserven übrig bleiben. Die Abfälle gelangen aus dem Dampfkochapp. in eine Presse, in der sie vom Öl befreit werden, worauf man sie trocknet, entweder unter der direkten Wrkg. der Flammengase, oder zweckmäßiger in einem Strom h. Luft. Das in letzterem Fall entstehende Mehl ist weiß u. ohne Geruch. Auch ist der N-Gehalt im letzteren Fall größer. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 568—69.) BÖTTGER.

B. Bleyer und St. Diez, *Beiträge zur Kenntnis der Eiweißstoffe der Kuhmilchmolke*. I. Mitt. (Vgl. BLEYER u. KALLMANN, Biochem. Ztschr. 155. 54; C. 1925. I. 2596.) Besprochen werden die Beziehungen zwischen Säuregrad, [H] u. Molkenproteinfüllung u. der Bewegung u. Verteilung der N-Bestandteile der Molke bei der Hitzeoagulation, das Altern der Milcheiweißstoffe, Reindarst., chem. Zus., Hydrolyse der Molkeneiweißstoffe, der isoelekt. Punkt der Molkeneiweißstoffe, ihre biol. Wertigkeit, Fütterungsverss. (Milchwirtschaftl. Forschg. 2. 91—107. München, Hochsch. Weihenstephan. Lactanawerke; Ber. ges. Physiol. 31. 21. Ref. PESCHECK.) WOLFF.

B. Pfyl und W. Samter, *Über organisch gebundenen Phosphor im Milchserum*. Weitere Verss. (vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 48. 325; C. 1925. I. 1029) mit Tetraseren, HCl-Serum, Spontan-Serum, Hg-Serum, aus denen mit Sicherheit hervorgeht, daß in Kuhmilch erhebliche Mengen einer oder mehrerer l., mit Ca nicht fällbarer, verhältnismäßig leicht verseifbarer P-Verbb. (Esterphosphorsäuren oder Nucleone?) vorliegen. Beschreibung von Titrationsverff. zur Best. des anorgan. u. organ. P in Kuhmilch u. Serum. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 49. 253—62. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) GROSZFELD.

Roeder und Radoi, *Die Acidität der Kuhmilch, ihre Bestimmung mit Calciumhydroxyd und ihre Beziehungen zur Milchtrockenmasse*. Best. des Säuregrades der Milch durch Titration mit Kalkwasser (nach HERZ) ist falsch, „weil a) die natürlichen Kalkvorkommen mit natürlichem W. kein Kalkwasser mit konstantem Titer geben; b) auch bei Verwendung eines titerkonstanten Kalkwassers die Titrationsergebnisse mit Ca(OH)₂ infolge ihrer größeren Abhängigkeit von den vorhandenen Milchkalksalzen von den Natronlaugegraden verschieden stark abweichen.“ (Milchwirtschaftl. Forschung 2. 139—162. 1925. Weiler [Allgäu], Lehr- u. Versuchsanstalt; Ber. ges. Physiol. 31. 21. Ref. PESCHECK.) OPPENHEIMER.

H. Droop Richmond, *Das Fett der Ziegenbutter*. Weitere Auseinandersetzung mit KNOWLES u. URQUIHART (S. 868). (Analyst. 50. 285—86.) RÜHE.

A. Wolff, *Krebsstellen am Tilsiterkäse*. Die krebsartigen Stellen waren durch das Zusammenwirken verschiedener Mikroben, Haupterreger B. vulgare, entstanden. Zur Bekämpfung des Fehlers ist die Oberfläche des Käses möglichst glatt zu halten, damit sich in kleinen Vertiefungen keine eiweißlösenden Organismen ansetzen können. Bereits infizierte Käse sind auszukratzen u. mit einem heißen Löffel an den betroffenen Stellen abzubrennen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 54. 97—98. Kiel.) GROSZFELD.

J. Tillmans, *Über die Bestimmung der Aschenalkalität in Lebensmitteln*. Erwidern auf die Ausführungen von PFYL u. SAMTER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 43. 313; C. 1922. IV. 766 vgl. auch Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 48. 325; C. 1925. I. 1029), Hinweis auf eigene Verss. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 41. 1; C. 1921. II. 968). Die Herst. der Asche mit Alkali-

zusatz empfiehlt sich nicht, weil dadurch die Fehlerquellen erhöht werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 49. 263—70. Frankfurt a. M., Univ.) GROSZFELD.

