

Chemisches Zentralblatt.

1923 Band III.

Nr. 2.
(Wiss. Tell.)

11. Juli.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Bömer, *Alfred Scholl* †. 11/7. 1874—12/2. 1922. Nachruf. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 44. 289—90. 1922.) RÜHLE.

A. Haller, *Biographische Notiz über Emilio Noelting*. Kurze Lebensbeschreibung u. Würdigung der wissenschaftlichen u. industriellen Verdienste des am 8/6. 1851 geborenen u. 6/8. 1922 verstorbenen Direktors der Chemieschule in Mülhausen (Els.). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1—5. Paris.) LINDENBAUM.

Thos. W. Stewart, *Der verstorbene Dr. Lunge*. Nachruf. Würdigung seiner chem.-techn. Tätigkeit in der engl. Alkaliindustrie u. seiner wissenschaftl. u. literar. Tätigkeit in Zürich an Hand persönlicher Erinnerungen des Vfs. u. von Briefen LUNGE. (Chemistry and Ind. 42. 78—79) RÜHLE.

M. Born und W. Heisenberg, *Über Phasenbeziehungen bei den Bohrschen Modellen von Atomen und Molekeln*. Im Anschluß an die Untersuchung von BORN (Naturwissenschaften 10. 677; C. 1923. I. 269) wurde gefunden, daß auch schon zwischen den Bewegungen der Elektronen ein u. desselben Atoms bestimmte Phasenbeziehungen auftreten müssen. Vff. sprechen auf Grund ihrer Rechnungen die Vermutung aus, daß bei jedem Atom im Normalzustand das ganze System der Elektronenbahnen exakt in Phase (d. h. rein period.) ist. — Schließlich werden einige prinzipielle Schwierigkeiten der Quantentheorie, die bei der Frage nach der Entstehung der Quantenzustände aus den unverbundenen Teilchen auftreten, besprochen. (Ztschr. f. Physik 14. 44—55. Göttingen.) WOLF.

F. H. Loring, *Valenz und Strahlung*. Vf. meint nach einigen speziellen Ausführungen, daß — wie der Widerspruch zwischen NEWTONSchen Rechnungen u. beobachteter Bewegung der Körper im Falle des Planeten Merkur durch die EINSTEINSche Theorie aufgeklärt wurde — so sich auch wohl die Unstimmigkeiten zwischen der Oktett- u. der BOHRschen Atomtheorie beheben ließen (vgl. FAJANS, S. 2) u. die allgemeine Tendenz einem RUTHERFORD-BOHR-LEWIS-LANGMUIR-Atom zustrebe. (Chem. News 126. 273—74.) BEHRLE.

James Robert Pound, *Grenzflächenspannung*. REYNOLDS (Journ. Chem. Soc. London 119. 460; C. 1921. III. 255) hat gefunden, daß die Grenzflächenspannung zwischen zwei Fll. A u. B gleich ist der Differenz der Oberflächenspannung von A gesätt. mit B u. von B gesätt. mit A. Vf., der bei seinen Unters. denselben App. benutzte wie REYNOLDS, konnte dessen Angaben bestätigen. Seine Ergebnisse sind: die Grenzflächenspannung zwischen reinen Fll. u. W. ist bei bestimmter Temp. konstant; sie ist um so kleiner, je größer die gegenseitige Löslichkeit der Fll. in einander ist. Die Spannung von Handelsölen u. Fll. gegen W. nimmt gewöhnlich mit der Zeit ab; in diesem Falle sind die Grenzflächenspannungen kleiner als die Differenz der Oberflächenspannungen der gesätt. Fll. Verminderung der Grenzflächenspannung tritt mit der Zeit auch ein, wenn zwischen den beiden Fll. Rk. stattfindet (z. B. Hydrolyse). Ölgemische geben gegen W. verschiedene Grenzflächenspannungen infolge ihrer verschiedenen Konz. an der Grenzfläche. — Es wurde bei 30° die Grenzflächenspannung bestimmt von W. mit folgenden Fll.: *Bz.*, *Ä.*, *CHCl₃*, *CCl₄*, *CS₂*, *Toluol*, *Anilin*, *Nitrobenzol*, *Terpentin*, *Paraldehyd*,

Amylalkohol, Äthyl- u. Amylacetat u. Kresol (bei ersteren 3 auch bei 10°), u. von W. mit einer Reihe von Ölen wie *Petroleum* (Kp. unter 150°), *Kerosin, Paraffinöl Eucalyptusöl* (*Cineol u. Phellandren*), *Ölsäure, Kastor-, Oliven-, Leinsaatöl* u. einige andere. (Journ. Chem. Soc. London 123. 578—99. Ballarat [Victoria].) HABERLAND.

Hermann Weyl, *Die Beeinflussung der Adsorptionsvorgänge durch Gegenwart von Kolloiden im Solzustand*. Aus rein w. Lsgg. werden Salvarsan, saure u. bas. Farbstoffe beim Durchlaufen durch Filtrierpapier in viel stärkerem Maß durch Adsorption festgehalten, als wenn man der Lsg. etwas Gelatine zugesetzt hatte. Das erklärt sich dadurch, daß die Teilchen des Gelatinesols auch adsorbierend wirken, u. daß sich die Stoffe im Verhältnis ihrer Adsorbierbarkeit zwischen Gelatine u. Papier verteilen. — Wird eine adsorbierbare Substanz wie Salvarsan in die Blutbahn gebracht, so verankert sich ein Teil sofort an der Oberfläche der Blutbestandteile u. wird deshalb viel langsamer an die Gewebe abgegeben, als wenn in den Blutgefäßen eine rein w. Lsg. zirkulierte. (Kolloid-Ztschr. 32. 311—13. Frankfurt a. M.) LIESEGANG.

A. Eibner, *Kolloidlehre und Malerei*. (Vgl. Chem.-Ztg. 46. 721. 745; C. 1922. III. 1278.) Hinweis auf die kolloidchem. Probleme bei den Kalkfarben u. anderen Trägerfarbstoffen, bei der Beziehung zwischen Dispersitätsgrad u. Deckkraft, u. bei den Bindemitteln. (Kolloid-Ztschr. 32. 343—49. München.) LIESEGANG.

I. Traube und M. Shikata, *Diffusion von Farbstoffen in Gele*. (Vgl. TRAUBE u. KLEIN, Biochem. Ztschr. 130. 477; C. 1922. IV. 734.) Die mittlere Weglänge eines Farbstoffteilchens in Gelen von verschiedener Gelatinekonz. ist proportional der mittleren Entfernung zweier Gelatineteilchen. Dieser Satz gilt nicht für Agar u. Seifengele. (Kolloid-Ztschr. 32. 313—16. Charlottenburg.) LIESEGANG.

I. Traube und M. Shikata, *Beziehungen zwischen Adsorption und Dispersität von Farbstoffen*. (Vgl. vorst. Ref.) Saure Farbstoffe werden von bas. Adsorbentien wie CaCO_3 , MgCO_3 u. deren Gemischen im allgemeinen um so stärker adsorbiert, je geringer der Dispersitätsgrad des Farbstoffs ist. Bei bas. Farbstoffen gilt diese Regel nicht. (Kolloid-Ztschr. 32. 316—18.) LIESEGANG.

Raphael Ed. Liesegang, *Beispiele von Diffusionen mit chemischem Umsatz*. (Vgl. LIESEGANG u. WATANABE, Kolloid-Ztschr. 32. 177; C. 1923. I. 1565.) Dabei besteht meist eine scharfe Diffusionsgrenze, während sie bei Fehlen von chem. Umsatz meist diffus verläuft. Dieses zeigt sich nicht allein bei Verwendung von Gallerten, sondern auch bei Fil., was an einer Reihe von Beispielen erläutert wird. Die Nichtbeachtung der Diffusion kann den Analytiker zu falschen Schlüssen veranlassen. So kann die Azidosetheorie der Osteomalakie richtig sein, obgleich sich das Verhältnis des Calciumphosphats zum Carbonat im osteomalakischen Knochen nicht zugunsten des ersteren verschiebt. Denn hier sind die Kalksalze in ein gallertiges Mittel eingebettet, welches bewirkt, daß bis zur Diffusionsgrenze alles Ca-Salz gel. ist, während es unmittelbar dahinter unverändert ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 229. Frankfurt a. M.) LIESEGANG.