K. K. Järvinen, *Zur Bestimmung des Schwefeldioxyds in Nahrungsmitteln*. Bei der Dest. des SO₂ empfiehlt es sich, das CO₂ im Destillationsgefäß selbst aus Marmor + HCl zu entwickeln, Vereinfachung des App.; die Dest. gelingt auch bei Ggw. von H₂ (aus Zn + HCl) statt von CO₂, aber unter starkem Schäumen. Bei Dest. mit W. ohne CO₂ werden meist zu niedrige Werte erhalten (Oxydation). Das Sieden bei Ggw. von HCl treibt die SO₂ besser über als von H₃PO₄. Die Diffusion der SO₂ aus den Früchten dauert häufig sehr lange. Die Titrimethode nach SCHUMACHER u. FEDER (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 10. 649) mit KJO₃ liefert zu hohe Werte. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 49. 283 bis 286. Helsingfors, Städt. Lab. f. hygien. Unterss.) GROSZFELD.

A. W. Meyer, *Umrechnungstabellen zur Berechnung der Absorptionswirkung von Mehl auf eine 13,5%ige Feuchtigkeitsgrundlage*. Man stellte mit lufttrocknen Mehlen bekannten Feuchtigkeitsgehaltes Backverss. an, bestimmte den Feuchtigkeitsgehalt des Backwerkes u. rechnete den so gefundenen Wert auf 13,5% Feuchtigkeit des verwendeten Melies nach einer Formel, die gegeben wird, um. Die so erhaltenen Werte dienen zur Aufstellung von Tabellen, die aus dem Feuchtigkeitsgehalte des ursprünglichen Mehles u. dem Absorptionswerte den auf 13,5% bezogenen Absorptionswert unmittelbar ablesen lassen. (Cereal Chemistry 2. 42—45. Chicago [Ill.]) RÜHLE.

M. J. Blish und **R. M. Sandstedt**, *Glutenin*. — *Ein einfaches Verfahren für seine Herstellung und unmittelbare quantitative Bestimmung*. (Vgl. S. 866.) Nach OSBORNE besteht Gluten, das etwa 90% der Proteine des Weizens ausmacht, aus 2 Proteinen, *Glutenin* u. *Gliadin*; wenn eines oder das andere der beiden Proteine dem Mehle fehlt, ist auch dessen Backfähigkeit aufgehoben. Nach SHARP u. GORTNER (Minnesota Agr. Exp. Stat. 1923. Techn. Bull. 19.) unterscheiden sich Glutene verschiedener Mehle hinsichtlich ihrer kolloidalen Eigenschaften, insbesondere ihrer Wasseraufnahmefähigkeit, u. es werden diese Unterschiede allein durch das Glutenin bedingt. Die bisherigen Verf. zur Best. des Glutenins sind nur indirekt u. unter großem Zeitaufwand durchführbar. Nach mancherlei Vorarbeiten schlagen Vf. folgendes direkte Verf. vor: Man mischt sorgfältig 8 g Mehl in einer 200 ccm-Flasche mit 50 g W. u. gibt unter heftigem Schütteln. 5 ccm n-NaOH zu, das man eine Stde. lang in Zwischenräumen von 10 Minuten wiederholt. Dann gibt man 200 ccm reinen acetonefreien Methylalkohol (96—99%ig.) in Anteilen von je etwa 50 ccm unter Schütteln zu u. dann noch 5 ccm zum Ausgleich des Mehlvol. Die Stärke setzt sich schnell ab; die überstehende, ziemlich klare Fl. enthält sämtliche Proteine des Mehles; sie ist etwa 70%ig. in Beziehung auf ihren Gehalt an Methylalkohol u. weniger als 0,025-n. hinsichtlich des Gehaltes an NaOH. Man dekantiert schnell durch Baumwolle vom Nd. ab u. fällt das Glutenin durch Zugabe unter Schütteln von 0,2-n. HCl (Indicator Bromthymolblau) bis eine helle Olivfärbung, entsprechend p_H etwa 6,4 (6,0—6,8), entstanden ist. Nach einigen Minuten scheidet sich das Glutenin ab; nach 1—2 Stdn. zentrifugiert man, gießt die überstehende klare Fl. ab u. bestimmt den N-Gehalt des Nd. nach KJELDAHL $N \times 5,7 = \text{Glutenin}$. Es ist wesentlich, daß das Zentrifugieren nicht sofort nach dem Ausfällen erfolgt, sondern innerhalb 1—3 Stdn. danach. Die nach diesem Verf. erhaltenen Werte stimmen mit denen des indirekten Verf. von SHARP u. GORTNER (l. c.) sehr gut überein. In 5 Mehlen wurden gefunden Glutenin (%; die Werte des indirekten Verf. in Klammern): 3,82 (3,89), 5,13 (5,00), 3,53 (3,53), 5,58 (5,69), 5,13 (5,11). Wurde anstelle von Methylalkohol A. verwendet, so machte sich beim Neutralisieren mit HCl Geruch nach H₂S bemerkbar. Man kann die methylalkoh. Lsg. auch durch Papier abfiltrieren;

indessen verläuft das Filtrieren sehr langsam u. auch das Auswaschen verursacht große Schwierigkeiten. (Cereal Chemistry 2. 57—67. Nebraska.) RÜHLE.

Th. von Fellenberg, *Die Bestimmung von Benzoesäure in Konfitüre.* (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 49. 165—72. — C. 1925. I. 2738.) GROSZFIELD.

W. Kerp und **G. Bieß**, *Über die Brauchbarkeit der Federschen Zahl zur Beurteilung des Wassergehaltes von Hack- oder Schabefleisch sowie von Fleischbrühwürsten und Fleischkochwürsten.* Auf Veranlassung des Reichsgesundheitsamtes einheitlich durchgeführte Verss. in 12 Städten des Reiches (Analysen in der Quelle) haben zu dem Ergebnis geführt, daß das Federsche Verf. zur Beurteilung eines Wasserzusatzes bei Hackfleisch u. Brühwürsten wohl begründet ist. Doppelbest. von W., Fett (nach GROSZFIELD), Asche u. N lieferten entgegen anderweitigen Behauptungen durchweg gut übereinstimmende Werte. Bei Rindfleisch u. ernährter Tiere lag die Federsche Zahl (FZ.) < 4 , bei Schweinefleisch $< 4,5$ (bei 13 von 18 Proben < 4). Bei anormal ernährten Tieren wurde die FZ. bis zu 5, aber vielfach auch < 4 gefunden. Der Wasserzusatz von orts- u. gewerbeüblichen Fleischbrüh- u. Fleischkochwürsten schwankte zwischen 8,5—41,2%, der Wasserverlust beim Räuchern u. Brühen zwischen 6—14,4%, beim Brühen vereinzelt Gewichtszunahme bis zu 2%. In Vergleichsverss. wurden bei der Best. der Wässerung nach GROSZFIELD aus ($N \times 6,25$) in 51% der Fälle ein etwas höherer, in 46% ein etwas niedrigerer u. in 3% der gleiche Wert wie nach FEDER gefunden; die Best. der ($N \times 6,25$) ist eine gute Kontrolle für die Berechnung des organ. Nichtfettes u. empfiehlt sich bei Massenanalysen, um verdächtige Proben auszuwählen. Der nach FEDER in den Würsten berechnete Wasserzusatz war 3—22% (mittel 10%) niedriger als zugesetzt war; nur in einem Falle wurden in einer Wurst aus minderwertigem Fleisch (FZ. 4,6) 0,5% W. mehr gefunden. Somit ist bei Überschreitung der FZ. von 4 bei Rindfleisch, von 4,5 bei Schweinefleisch die Probe der Wässerung verdächtig; endgültiger Nachweis durch wiederholte Feststellung oder sonstige Beweise. — Anweisungen zur Probenahme u. chem. Unters. in der Quelle. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 49. 217—53. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) GRO.

Hugo Meyer, *Eine neue Methode zum Nachweis von Frauenmilchverfälschungen.* (Zugleich ein Beitrag zur physikalischen Chemie der Frauenmilch.) Die Methode beruht auf einem verschiedenen Verh. von Frauen- u. Tiermilch in ihrem Säurebindungsvermögen sowie der Ausflockbarkeit u. gestattet den Nachweis von 5—10% Tiermilch- oder 20—25% Wasserzusatz. Säurebindungsvermögen in 1 ccm Milch mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl bestimmt. Ausflockung mit steigenden Mengen des gleichen Reagens. (Arch. f. Kinderheilk. 75. 211—25. 1925. Freiburg i. B., Univ. Kinderkl.; Ber. ges. Physiol. 31. 339—40. Ref. GOTTSTEIN.) OPPENHEIMER.