Manjiro Watanabe, *Diffusionsgeschwindigkeit in Gallerten bei gleichzeitigem chemischem Umsatz*. (Vgl. LIESEGANG u. WATANABE, Kolloid-Ztschr. 32. 177; C. 1923. I. 1565.) Es gilt dabei nicht das Gesetz von FICK, weil die eindiffundierenden Stoffe infolge der Umsetzung ständig verbraucht werden. Außerdem war bei den vorliegenden Reagensglasverss. das Material nicht unbegrenzt, wie es bei FICK erfordert wird. (Kolloid-Ztschr. 32. 320—28. Sendai.) LIESEGANG.

H. Freundlich und H. Buchler, *Über die Koagulation ungeladener Sol*. (Vgl. FREUNDLICH u. LOENING, Kolloidchem. Beihefte 16. 1; C. 1923. I. 24.) Die unregelmäßigen Reihen kommen zustande, indem eine kleine Menge von + Ionen das — Sol elektr. neutral macht. Dadurch Ausfällung. Eine größere Menge ladet um zu einem + Sol, das beständig ist. Bei noch größerer Elektrolytkonz. tritt

Flockung durch ein anderes Ion ein, das bei der Umladung nicht beteiligt war. Theoret. war zu erwarten, daß sich das umgeladene Sol bei diesem letzteren Vorgang so verhalte wie ein solches, das von vornherein + war. Das bestätigen die vorliegenden Verss. mit den Solen von Au, Ag u. As_2S_3 . Wie bei den ursprünglich + Solen zeigt sich die Abhängigkeit von der Natur des Anions, namentlich von seiner Adsorbierbarkeit u. Wertigkeit. — Bei der Umladung des As_2S_3 -Sols durch das Chlorhydrat des Chinins u. seiner Abkömmlinge machte sich die starke Capillaraktivität des Vuzins bemerkbar. Um eine Umladung des Sols zu ermöglichen, ist es notwendig, daß die Koagulationsgeschwindigkeit nicht zu groß ist. Sonst flockt das Sol beim Überschreiten des isoelekt. Punktes aus. (Kolloid-Ztschr. 32. 305—11. Dahlem.)

LIESEGANG.

E. F. Burton und I. E. Currie, *Gebrauch der Zentrifuge zur Koagulation von Elektrolyten*. Die Anwendung einer Zentrifuge bei der Koagulation kolloidaler Lsgg. durch Elektrolyte wirkt beschleunigend auf die Ausfällung u. gestattet quantitative Schlüsse auf die Koagulationsfähigkeit der Elektrolyten. Vf. untersucht ein kolloidales Sol von As_2S_3 (mit 0,234 As_2S_3 in 100 ccm), das er durch $\frac{1}{1000}$ -n. $Al_2(SO_4)_3$ -Lsg. fällt; 25 ccm Sol werden 20 Min. lang (bei 2750 Umdrehungen pro Min.) zentrifugiert. Die Tabelle zeigt die Abhängigkeit der Fällung von der Menge des zugesetzten Koagulators. In I ist die Anzahl der Tropfen der $Al_2(SO_4)_3$ -Lsg., die zu 25 ccm der kolloidalen Lsg. hinzugesetzt wurden, angegeben, u. II enthält die entsprechende Anzahl g an gefälltem As_2S_3 :

I:	0	4	12	16	20	25	35	Tropfen
II:	0,0118	„,165	„,276	„,375	„,543	„,579	„,505 g	As_2S_3

Zur Fällung ist demnach eine ganz bestimmte Menge Al notwendig. — Die D_{23} des kolloidalen As_2S_3 = 3,45 entspricht D. der festen Substanz. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 16. III. 109—12. 1922. Univ. Toronto.)

REGLIN.

A. Partzsch, *Zur Theorie der positiven Säule*. Vf. erklärt die Druckabhängigkeit der positiven Säule unter Zugrundelegung der TOWNSENDSchen Theorie der Stoßionisation u. gibt eine Formel, die unter Verwendung der TOWNSENDSchen Konstanten für freie Weglänge u. Ionisierungsspannung die Messungen darstellt. Die Berechnungen beziehen sich auf H_2 u. N_2 . (Ztschr. f. Physik 14. 191—203. Berlin-Karlshorst.)

BYK.

I. E. Lilienfeld, *Einiges Experimentelles zur autoelektronischen Entladung*. Vf. bringt zu der Arbeit von SCHOTTKY (Ztschr. f. Physik 14. 63; C. 1923. I. 1552) einige experimentelle Tatsachen. Die Temperaturänderung an der Kathode bei einer autoelektron. Entladung gegen eine gekühlte Anode mit Cu- oder Ir-Spiegel, welche mittels eines Wo-Pt-Thermoelements gemessen wurde, beträgt nur etwa 1° u. scheint im Sinn der Abkühlung zu erfolgen. Ferner wurden vom Vf. zwei Charakteristiken der Entladung bei 2,0 u. 0,2 mm Elektrodenabstand aufgenommen. Beide Kurven laufen annähernd parallel u. Vf. sieht im Schaubild seiner früheren Folgerungen (Physikal. Ztschr. 23. 506; C. 1923. I. 1529) bestätigt, daß für ein gegebenes Material ein bestimmter endlicher Potentialsprung in einem eine bestimmte Größe nicht übersteigenden Abstand von der Kathode notwendig ist, um die Freimachung der Elektronen einzuleiten. (Ztschr. f. Physik 15. 46—50. Leipzig.)

W. Schottky, *Bemerkungen zu der vorstehenden Notiz von Herrn Lilienfeld*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hält das von LILIEFELD vorgebrachte experimentelle Material zur Deutung des Effekts nicht für ausschlaggebend u. ausreichend. (Ztschr. f. Physik 15. 51. Rostock.)

BECKER.

Ludwig Schiller, *Zur Frage des Subelektrons*. Vf. diskutiert die Arbeit von BÄR (Ann. der Physik 67. 157; C. 1922. III. 807), gegen dessen Folgerungen EHRENHAFT (Naturwissenschaften 10. 980; C. 1923. I. 276) sich wendet, u. führt zusammenfassend aus, daß die neueren Ergebnisse über „Subelektronen“ durchaus

die Möglichkeit offen lassen, die Unterscheidungen lediglich durch Abweichungen von der Kugelgestalt zu erklären, ohne daß man starke Dichteunterschreitungen hinzuziehen muß. Zahlreiche Beobachtungen weisen vielmehr geradezu auf die Abweichung von der Kugelgestalt als Ursache der Unterschreitungen hin. (Ztschr. f. Physik 14. 6—13. Leipzig.)

WOLF.

Raymond T. Birge, *Der Wert von e/m* . Vf. wendet sich gegen den von PASCHEN aus spektroskop. Daten abgeleiteten wahrscheinlichsten Wert von e/m u. hebt hervor, daß die neuesten experimentellen Ergebnisse für H auf einen höheren Wert für $R_{H\alpha}-R_H$ als den von PASCHEN ermittelten hindeuten, woraus ein kleinerer Wert von e/m resultiert. Vf. benutzt 1,773 als wahrscheinlichsten Wert von e/m . (Nature 111. 287—88. California.)

WOLF.