H. Weiß und **B. Beyer**, *Bemerkung zur Methodik der Bestimmung des Milchzuckers.* Neben der Methode von BRUHN wird das Verf. von WEISZ empfohlen. (Milchwirtschaftl. Forsch. 2. 108—12. 1925. St. Gallen, Kantonal. Lab.; Ber. ges. Physiol. 31. 10. Ref. PESCHER.) OPPENHEIMER.

G. van B. Gilmour, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Butterfett.* (Vgl. VAN GILMOUR, Analyst 50. 119; C. 1925. I. 2478.) Man verseift 5 g Fett mit 7,5 g Glycerin u. 2 ccm KOH (1:1), gibt nach einigem Abkühlen 20 ccm W. hinzu, verd. auf 50 ccm, schüttelt gut, führt in eine Flasche von etwa 175 ccm über, gibt bei 15—20° 15 ccm H₂SO₄ (Lösen von 100 g H₂SO₄ [D. 1,825] in W. u. verd. auf 1 l) zu, schüttelt scharf etwa 1 Min. u. filtriert durch ein Faltenfilter. 50 ccm des klaren Filtrates verd. man mit 100 ccm W., gibt 0,1 g Bimssteinpulver zu, dest. in etwa 20 Min. 100 ccm ab u. titriert mit 0,1-n. NaOH. Die Anzahl der gebrauchten ccm gibt die neue Destillationszahl des Fettes. Unter den Bedingungen des Verf. sind aus dem Filtrate sämtliche Fettsäuren, mit Ausnahme der Buttersäure fast

völlig entfernt. Von Margarine nimmt man besser 20 g u. bestimmt die Destillationszahl in 50 ccm der auf 200 ccm verd. Seifenlg. Die Zahlen stellen sich für

Butter	auf im Mittel	16,0	14—18	Spannung
Cocosfett	" " "	0,8	0,7—0,9	"
Palmkernfett	" " "	0,5	0,4—0,6	"
Andere eßbare Fette	" " "	0,15	0,1—0,2	"

An einigen Belegunterss. mit Butter- u. Butterfettgemischen wird die Brauchbarkeit des Verf. gezeigt; es ist am besten zum Nachweise von Butter in Margarine geeignet, worauf Vf. noch näher eingeht. (Analyst 50. 272—79.) RÜHLE.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

G. Knigge, *Die Ranzigkeit der Fette, Ursachen, Prüfung und Verhütung*. Kurzer Bericht über die wichtigste einschlägige Literatur. Ganz zu verhindern ist Ranzigkeit nicht. Größte Sauberkeit bei der Verarbeitung gut raffinierter Öle verbürgt eine immerhin genügend lange Haltbarkeit. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 22. 447—48. Berlin-Lichterfelde.) HELLER

E. T. Webb, *Neuzeitliche Seifenfabrikation. Praktische Methoden in der Industrie*. Tabellar. Übersicht der seifensieder. Eigenschaften der gebräuchlichen Fette u. Öle. Beschreibung der Reinigung u. Bleichung von Abfallfetten u. von Palmöl. Für dieses ist die beste Bleichtemp. 200° F. Vorwärmung der Luft auf diese Temp. wird empfohlen. Trotz heller Farbe soll die Güte des gebleichten Palmöles durch eine Probeverseifung festgestellt werden. (Chem. Trade Journ. 77. 59 bis 60.) HELLER.

Julius Barth, *Gewinnung der Fettreste aus den Transportfässern*. Beim Auskratzen verbleiben beträchtliche Fettmengen in den Fässern. Beim Ausdämpfen wird das Fett minderwertig infolge Beförderung der Ranzidität. Für den Großbetrieb empfiehlt Vf. Anwärmen der Fässer in möglichst engem Raum, der durch einen Ventilator mit Heißluft erwärmt wird. Man kann auch die entleerten Fässer mittels geeigneter Vorrichtungen mit Heißluft ausblasen. Die Kosten sind niedriger, der Betrieb sauberer als das Verf. mit Heißdampf. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 358—60. Berlin-Weißensee.) HELLER.

Frederick Greenbaum, *Chaulmugra-Öl und seine Verseifung*. Kurzer Bericht über auf Veranlassung von A. J. GELARIE unternommene Verss., möglichst hoch konz. Lsgg. der Na-Seife des Chaulmugraöles herzustellen. Das Öl läßt sich leicht mit 50%ig. wss. NaOH in der Kälte verseifen. Aus so hergestellter Seife lassen sich jedoch nur 10%ige Lsgg. in W. bereiten. Mit 10%ig. alkoh. NaOH trat beim Schütteln sofort Verseifung ein. Die hellgelbe alkoh. Seife läßt sich mit W. leicht in 40%ige Lsg. bringen. Dampft man bei 40—50° den A. im Vakuum ab, u. ersetzt die abdest. Menge A. durch W., so bleibt die Lsg. auch in der Kälte fl. In Verb. mit andern Stoffen stellt sie ein Mittel gegen Tuberkulose dar. (Österr. Chem.-Ztg. 28. 109—10. Philadelphia.) HELLER.

E. O. Rasser, *Holzöl (Tungöl, Woodoil-Chinaöl etc.)*. Eigenschaften u. Verwendungszwecke von Holzöl u. von Perillaöl. (Kunststoffe 15. 111—12.) HELLER.

Otto Eckart, *Die Gewinnung und Raffination des Sulfuröls*. Die Güte der Sulfuröle hängt sehr von der Behandlung der Trester ab, von denen die besten sofort extrahiert werden sollten. Öle mit bis zu 26% freier Fettsäure eignen sich noch zur Raffination. Diese geschieht mit NaOH von 15—18° Bé bei 50—60°. Bleichung durch aktive Erde; bei schon rotbraunen Ölen Zusatz von Entfärbungskohle vorteilhaft. Demargarinierung erreichen manche Fabriken dadurch, daß das Sulfuröl mit Olivenöl zweiter oder dritter Pressung verschnitten wird. Die Bleichung sehr saurer Öle geschieht mit konz. H₂SO₄ u. Bleicherde. Mit konz. H₂O₂ wurden schlechte Erfahrungen gemacht. (Der Ölmarkt 7. Nr. 29. 1—4; Nr. 30. 1—2.) HELL.

William Partridge, *Die Zunahme der freien Säure in Castoröl*. Nach dem Brit. Arzneibuche von 1914 soll *Castoröl* eine SZ. von nicht mehr als 4 besitzen. Diese Grenze wird nicht selten überschritten infolge Zunahme der SZ. nach längerem Lagern. Bei Verss., bei denen 13 Proben des Öls 4—24 Monate bei zerstreutem Tageslichte u. Zimmertemp. lagerten, nahm die SZ., auf 1 Jahr bezogen, um 0,3 bis 3,2 zu; die Proben wurden in ein Drittel bis zur Hälfte gefüllt, mit Korkstopfen verschlossenen Flaschen aufbewahrt. (Analyst 50. 284.) RÜHLE.