Fritz Weigert, *Zur Begründung des Einsteinschen Äquivalentgesetzes und über seine Bedeutung für photochemische und chemische Vorgänge*. Von den beiden Ableitungen, die EINSTEIN für das photochemische Äquivalentgesetz gegeben hat, wird die thermodynam. erste Ableitung von den idealen auf die realen photochem. Vorgänge übertragen. Dabei ergibt sich eine speziellere Auffassung für die Natur der Veränderung des photochem. Systems, die durch die Absorption des Energiequantums bewirkt wird. In der Ableitung EINSTEINS wird das physikal. unmögliche stabile photochem. Gleichgewicht benutzt. Seine Geschwindigkeitsgleichung gilt lediglich für den eigentlichen photochem. Teilprozeß, u. das Äquivalentgesetz besagt nichts über die Wärmetönung der Gesamtrk. Die Strahlungshypothese chem. Vorgänge, welche alle chem. Rkk. als photochem. betrachtet, ist nicht in Übereinstimmung mit der vollkommen unspezif. Natur des Energiequantums. (Ztschr. f. Physik 14. 333—409. Leipzig.)

BYK.

S. Rosseland, *Zur Quantentheorie des radioaktiven Zerfalls*. Zur Heranziehung der Quantentheorie wird man durch die von verschiedenen Forschern nachgewiesene Existenz von primären, aus dem Kern stammenden, aus Linien bestehenden γ -Strahlungsspektren geführt. Im Sinne der BOHRschen Spektraltheorie kann diese Tatsache so gedeutet werden, daß der Kern fähig ist, in einer Reihe stationärer Zustände zu existieren u. beim Übergang zwischen zwei dieser Zustände eine monochromat. Strahlung zu emittieren. Die für die radioaktiven Vorgänge charakterist. Erscheinung ist aber die Emission von primären α - u. β -Teilchen aus dem Kern mit einer von der Zeit unabhängigen Geschwindigkeit. Es handelt sich also vor allem darum, diese Eigentümlichkeit zwanglos quantentheoret. zu verstehen. Als Vorbild eines Atomkerns betrachtet Vf. ein positiv geladenes Atomsystem, dessen Verh. er allgemein diskutiert. Ein solches System kann unter Umständen auch neben der Wellenstrahlung ein korpuskulares Linienspektrum emittieren. Die Emission dieses letzteren Spektrums wird als Umkehrung der Bindung eines freien Elektrons durch den Kern aufgefaßt. Doch ist Bedingung eines solchen Emissionsprozesses, daß die Energiedifferenz zwischen den beteiligten Atomzuständen größer sein muß als die Ionisierungsarbeit für das am schwächsten gebundene Elektron des Atoms. So ist die Möglichkeit korpuskularer Strahlung bei den Atomzuständen, die mit der Aussendung der gewöhnlichen opt. Linienspektren verbunden sind, prinzipiell auszuschließen. Bei den stationären Zuständen dagegen, die mit der Emission der Röntgenlinien verbunden sind, gibt es eine große Zahl von energet. zulässigen Fällen dieser Art. Wenn hiernach auch zunächst erwartet werden sollte, daß die α - u. β -Teilchen notwendig eine diskrete Geschwindigkeitsverteilung haben müßten, so folgt doch unter Berücksichtigung der beschleunigenden Wrkg. des Kernfeldes die Möglichkeit eines kontinuierlichen Geschwindigkeitsspektrums. Ähnliche Betrachtungen, die vom Korrespondenzprinzip Gebrauch machen, führen dazu, daß die kontinuierliche primäre β -Strahlung auch von einer kontinuierlichen γ -Strahlung begleitet sein kann. Auf Grund des Korrespondenzprinzips kann man auch zu

einer Abschätzung der ausgestrahlten Energie gelangen, die auf einen gewissen Frequenzbereich fällt, wenn man die ausgestrahlte Energie nach der klass. Elektrodynamik berechnet u. nur dafür sorgt, bei der Frequenz abzubrechen, die nach der Frequenzbedingung dem Verlust der ganzen kinet. Energie des Teilchens entspricht. Es wird bei der Berechnung angenommen, daß die α - u. β -Teilchen geradlinig vom Kern wegfliegen. Die Tatsache, daß die radioaktive Zerfallsgeschwindigkeit eine von der Zeit unabhängige Konstante ist, ist als eine direkte Folge des quantentheoret. Verh. des Kernsystems anzusehen. (Ztschr. f. Physik 14. 173—81. Kopenhagen.)

BYK.

E. Császár, *Die experimentelle Prüfung der Planckschen Strahlungsformel auf lichtelektrischem Wege.* Zur Prüfung des Strahlungsgesetzes eignet sich im Ultraviolett als Energiemessung die Photometrie mit lichtelektr. Strömen. Benutzt wurde eine mit A von 0,28 mm Druck gefüllte K -Zelle. Die erforderliche hohe Strahlungstemperatur wurde mittels eines Heräusofens erreicht; zur Gewinnung der monochromat. Strahlung diente ein Monochromator von FUESS mit einem BROCA-PELLINschen Prisma von 90° konstanter Ablenkung. Für die Strahlungskonstante c_2 wurde 14345 erhalten. Das untersuchte Gebiet betraf die Temp. 1292—1513°. (Ztschr. f. Physik 14. 220—25. Budapest.)

BYK.

L. A. Welo, *Zur Feststellung der Asymmetrie und Lage von Elektronen der metallischen Leitfähigkeit.* Es wird untersucht, was mit γ -Strahlen geschieht, beim Durchgang durch ein Metall, das einen Strom in einer zu den Strahlen senkrechten Richtung anfängt zu leiten. Die freien Leitfähigkeitselektronen sind nicht mehr beliebig orientiert, sondern stellen ihre Ebene den Strahlen parallel. Die Absorption, herrührend von der den Elektronen abgegebenen Gesamtenergie, nimmt ab, da keines der Leitfähigkeitselektronen seine Ebene senkrecht zu den Strahlen hat, welche Einstellung die günstigste zur Aufnahme der größtmöglichen Beschleunigung ist. Da die Strahlung im Vergleich zu den Dimensionen des Elektrons eine langwellige ist, ist es wahrscheinlich, daß im Innern des Elektrons Schwingungen entstehen. Für die durch die inneren Schwingungen bewirkte Absorption setzt Vf. voraus, daß die Absorption der durch einen Strom senkrecht zur Strahlenrichtung orientierten Elektronen bezüglich des Schwingungsazimuths selektiv ist. Folglich sind die durchgelassenen Strahlen polarisiert. Es wird die zur experimentellen Prüfung dieser Voraussetzungen gewählte Versuchsanordnung u. -methode beschrieben. Von 33 Vers. zeigen 5 geringen Effekt. Es wird der unter den Versuchsbedingungen beobachtbare Minimaleffekt berechnet. Auf Grund der negativen Resultate muß man annehmen, daß die Zahl der freien Leitfähigkeitselektronen viel zu klein ist, um einen meßbaren Effekt hervorzurufen, selbst wenn die Polarisationswrkg. von jedem Elektron vollständig ist. (Journ. de Physique et le Radium [6.] 4. 71—76.)

WOLF.

A. Bouwers, *Über die Schwärzung der photographischen Platte durch Röntgenstrahlen und ihre Anwendung zur Intensitätsmessung.* Der Zweck der Messungen war die Unters. des Schwärzungsgesetzes in bezug auf die Abhängigkeit von der Belichtungszeit, der Intensität u. der Wellenlänge der Röntgenstrahlen. Im Hinblick auf die kleine Schleierschwärzung u. die verhältnismäßig große Empfindlichkeit wurden GEVAERT-SENSIMA-Platten benutzt, als Entwickler Agfa-Rodinal ohne KBr. Unter einer Pb-Platte von 6 mm Dicke mit einer viereckigen Öffnung von 5 mm konnte eine photograph. Platte in einem verstellbaren Schieber 25 verschiedene Stellen einnehmen. Intensitätsvariationen wurden durch Veränderung des Abstandes Brennfleck-Platte erzielt. Zum Schutz gegen Sekundärstrahlen wurde unter der photograph. Platte eine dünne Al-Platte angebracht. Bei vorwiegend weichen Strahlen wurde der langwelligste Anteil durch Al-Filter absorbiert, um Fehler

durch Luftabsorption zu vermeiden. Die drei verschiedenen Wellenlängen, mit denen gearbeitet wurde, waren die K_{α} -Linien von Pt, Mo, Cu. Die Schwärzung Z kann als Funktion der Belichtungszeit t durch die Formel dargestellt werden: $Z = C \log(t/\tau + 1)$, wobei C u. τ Konstanten sind. Der Exponent p in der SCHWARZSCHILD'Schen Beziehung $Z = f(I \cdot t^p)$ (I = Intensität) ist für Röntgenstrahlen merklich 1. Mit Hilfe der photograph. Intensitätsmessung wird als Anwendung die Abhängigkeit der Intensität der von einer Röhre ausgehenden Röntgenstrahlung von Strom u. Spannung untersucht. (Ztschr. f. Physik 14. 374—82. Eindhoven.) BYK.

O. W. Richardson, *Die verschwindende Lücke im Spektrum*. Vf. betrachtet den zwischen Ultraviolett u. dem Röntgenstrahlengebiet liegenden Teil des Spektrums (16,35—17,38), in dem bislang durch Gittermethoden keine Spektrallinien festgestellt wurden. Falls die Interpretation der nach photoelektr. Methoden ermittelten Linien zutrifft, füllen diese die betrachtete Lücke aus. (Nature 3. 153 bis 155.) WOLF.

B. Whiddington, *Photographie der Linien der Balmerreihe bei hohen Frequenzen*. Während man gewöhnlich nur einige wenige Linien der BALMER-Serie photograph. aufnehmen kann, gelang es dem Vf., ein bis zur zweiten Nebenserie verbreitertes Spektrum aufzunehmen, indem er eine weitgehend evakuierte Entladungsröhre mit Glühkathode verwendet. (Nature 111. 636. Leeds.) BECKER.

A. v. Weinberg, *Verbrennungswärme und Dissoziierungsarbeit* (III.) (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1528; C. 1920. III. 687.). Vf. stellt eine Nachprüfung der in der II. Mitteilung tabellar. gegebenen Berechnungen über die Festigkeit der wichtigsten Bindungen der organ. Chemie in Aussicht, da der grundlegende Betrag der Dissoziierungsarbeit des H_2 -Moleküls wie auch die Werte für die Dissoziationsarbeiten der Halogene auf Grund neuester Arbeiten teilweise erhebliche Korrekturen erfahren dürften. — Auf Grund seiner Vermutung, daß zwischen der Festigkeit der C·C- u. C·H-Bindung kein erheblicher Unterschied sein könne, berechnete Vf. die Dissoziierungsarbeit des Diamants zu 177,6 ($\pm 11,4$) kcal, während FAJANS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2826; C. 1922. III. 1321) dafür aus der Helligkeit des Kohlelichtbogens zu einem Wert von 287 kcal kam. KOHN (Ztschr. f. Physik 3. 143 [1920]) führte exaktere Messungen am Kohlelichtbogen aus u. nahm als wahrscheinlichste Zahl 168 kcal an, die mit der des Vfs. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt. Dementsprechend dürften also sowohl die Hypothese von FAJANS als auch die des Vfs. wohl gleichen Richtigkeitsgrad aufweisen. — Ferner setzt sich Vf. über die Frage der Festigkeit der einfachen Bindungen, der Natur der mehrfachen C-Bindungen u. der Stickstoffbindungen mit FAJANS (l. c.) u. HÜCKEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2839; C. 1922. III. 1321) auseinander. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 463—66.) BEHRLE.

G. Vavon und A. Husson, *Katalyse und sterische Hinderung*. Um verschiedene Verbb. bezüglich der Leichtigkeit, mit der sie in Ggw. von Pt hydriert werden, zu vergleichen, wurden sie in Ggw. von Pinen mit einer zur vollständigen Hydrierung unzureichenden Menge H_2 behandelt. Anfangs- u. Endrotation der Lsg. ergeben die Verteilung des H_2 auf Pinen u. die Verb. Es wurden 4 Klassen von Verbb. untersucht, innerhalb jeder Klasse nimmt die Hydrierungsgeschwindigkeit in der angegebenen Reihenfolge ab: 1. Zimtsäure, β -Methylzimtsäure, α -Methylzimtsäure, α, β -Dimethylzimtsäure. 2. Zimtsäuremethylester, β -Methylzimtsäuremethylester, α -Methylzimtsäureäthylester. 3. Zimtsäureäthylester, β -Methylzimtsäureäthylester, α -Methylzimtsäuremethylester. 4. Zimtsäuremethyl-, -äthyl-, -isobutyl-, -cyclohexylester. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 989—91.) RICHTER.

B. Anorganische Chemie.

H. Braune und H. Ramstetter, *Über die Dissoziation des Joddampfes und die chemische Konstante des einatomigen Jods*. Die von SACKUR (NERNST-Festschrift 1912. 405; Ann. der Physik 40. 67; C. 1912. II. 1088) u. von TETRODE (Ann. der Physik 39. 255; C. 1912. II. 1516) abgeleitete Formel für die chem. Konstante einatomiger Stoffe ergibt für die chem. Konstante des einatomigen Jods, die sich auf Grund der Messungen des Dissoziationsgleichgewichts $J_2 \rightleftharpoons 2J$ berechnen läßt, bei Zugrundelegung der Ergebnisse der Verss. von BODENSTEIN u. STARCK (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 961; C. 1911. I. 120) Werte, die um einen beträchtlichen Betrag kleiner sind als die experimentell ermittelten. Behufs Aufklärung dieser Diskrepanz wurden die der Rechnung zugrunde liegenden Zahlenwerte, insbesondere die Dissoziationswärme, neu bestimmt, wobei durch Anwendung geringer, nur einige Millimeter betragender Drucke bei Temp., die um 200° tiefer lagen, als die von BODENSTEIN u. STARCK benutzten, nämlich bei etwa 600—1000°, meßbare Dissoziationsgrade erhalten wurden. Zur Messung der Drucke diente ein besonders konstruiertes Quarzmembranmanometer, dessen beste Exemplare Druckänderungen von 0,001 mm Quecksilber noch gut erkennen ließen. Ist K_p die Gleichgewichtskonstante bei dem in Atmosphären gemessenen Druck u. der Temp. T in absoluter Zählung, so ist die lineare Gleichung, welche zwischen $\log K_p$ u. $1/T$ besteht, $\log K_p = -35100/4,571 \cdot T + 5,134$. Die Wärmetönung 35100 cal. gilt für die Mitteltemp. der Messungen, d. h. für $T = 1073$. Für die Mitteltemp. der Messungen von BODENSTEIN u. STARCK (1273°) folgt daraus $Q_p = 35300$ (gegenüber dem von diesen Forschern gefundenen Wert 36900). Bei tieferen Temp. stimmen die Ergebnisse der beiden Messungsreihen vorzüglich überein. Als wahrscheinlichster Wert für Q_p bei $T = 1273^\circ$ dürfte 36100 ± 800 Cal. anzunehmen sein. Daraus berechnet sich dann die chem. Konstante des Jods $C = 2,00$ (nach den Versuchsergebnissen von BODENSTEIN u. STARCK $C = 2,10$). Der theoret. zu erwartende Wert ist $C = 1,53$, der neu gefundene somit um 0,47 zu groß. Die Hoffnung, durch eine Neubest. des Gleichgewichts $J_2 \rightleftharpoons 2J$ die eingangs erwähnte Diskrepanz zu beseitigen, hat sich somit bisher nicht erfüllt. (Ztschr. f. physik. Ch. 102. 480 bis 503. 1922. Hannover, Techn. Hochschule) BÖTTGER.