A. Eibner und **E. Münzing**, *Zur Kenntnis der Ölfilme oder Oxynen*. I. *Über Oxyglyceride enthaltende natürliche fette Öle; erste quantitative Analyse eines Ricinusöles*. Die Theorie des Trocknens fetter Öle muß auf der Kolloidlehre fußen. Die Autoxydationstheorie hat versagt. Vf. begründen diesen Standpunkt zunächst durch theoret. Erwägungen, vor allem durch den Hinweis darauf, daß Oxysäuren in Oxynen nicht nachweisbar sind. (Vgl. BAUER und KUTSCHER S. 158.) Einen indirekten Nachweis hierfür liefert die Unters. des unzweifelhaft Monoxyglyceride enthaltenden *Ricinusöles*. Eingehende Beschreibung der quantitativen Analyse. Ergebnis: Hauptbestandteil *Ricinolsäure*, etwa 80%, *Ölsäure* bei ca. 9%, *Linolsäure* ca. 3%, *Dioxystearinsäure* ca. 3%, *Glycerinrest* u. *Unverseifbares* 5%. Neben dem chinesischen Holzöl ist also *Ricinusöl* das zweite Beispiel eines natürlichen, überwiegend aus einsäurigen Glyceriden zusammengesetzten fetten Öles. Die beim Stehen bei gewöhnlicher Temp. sich abscheidenden 3—4% fester Glyceride, die KRAFFT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 2730) als *Tristearin* + *Triricinolein* ansah, sind einheitliches *Diricinoleo-stearin*, aus verd. alkoh. Lsg. in feinen kurzen Nadeln vom F. 36,5—37° krystallisierend, ll. in Bzl. u. Ä., wl. A., 1. PÄ. D.³⁵ = 1,4715. Doppelter F. wurde nicht festgestellt. — Die Elaidinrk. verlief schwieriger als bei Oleinen. Hauptprod. *Triricinelaiddin*, F. 64—65°, rein weißes krystallines Pulver, wl. k. A., ll. in h. PAe. Daneben entsteht *Dielaiddo-ricinelaiddin*, C₃H₂(C₁₈H₃₃O₂)₂·(C₁₈H₃₃O₃), F. 54,5°, ll. in PAe. — Die von KRAFFT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2736) als Isomeres der *Ricinolsäure* betrachtete *Ricinsäure* erwies sich in Verss. der Vf. als das trimere Polymerisationsprod. (C₁₈H₃₃O₃)₃. Mol.-Gew. in Bzl. 876,5, Esterzahl 0, SZ. 188,55, Jodzahl 23,8, Acetyl-VZ. 238,7. Es sind also gegenüber *Ricinolsäure* zwei Doppelbindungen u. zwei OH-gruppen weniger vorhanden, die drei Carboxylgruppen erhalten geblieben, was nach der Formel von Goldsobel für *Ricinolsäure* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 3121) plausibel erscheint. *Ricinsäure* krystallisiert in glänzenden Blättchen, F. 81—82°.

Vf. untersuchten ferner das sogenannte *Florizin*. Da seine Jodzahl höher als die des als Ausgangsmaterial dienenden Öles ist, so ist es nicht als Standöl aufzufassen, sondern als ein Gemenge von Kondensationsprodd. Nach dem Verf. von WEGER ermittelte Trockenkurven zeigen, daß *Florizin* wohl Trockeneigenschaften hat, jedoch kommen sie denen n. trocknender natürlicher Öle keinesfalls gleich. Damit bereitete Firnisse trockneten nicht völlig durch. Verschnitt von Leinöl mit *Florizin* vermindert die Trockenfähigkeit jenes. *Florizin*filme sintern bei 125 bis 130°, F. 140—145°, bei 160—165° Zers. Das Gesamtverh. ähnelt dem der Mohnölfilme. — Da das Mol.-Gew. eines 15 Jahre alten *Ricinusöles* dasselbe war wie das eines jungen Öles, so ist die sehr hohe Viscosität des *Ricinusöles* keine Folge extramolekularer Polymerisationen. Auch kann *Ricinusöl* nicht als Vorstufe eines *Linoxyns* betrachtet werden. Das ergibt sich auch aus der von Vf. nachgewiesenen Unmöglichkeit, *Ricinusöl* zum Durchtrocknen zu bringen, es sei denn, daß stark katalysierende Trockner zugesetzt wurden. — Zusammenfassend betonen Vf. abermals den grundsätzlichen Unterschied zwischen Oxynen u. wahren Oxyglyceriden. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 32. 153—162. 166—176. München, Techn. Hochschule.) HELLER.

Achleitner, *Kolloidal wirkende Zusätze zu Fettseifen*. Als solche werden

insbesondere tier. Eiweißstoffe u. Al- sowie Mg-Verbb. verwendet. Näher behandelt ist die Seifenherstellung nach A. P. 1523074; C. 1925. I. 2197. Es ist zweifelhaft, ob die Zersetzungsprodd. des Leims die Qualität der Seife erhöhen. Sicher ist, daß sich leimhaltige Seifen nicht leicht verziehen bzgl. eintrocknen. Bei der Beurteilung ist die Schaumkraft, nicht nur der herabgesetzte Fettgehalt zu berücksichtigen. Großfabrikation wohl nur in Verb. mit Leimgewinnungsanlage lohnend. (Seifensieder-Ztg. 52. 599—600.) HELLER.

L. Müller, *Verbilligte Riegelseifen*. Zwei Siedevorschriften, die sich der Streckung mit Wasserglas bedienen. (Seifensieder-Ztg. 52. 615—16.) HELLER.