Umberto Sborgi und Lelio Ferri, *Über Borate. — Das System $(NH_4)_2O \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$. Diagramm Temperatur-Konzentration*. Diese Arbeit gibt die Zusammenfassung u. den Schluß einer Reihe früherer Veröffentlichungen (SBORGI u. Mitarbeiter, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 21. II. 855. 22. I. 90. 24. I. 1225. 25. II. 386. 30. II. 189. 31. I. 324; C. 1913. 1086. 1327. 1916. I. 1009. 1917. I. 1062. 1923. I. 491. 1066.) Zur Vervollständigung der bisherigen Angaben beschreiben Vff., soweit möglich, die Existenzbereiche der verschiedenen festen Phasen: Eis, H_2BO_3 , 1-5-8 (Pentaborat), 1-4-6 (Tetraborat) u. 1-2-4 (Diborat), u. legen in Diagrammen die Angaben über die Systeme: $B_2O_3 - H_2O$, $(NH_4)_2O - H_2O$ u. $(NH_4)_2O - B_2O_3 - H_2O$ fest. Hinzugefügt sind die Tabellen u. Kurven der Wasserlöslichkeit des Penta- u. Diborats (das Tetraborat zersetzt sich in reinem W.), die Mikrophotographien der Krystalle der 3 Borate u. des natürlichen Ammoniumborats „Lardellerit“ wie auch die Photographie des festen Modells des untersuchten Systems (Memorie R. Accad. Nazionale dei Lincei, Classe di Science Fisiche, Mat. e Nat. [5] 13. 569—91. Sep.) BEHRLE.

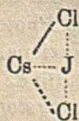
John K. Robertson, *Die elektrodenlose Entladung in Jod und Wasserstoff*. Vf. untersucht die Abhängigkeit elektrodenloser Ringentladungen von der Intensität. Im J_2 findet er bei geringer Intensität ein fahlgelbes Leuchten, das im Spektroskop zusammenhängende Bänder zeigt; beim Wechseln der Intensität tritt plötzlich ein fahlgrüner Ring auf, der ein Linienspektrum mit schwachem Hintergrund hat, offenbar ein Resultat der Dissoziation. Beim H_2 folgen mit zunehmender Intensität

vier verschiedenfarbige Erscheinungen aufeinander: 1. eine weißliche, in der die BALMER-Linien fehlen, 2. eine fleischfarbene, in der BALMER- u. Viellinienspektrum stark entwickelt sind, 3. eine rote, in der H_α u. H_β relativ sehr stark sind u. ein Teil des 2. Spektrums fehlt, u. 4. eine blaue, in der nach MASSON (Nature 102. 503 [1914]) das Viellinienspektrum völlig fehlt u. H_β stärker als H_α ist. Eine genügende Erklärung dieser Erscheinungen kann Vf. nicht geben. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 16. III. 151—55. 1922. Queen's Univ.) REGLIN.

J. C. Mc Lennan und G. M. Shrum, *Über die Verflüssigung von Wasserstoff und Helium*. 2. Veröffentlichung. (1. vgl. MC LENNAN, Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 16. III. 31; C. 1922. III. 474.) Beschreibung u. Abb. der an der Toronto Univ. benutzten App. zur Reinigung u. Verflüssigung von H_2 u. He. Der H_2 wird durch Ausfrieren der Verunreinigungen soweit gereinigt, daß ein Dauerbetrieb der Verflüssigung möglich ist, ohne die im allgemeinen nach einiger Zeit auftretende Verstopfung der App. durch fest gewordene Fremdgase. Der Verflüssiger liefert stündlich 10—15 l fl. H_2 . Die He-Apparatur ist noch nicht erprobt. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 16. III. 181—93. 1922. Univ. Toronto.) REGLIN.

Victor v. Keussler, *Über die Art der Anregung des Atom- und Molekülspektrums von Wasserstoff durch Elektronenstoß*. Es wird gezeigt, daß die Dissoziation des H durch Elektronenstoß in zwei Stufen vor sich geht: die erste ist die Anregung eines Moleküls, die zweite erfolgt nur, wenn das angeregte Molekül vor der Ausstrahlung der Energie Störungen erfährt. Der Zerfall kann in ein n. u. ein angeregtes Atom erfolgen, wenn die Energie, die ein Molekül vor seiner Anregung erhalten hat, groß genug ist. — Die Verteilung der Intensität auf die einzelnen Linien des Viellinienspektrums des H in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Elektronen, durch die es angeregt wird, ist eine verschiedene. (Ztschr. f. Physik 14. 19—31. Göttingen.) WOLF.

George L. Clark, *Die Bedeutung der experimentell bestimmten Krystallstruktur der Alkalipolyhalogenide*. Vf. versucht aus der Krystallstruktur der folgenden Verbb. einige chem. Folgerungen zu ziehen. Strukturbest. von CLARK u. DUANE (Proc. National Acad. Sc. Washington 8. 90; C. 1923. II. 657) hatten ergeben: KJ_3 , monoklin, $d_{100} = 4,70 \text{ \AA}$; CsJ_3 , rhombisch, $d_{100} = 4,49$, $d_{010} = 6,43$, $d_{001} = 7,02 \text{ \AA}$; $CsJBr_2$, rhombisch, $d_{100} = 4,26$, $d_{010} = 5,91$, $d_{001} = 6,90 \text{ \AA}$; $CsJCl_2$, rhombisch, $d_{100} = 6,102 \text{ \AA}$. (Vgl. auch WYCKOFF, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1100; C. 1921. I. 1014.) Sämtliche Polyhalogenide besitzen die gleiche Atomanordnung, indem die Ecken oder Elementarparallelepiped von den Metallatomen u. die Raummitte von dem schwersten Halogenatom eingenommen werden. Die übrigen beiden Halogenatome liegen auf der Raumdiagonale. In CsJ_3 u. $CsJBr_2$ sind die Parameter der nicht raumzentrierten zwei J, bzw. Br-Atome 0,25 u. —0,25, in $CsJCl_2$ jene der Cl-Atome 0,19 bzw. —0,19, im KJ_3 jener der nicht raumzentrierten J-Atome 0,23 u. —0,23. Um ein stabiles Elementarparallelepiped in dieser Atomanordnung aufzubauen, darf die Größe des Metallatoms einen gewissen Wert nicht überschreiten. Dies dürfte der Grund für die Nichtexistenz der Polyhalogenide des Na sein. Die aus diesen Verbb. berechneten Atomradien sind etwas kleiner als die von BRAGG angegebenen. Sollte das triklin CsJ_3 eine analoge Atomanordnung haben, so wären die 4 J-Atome auf 2 Raumdiagonalen um das die Raummitte einnehmende J-Atom angeordnet, so daß sie unter verschiedenen Winkeln zueinander stehen. Die Strukturformel (s. nebenstehend) könnte der Atomanordnung der Trihalogenide entsprechen. (Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 117—22. HARVARD Univ.) BECKER.



George L. Clark und William Duane, *Die Reflexion der charakteristischen X-Strahlen der chemischen Elemente eines Krystalls durch diesen Krystall*. (Vgl.

vorst. Ref.) Vff. lassen die Strahlung einer Röntgenröhre mit W-Antikathode auf einen, während der Aufnahme gedrehten Krystall fallen u. nehmen das Spektrum an einer bestimmten Netzebenenschar auf. Bei KJ machen sich bei der Reflexion an der (100) Ebene bei einer Spannung von über 33000 Volt drei scharfe Maxima bemerkbar, die nicht von der Wolfram K-Strahlung (Anregungsgrenze 69000 Volt) herrühren können. Aus der Beziehung $eV = hc/\lambda$ werden λ (aus der krit. Spannung, unterhalb welcher die Maxima verschwinden) zu 0,374, 0,388 u. 0,437 Å bestimmt. Diese entsprechen der Absorptionsgrenze u. der K_{α} - u. β -Strahlung des J. d_{100} ergibt sich daraus u. aus dem zugehörigen Gleitwinkel zu 3,532—3,535 Å. Eine Aufnahme bei 90000 Volt zeigte außer diesen drei J-Maxima noch die beiden K_{α} - u. β -Linien des W, wobei aber die J-Linien die intensiveren waren. Aufnahmen von verschiedenen Alkalitrihalogeniden u. insbesondere des CsJ_3 an verschiedenen Flächen zeigten ebenfalls Maxima, die von der Eigenstrahlung des J, bezw. des Cs (hier in 4 Ordnungen) herrührten. Vff. berechnen aus den Gleitwinkeln u. aus den durch das krit. Potential ermittelten Wellenlängen den Abstand der mit J-Atomen besetzten Netzebenen stets zu $1/4$ des Abstandes der mit Cs-Atomen besetzten Netzebenen. (Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 126—30. HARVARD Univ.)

BECKER.

George L. Clark und William Duane, *Über die anomale Reflexion von X-Strahlen in Krystallen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. hatten beobachtet, daß ein Krystall unter bestimmten Bedingungen jene Strahlung reflektiert, welche der Eigenstrahlung seiner chem. Elemente entspricht. Messungen des an einem KJ-Krystall reflektierten Röntgenlichtes mittels einer Ionisationskammer zeigten jedoch auch Maxima, welche dem Beugungsgesetz $n\lambda = 2d \sin \vartheta/2$ nicht zu gehorchen scheinen. Als primäre Strahlenquelle diente eine Röntgenröhre mit W-Antikathode, deren Intensitätsmaximum durch die angelegte Spannung variiert wurde. Stand die Ionisationskammer unter einem bestimmten Winkel α zum Primärstrahl, so tritt dieses anomale „X-Maximum“ nahe dem (130)-Maximum auf. Nimmt α zu, so wandert das X-Maximum zu dem (100)-Maximum. Aus dem krit. Potential (etwa 31500 Volt) wurde die Wellenlänge dieses X-Maximums zu 0,392 Å. bestimmt, welche in der Mitte der K_{α} - u. K_{β} -Strahlung des J liegt. (Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 131—35. HARVARD-UNIV.)

BECKER.

Karl Jellinek und Johannes Czerwinski, *Über die Dissoziation von H_2S , Na_2S und $NaHS$ in wässriger Lösung.* Aus Messungen der Gefrierpunktniedrigungen, Leitfähigkeiten u. elektromotor. Kräfte in Lsgg. von $NaHS$ u. Na_2S , die sich über einen großen Konzentrationsbereich erstreckten, wurden die Konz. der verschiedenen Molekelgattungen in dem Hydrolysegleichgewicht des Na_2S u. $NaHS$ einzeln ermittelt. Es handelt sich dabei um die Reaktionsschemata:

$Na_2S + HOH \rightleftharpoons NaHS + NaOH$; $Na_2S \rightleftharpoons Na' + NaS'$; $NaS' \rightleftharpoons Na' + S''$; $NaOH \rightleftharpoons Na' + OH'$; $NaHS \rightleftharpoons Na' + HS'$; $HS' \rightleftharpoons H' + S''$; $H_2S \rightleftharpoons H' + HS'$, aus denen sich durch das Massenwirkungsgesetz 10 Unbekannte ergeben, nämlich die Konz. von Na_2S , $NaHS$, $NaOH$, Na' , H' , OH' , NaS' , HS' , S'' u. $K_{H_2S} = [H'] \cdot [S''] / [HS']$. Die Hydrolysegrade von Na_2S u. $NaHS$ wurden für verschiedene Konz. bei 0° berechnet, u. ein kleiner Temperaturkoeffizient der Hydrolyse des Na_2S bezw. eine kleine Hydrolysierungswärme des Na_2S u. eine große Dissoziationswärme des HS' -Ions (etwa 13000 cal.) wurde wahrscheinlich gemacht. Die erste, von AUERBACH (Ztschr. f. physik. Ch. 49. 217; C. 1904. II. 813) bestimmte Dissoziationskonstante des H_2S (1×10^{-7} bei 0°) wurde durch die Hydrolyse der $NaHS$ -Lsgg. in ihrer Größenordnung kontrolliert u. die zweite Dissoziationskonstante des H_2S zu 2×10^{-15} bei 0° bestimmt. Die starke Verschiedenheit der beiden Dissoziationskonstanten des H_2S u. seiner Dissoziationswärmen macht einen asymmetr. Bau der H_2S -Molekel wahrscheinlich. Ferner wird die

Dissoziation des H_2S bei verschiedenen Temp. untersucht. Die Beweglichkeiten von HS' u. S'' in ihrer Abhängigkeit von der Temp. werden ermittelt u. die Löslichkeitsprodd. von CuS u. Ag_2S kontrolliert. Die Existenz einer leichter l. PbS -Modifikation wird nachgewiesen. (Ztschr. f. physik. Ch. 102. 438—79. 1922. Danzig, Techn. Hochschule) BÖTTGER.

A. Guntz und Benoit, *Über das Ionisationsvermögen von geschmolzenem Lithiumhydrid*. Elektrolysiert man eine Lsg. von Li_2C_2 in LiH, so werden an der Anode H_2 u. C abgeschieden. Da unterhalb 600° H_2 mit Li_2C_2 nicht mehr reagiert, wurde Li_2C_2 , um die Möglichkeit einer sekundären Rk. auszuschließen, in einem niedrig schm. Gemenge von LiH mit LiCl oder KCl gel. Unterhalb 0,1 Volt wird dann H_2 nicht mehr entwickelt, während C noch bis 0,05 Volt abgeschieden wird. Li_2C_2 scheint also in LiH regelrecht dissoziiert zu sein. Ebenso l. LiH + LiCl, ferner CaH_2 allein oder in Ggw. von $CaCl_2$, CaC_2 ohne Zers.; bei der Elektrolyse wird an der Anode C abgeschieden. Auch die Nitride scheinen in den Hydriden dissoziiert zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 970—71.) RICHTER.

Julius Meyer und Walter Friedrich, *Die Löslichkeit des Bariumselenats*. (Vgl. MEYER u. SPEICH, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 1; C. 1921. III. 1063.) Im Gegensatz zum $BaSO_4$ ist $BaSeO_4$ in solchen Mengen im W. l., daß die Best. des SeO_4'' durch Fällung mit Ba'' nicht möglich ist. Zur Messung der Löslichkeit wurde das Leitfähigkeitsverf. angewendet u. zunächst das Äquivalentleitvermögen des $Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$ u. des K_2SeO_4 bei 5° , 18° , 25° u. 50° zwischen den Verdünnungen $v = 2$ u. 2048 erneut ermittelt. Daraus wurden die Beweglichkeiten des SeO_4'' -Ions in verschiedenen Konz. bei 18 u. 25° berechnet u. bei unendlich großer Verdünnung bei 18° zu 64,57, bei 25° zu 74,24 gefunden. Ferner werden die Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit des SeO_4'' -Ions u. die Überföhrungszahlen des Anions vom K-, Na- u. Ba-Selenat berechnet. Aus den Leitfähigkeitsmessungen ergibt sich die Löslichkeit des $BaSeO_4$ zu 82,5 mg im Liter W. von 25° . Auf direktem Wege wurden für die Löslichkeit die Werte 79,2 u. 82,0 mg erhalten. (Ztschr. f. physik. Ch. 102. 369—87. 1922. Breslau, Univ.) BÖTTGER.