W. Herz und A. Wegner, *Über Dichten und innere Reibungen wäßriger Glycerinlösungen*. In Ergänzung der früheren Unters. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 53; C. 1925. I. 1467) werden nun die DD. wss. Glycerinlsgg. von 85 bis 97,30 Gewichtsproz. im Bereiche von 10—90° tabellar. mitgeteilt. Die innere Reibung wurde mit einem Viscosimeter nach OSTWALD in geeigneten Abmessungen bestimmt. Tabelle der inneren Reibungswerte von 10—92⁹/₁₀ig. Lsgg. bei 10—80°. Die Werte fallen mit steigender Temp., besonders stark bei Gemischen von mehr als 70%. Eine zweite Tabelle gibt die absol. Werte für die gleichen Bedingungen wieder. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 401—2. Breslau, Univ.) HELLER.

J. Kellner, *Pharmakopöeglycerin*. Die verschiedenenartigen Anforderungen der Pharmakopöen an die Qualität medicin. verwendbaren Glycerins bedürfen dringend der Vereinheitlichung. Am zweckmäßigsten ist Forderung einer D.¹⁵ von 1,260. Aschenfreiheit ist unmöglich u. überflüssig. Als Aschengrenze sollte 0,001—0,003% Asche gefordert werden. Für As u. Fe sind besondere Grenzen festzulegen. Wichtig wäre Festsetzung eines maximalen Verseifungswertes. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 373—74. Aufig a. E., SCHICHT & Co.) HELLER.

Theodor Canzler, *Sapin, das neue Überfettungsmittel für Seifen*. Auf Grund seiner im Einzelnen mitgeteilten Analysen nimmt Vf. an, daß Sapin aus 20% Japanwachs u. 80% eines hochsiedenden, fl. Prod. der Braunkohlendest. besteht. Die überfettende Wrkg. steht der des Lanolins anscheinend nicht nach. Ein für das Parfüm schädlicher Einfluß wurde bisher nicht festgestellt. (Apoth.-Ztg. 40. 766 bis 767. Waldheim, Sachsen.) HELLER.

Th. Madsen, *Einige wäschereitechnische Untersuchungen mit spezieller Berücksichtigung der Perboratwäsche*. Die Abnützung des Waschgutes wird gemessen durch Festigkeitsproben. Die mechan. Abnützung ist von ganz untergeordneter Bedeutung gegenüber der chem. Einw. der Waschmittel, von denen Perborat sich als außerordentlich schädlich erweist. (Chem.-Ztg. 49. 633—35. Kopenhagen, Technolog. Inst.) REINER.

J. Großfeld, *Eine weitere Verbesserung der Fettbestimmung mit Trichloräthylen als Lösungsmittel*. Beschreibung eines App. zur Vermeidung von Verdunstungsverlusten, Hersteller: FRANZ HUGERSHOFF in Leipzig, Arbeitsweise: Die Substanz wird im Rundkölbchen mit Trichloräthylen behandelt, nach Erkalten der Stopfen durch ein mit 2 Hähnen versehenes Kugelrohr ersetzt, äußerer Hahn geschlossen u. das Ganze umgekehrt, worauf die Fettslg. in das Kugelrohr fließt. Schließung des anderen Hahnes, Abnahme des Kölbchens. Hierauf wird eine geschlossene nur durch Capillare mit der Außenluft verbundene Filtrivorr. angeschlossen u. direkt in ein Pyknometer filtriert. — Abb. der Vorr. sowie verbesserte Arbeitsvorschriften zur Fettbest. in Fleisch, Käse, Butter, Margarine, Seife usw. damit in der Quelle. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 49. 286—89. Recklinghausen.) GROSZF.

L. W. Winkler, *Schnellverfahren zur Bestimmung der Jodbromzahl der Fette*. (Vgl. Pharm. Zentralhalle 66. 17; C. 1925. I. 1660.) Das Fett wird in 2—3 cem von reinem CCl₄ gel., dazu 0,1 g fein zerriebenes HgCl₂ + 0,1 g Na-Acetat ge-

streut u. mit Br₂-Essigsäure (3 ccm Br₂ in 1000 Eg.) anfangs k., später sd. titriert, bis die citronengelbe Färbung in 2—3 Min. nicht mehr verblaßt. Trübungen werden durch Zusatz von 2—3 Tropfen W. beseitigt. Schwierigkeiten bei dunklen Fetten, sonst gute Übereinstimmung mit dem früheren Verf. — Beschreibung u. Abb. einer bequemen u. sparsamen *Nachfüllbürette*, Hersteller F. WEICHNER, Budapest VIII, Esterházy-Str. 9. — Der Titer der Br₂-Essigsäure wird vorteilhaft gegen ein Fett von bekannter Jodzahl, am besten gegen Ricinusöl (JZ. 84,3), eingestellt. (Ztschr. f. Unters. Nahrge.- u. Genußmittel 49. 277—80. Budapest.) GROSZFELD.