Josef Maria Eder, *Spektralanalytische Untersuchungen zum Nachweis eines bisher unbekanntes Elements der Terbiungruppe und das Bogenspektrum des Terbioms*. Vf. erhärtet seine früheren Angaben (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 129. Abt. IIa 421; C. 1921. III. 398) durch den Abdruck der Resultate seiner Messungen des Spektrums der Mittelfractionen des AUER VON WELSBACHSchen Terbioms sowie des vollständigen Terbiomspektrums — an mehreren 1000 Linien wird es sichergestellt von λ 7257—2400 internationale Å.-Einheiten (I. A.). Zum Vergleich sind auch die Angaben von EBERHARD sowie von EXNER u. HASCHEK auf I. A. reduziert worden. — Die Tabellen zeigen, daß in der Hauptsache das Tb-Präparat URBAINS u. AUERS ident. ist, daß aber manche Tb-Linie bald beim Vf., bald bei EBERHARD fehlt, was mit der verschiedenen Weise der Herst. der Präparate zusammenhängt. — Vf. glaubt, gestützt auf seine sehr umfangreichen Wellenlängenmessungen im Bogenspektrum der nahestehenden Fractionen der Terbiumelemente, den Nachweis erbracht zu haben, daß seine Ansicht über die Existenz eines in kleiner Menge in der Tb-Dy-Fraktion vorfindlichen neuen Elements „Welsium“ begründet ist. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. Abt. IIa 199—298. 1922.) BEHRLE.

D. Coster und G. v. Hevesy, *Über das neue Element Hafnium*. Der Inhalt deckt sich mit den in verschiedenen Zeitschriften (C. 1923. I. 1005. 1068 ff.) erfolgten Publikationen von COSTER u. v. HEVESY. (Chemistry and Ind. 42. 258.) BE.

Georg von Hevesy, *Über die Auffindung des Hafniums und den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse von diesem Element*. Zusammenfassung der in ver-

schiedenen Zeitschriften veröffentlichten Angaben von COSTER u. v. HEVESY (C. 1922. I. 1005. 1068. 1348 ff.). (Chem.-Ztg. 47. 345—46.) BEHRLE.

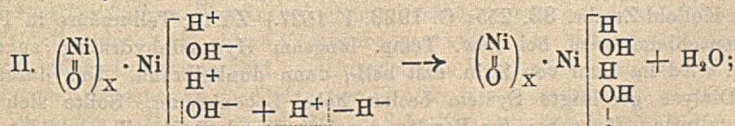
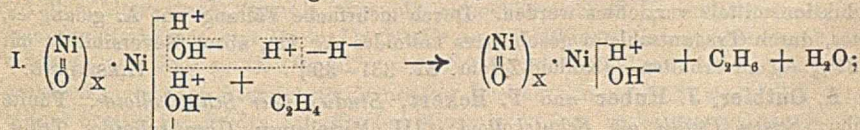
August Žáček, *L-Serie des Hafniums*. Vf. gibt in einer Tabelle die Best. von 7 Linien der L-Serie des *Hafniums*, die bei den stärksten Linien nach der absol. Methode mittels eines großen Präzisionsspektrographen nach SIEGBAHN (Ztschr. f. Physik 9. 68; C. 1922. IV. 1026) ermittelt wurden. (Ztschr. f. Physik 15. 31—32. Prag.) BEHRLE.

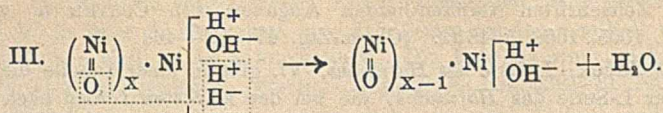
Alexander Scott, *Isolierung des Oxyds eines neuen Elements. Eine Korrektur*. Im Anschluß an die Veröffentlichung in Journ. Chem. Soc. London 123. 311 (C. 1923. I. 1349) gibt Vf. an, daß das neue Oxyd aus dem Eisensand aus Maketu sich bei nochmaliger, durch die Mitteilung von COSTER u. v. HEVESY, daß die Substanz die Hafniumlinien nicht zeige, veranlaßter Unters. als TiO_2 , herausstellte, bei dem ein Teil des Ti durch Si ersetzt ist. Der unterlaufene Fehler bei der Best. des At.-Gew. erklärt sich durch das Übersehen einer Beimengung von K_2SiF_6 . (Journ. Chem. Soc. London 123. 881—84. London, Upper Hamilton Terrace.) BEHRLE

Alexander Scott, *Hafnium und Neuseelandsand*. Der Inhalt deckt sich mit dem des vorst. Ref., bezw. der Veröffentlichung in Journ. Chem. Soc. London 123. 311 (C. 1923. I. 1349) unter nochmaligem Eingehen auf die Ausführungen von SMITHELLS u. GOUCHER (Nature 111. 397; C. 1923. I. 1349.) (Nature 111. 598. London.) BEHRLE.

E. Schalek und A. Szegvary, *Über Eisenoxydgallerten*. Konz. Eisenoxydsole erstarren bei Zusatz einer zur Flockung ungenügenden Menge eines Elektrolyten zu einer zusammenhängenden Gallerte. Diese können durch bloßes Schütteln wieder in die Solform gebracht werden. Nach einiger Zeit gehen sie infolge langsamer Koagulation wieder in die Gallertform über. Wahrscheinlich sind die Teilchen langgestreckt, u. in der Gallerte, nicht aber im Sol geordnet. (Kolloid-Ztschr. 32. 318—19. Dablen.) LIESEGANG.

Maitland C. Boswell, *Der Mechanismus der Katalyse bei der Hydrierung durch Nickel*. Eine quantitative Unters. der NiO-Red. durch H_2 bei 275—300° wie die Unters. der Katalyse bei der Äthylenhydrierung durch teilweise reduziertes NiO beweist, daß der im n. Ni-Katalysator notwendig vorhandene O in zwei Formen auftritt: 1. tritt er im Innern der Partikel auf im unveränderten NiO u. 2. an der Oberfläche der Ni-Teilchen in negativen OH-Gruppen, die von positiven H⁺ begleitet werden. Unreduziertes NiO hat auf den Hydrierungsprozeß keinen Einfluß. Nach Ansicht des Vfs. ist der katalysierende Komplex: $(Ni=O)_x \cdot Ni^+H+OH^-H+OH^- \dots$, d. h. der Komplex besteht aus NiO-Partikeln, die umgeben sind von metall. Ni, das mit einer Oberflächenhaut von dissoziiertem H_2O in Form von H^+ u. OH^- überzogen ist. Die Komplikation der Unters. liegt darin, daß die vollständige NiO-Red. bei 275—300° zur B. des angeführten Komplexes sehr schwierig ist; nach 10-std. Red. ist noch NiO vorhanden. Der Mechanismus des Prozesses läßt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

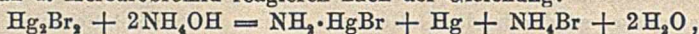




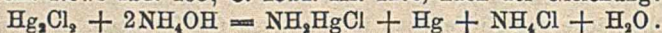
Die schnell verlaufende Rk. I. stellt die Hauptrk. dar, Rk. II. verläuft sehr langsam, sie zeigt die Wanderung der OH^- an der Oberfläche des Katalysators u. die konstant stattfindende H-Adsorption. Rk. III. gibt eine Darst. der langsamen Rk. des absorbierten H mit dem unveränderten NiO im Innern der Partikel. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 16. III. 1–25. 1922. Univ. Toronto.) REGLIN.

François Béhounek, *Über eine Anomalie in der Emanation von Radium in Gegenwart eines aktiven Niederschlags*. Statt daß die den Logarithmus der Ionisationsstromstärke als Funktion der Zeit darstellende Kurve nach dem erreichten Gleichgewichtszustand geradlinig verläuft, fällt sie rasch zwischen 3 u. 20 Stdn., geht durch einen Wendepunkt u. weicht hierauf von der theoret. konstanten Neigung ab. Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, die genaue Lage des dieser Anomalie entsprechenden Wendepunkts u. dessen Existenzbedingungen festzustellen. Es wurde nach der CURIESchen Methode der inneren Elektroden gemessen. Die angewandte Emanationsmenge variierte zwischen $0,5 \cdot 10^{-8}$ u. $1 \cdot 10^{-8}$ Curie. Eine Spannung von ca. 800 Volt war ausreichend, um bei dieser kleinen Emanationsmenge den Sättigungsstrom zu erhalten. Es werden 4 Versuchsreihen graph. dargestellt u. diskutiert u. eine vorläufig qualitative Erklärung der beobachteten Anomalie mitgeteilt. (Journ. de Physique et le Radium [6.] 4. 77–88.) WOLF.