H. Droop Richmond, A. D. Powell und H. A. Caulkin, *Die abgeänderte Belliersche Probe für Erdnußöl*. Der Ausfall dieser Probe schwankt mit der Temp., bei der sie ausgeführt wird; RICHMOND u. POWELL benutzen dazu 14°. Man kann sich auf die Probe nicht sicher verlassen, wenn man nicht die Fettsäuren abscheidet u. F. nach wiederholter Krystallisation nimmt. Nach CAULKIN sollte man sich zum Beweise der Ggw. von Erdnußöl in Olivenöl nicht nur auf die Belliersche Probe u. deren Abänderungen verlassen, sondern dabei die Renardsche Probe hinzuziehen (vgl. SHELLEY, S. 992). (Analyst 50. 285.) RÜHLE.

J. Großfeld, *Die Bestimmung des Gesamtfettes und der Gesamtfettsäuren in technischen Seifen*. Die Brauchbarkeit des vom Vf. ausgearbeiteten Verf. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 485; C. 1925. I. 181) wird an 8 Proben im Handel befindlicher Seifen dargetan. Allgemein kann der sich verflüchtigende Anteil Fettsäure als *Caprylsäure* angesehen werden, mit Ausnahme der Seifen aus Butterfett; doch sind diese ohne prakt. Bedeutung. Die Methode erlaubt die rechnerische Ermittlung des mittleren Mol.-Gew. der in Seifen vorhandenen Fettsäuren. Es ist nämlich die Neutralisationszahl der nichtverflüchtigten Fettsäuren $N_1 = q/a \times 11,22$, diejenige der Gesamtfettsäuren $N = p/a \times 11,22$. (a = Trockenrückstand von 25 ccm Fettlsg. in g, q = Laugenverbrauch desselben in ccm 1/5 n. Lauge, p = Gesamttitrationswert, A = Gesamtfettsäuren in 25 ccm). Hieraus ist das mittlere Mol.-Gew. zu berechnen nach $M = 56110/N$. Da die Neutralisationszahlen der gebräuchlichen Fettsäuren bekannt sind, so läßt sich mittels einer vom Vf. mitgeteilten Tabelle der wahrscheinliche Gehalt einer Seife an Kokos- bezgl. Palmkernfettsäure errechnen. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 385—87.) HELLER.

C. Bergell, *Über die Schmierseifenabrichtung und ihre analytische Kontrolle*. Die Abrichtung nach der Blume ist unzuverlässig, da diese auch durch einen größeren Zusatz von KCl oder K₂CO₃ erreicht werden kann. Lediglich auf fehlerhafter Laugenabrichtung beruht das „Langwerden“. Zur Best. des freien Alkalis bedient sich Vf. folgender Methode: 20 g der zu prüfenden Schmierseife in 30 ccm destilliertem W. lösen. Unter langsamer Zugabe von 50 ccm reiner konz. NaCl-Lsg. aufkochen. Unterlauge nach Erkalten durch Glaswolle in 200 ccm-Maßkolben filtrieren. Kern mit gleicher Menge Salzlsg. nochmals ebenso behandeln. Filtrate zur Marke auffüllen. In 100 ccm das Gesamtalkali titrieren (Methylorange). Den Rest in Siedehitze mit 20 ccm 10%ig. BaCl₂-Lsg. fällen, nach Erkalten gegen Phenolphthalein titrieren. Der so ermittelte Gehalt an freiem Alkali, vom Gesamtalkali abgezogen, ergibt den Carbonatgehalt. — Betreffs der Titration gegen Phenolphthalein bemerkt Vf., daß das Verschwinden des Rottones weniger auf Einw. der Luft-CO₂ beruht als vielmehr ein auf intramolekularer Umlagerung beruhendes Zeitphänomen ist. (Seifensieder-Ztg. 45. 357—58. Labor. Dr. C. STIEPEL.) HELLER.