J. G. F. Druce, *Die Einwirkung von Ammoniumhydroxyd auf Mercurobromid*. Ammoniak u. Mercurobromid reagieren nach der Gleichung:



was durch quantitative Messungen ermittelt wurde. Daß hierbei das Gemisch $\text{NH}_2\text{HgBr} + \text{Hg}$ u. nicht eine Verb. $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Br}$ entstanden war, erhellte daraus, daß der erhaltene schwarze Nd. mit Cu ein Amalgam bildete, bezw. beim Kochen mit NH_4Br -Lsg. freies Hg u. weißes NH_2HgBr ergab, welches letzteres beim Abkühlen auskrystallisierte. Da das analoge Reaktionsprod. von Hg_2Cl_2 mit NH_4OH sich ebenso verhielt, geht also auch diese Rk. im Gegensatz zu der früheren Annahme (Chem. News 123. 153; C. 1921. III. 1270) nach der Gleichung:



(Chem. News 126. 225–26.)

BEHRLE.

W. Wüterich und A. Gutbier, *Studien über Schutzkolloide*. Dritte Reihe: *Gummi Tragacanthae als Schutzkolloid*. II. Mitteilung: *Über kolloides Silber*. Nach der I. Mitteilung (vgl. GUTBIER, HUBER u. KRIVOSS, Kolloid-Ztschr. 18. 145; C. 1916. II. 46) war auf ein weiteres Arbeiten mit Tragant verzichtet worden, weil sich kaum klare Systeme damit erhalten ließen. Jetzt gelangen solche durch Filtration über Zellstoff. Da AgNO_3 , besonders in Ggw. von NH_4OH durch Tragantschleim reduziert wird, konnte auf die Anwendung eines besonderen Reduktionsmittels verzichtet werden. Durch mehrfache Fällung mit A. gelang es, festes, durch Tragantschleim geschütztes kolloides Ag von absol. Reversibilität mit 79,24% Ag zu erhalten. (Kolloid-Ztschr. 32. 331–39.) LIESEGANG.

A. Gutbier, J. Huber und P. Eckert, *Studien über Schutzkolloide*. Fünfte Reihe: *Semen Psyllii als Schutzkolloid*. III. Mitteilung: *Über kolloides Tellur*. (II. Vgl. Kolloid-Ztschr. 32. 255; C. 1923. I. 1527.) Zu 1 g Tellursäure in 100 cem Flohsamenschleim wird bei gew. Temp. langsam Hydrazinhydratlsg. zugetropft. Die Lsg. wird im Lauf von Stdn. erst hell-, dann dunkelbraun. Das durch sorgfältige Dialyse gereinigte System besitzt hohe Lebensdauer. Sollte sich etwas kolloide tellurige Säure bei der Bereitung neben dem kolloiden Te gebildet haben,

so ist erstere z. B. durch Ultrafiltration zu entfernen. Durch Eintrocknen oder A.-Fällung erhaltene feste Präparate waren W. gegenüber irreversibel. (Kolloid-Ztschr. 32. 329—30. Stuttgart.)

LIESEGANG.

H. Schüler, *Über Kathoden- und Anodenfall im Hg-, Zn-, Cd- und Mg-Vakuumlichtbogen*. Vf. teilt die Anordnung einer neuen Röhre für *Metalldampflichtbogen* mit, sowie die Versuchsergebnisse am Vakuumlichtbogen, deren kalte Anode sich im kathod. Licht befindet, die also kein anod. Leuchten aufweisen. Am Hg-Lichtbogen wurde gefunden: die Potentialdifferenz beträgt zwischen 5 u. 20 Ampère unabhängig von der Stromstärke $9,20 \pm 0,15$ Volt. Fe-, Ni- u. Pt-Anode lieferten innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen Wert. Am Zn-Bogen wurde bei stark erhitzter Kathode, Kathode mit fl. Oberfläche in Analogie zum Hg, für kleine Stromstärken $8,80 \pm 0,15$ Volt u. für große Stromstärken $10,53 \pm 0,15$ Volt im Bereich 10—30 Ampère unabhängig von der Stromstärke gemessen. Die Potentialdifferenz an einem Cd-Bogen unter den gleichen Bedingungen wie Zn beträgt $9,9 \pm 0,15$ Volt konstant (gemessen zwischen 10 u. 20 Ampère). Der Mg-Bogen, mit hoch erhitzter Kathode, lieferte für 10 Ampère 12,30 Volt, für 30 Ampère 12,45 Volt. Im Anschluß an FRANCK (Physikal. Ztschr. 22. 441; C. 1922. I. 794) wird versucht, diese Potentialmessungen unter Annahme einer Ionisierung durch zweifachen Stoß zu deuten. (Ztschr. f. Physik 14. 32—43. Tübingen.) WOLF.

F. Krüger und A. Ehmer, *Über die lichtelektrische Empfindlichkeit von wasserstoffbeladenen Palladium-Silberlegierungen*. Die untersuchten Legierungen standen in Form von Drähten von einigen Zehntel mm Durchmesser zur Verfügung, deren %-Gehalt in Sprüngen von 10% zunahm. Vf. teilen eine Versuchsanordnung zur Messung des Effektes mit. Die graph. Wiedergabe der Messungen zeigt den erwarteten Parallelismus im Verlauf der Kurven für die Löslichkeit u. der für die lichtelektr. Empfindlichkeit, besonders beim Maximum der Kurven bei einer Legierung mit etwa 40% Ag. Ebenso ist der steile Abfall der Kurven auf einen kleinen Wert bei der Legierung mit 70% Ag charakterist. Als Hauptresultat ergibt sich, daß die Menge des gelösten H₂ die Größe des lichtelektr. Effektes der Pd-Ag-Legierungen bedingt. (Ztschr. f. Physik 14. 1—5. Greifswald.) WOLF.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Ad. Braly, *Ergänzung zur Bestimmung und Untersuchung der Oxydminerale. Ihre Überführung in Sulfide*. Vf. beschreibt u. erläutert an einem Beispiel sein Verf., Oxydminerale der Metalle durch Schmelzen mit Schwefel im geschlossenen Gefäß in Sulfide überzuführen, um danach durch qualitative Proben die Anwesenheit der verschiedenen Metalle bestätigen bzw. leichter feststellen zu können. (Bull. Soc. franç. Minéral. 45. 17—20. 1922.) SPANGENBERG.

Ellen Gleditsch, *Das Alter der Mineralien nach der Radioaktivitätstheorie*. In einem Vortrag gibt Vf. zunächst ein Referat über die Grundlagen, wie Radioaktivitätskonstante, radioaktives Gleichgewicht, Zerfallsreihen usw. Näherungsweise wird das Alter eines Minerals, das als radioaktiven Stoff Ur enthält, berechnet durch das Verhältnis von He zu Ur ($\text{He}/\text{Ur} = 9,3$ Millionen Jahre) oder durch das Verhältnis von Ra_G zu Ur ($\text{Ra}_G/\text{Ur} = 8200$ Millionen Jahre). Natürlich sind Voraussetzungen der Richtigkeit derartiger Rechnungen 1. daß weder He noch Pb(Ra_G) bereits bei B. des betreffenden Minerals in ihm enthalten waren; 2. daß keinerlei sonstige äußere oder innere chem. Veränderungen das Mineral beeinflussen; 3. daß andere radioaktive Veränderungen außer den in Rechnung gestellten im Mineral nicht eingetreten sind. — Unter diesen Voraussetzungen stellt Vf. unter zum Teil neuer Berechnung die Daten von STRUTT u. von BOLTWOOD, sowie eigener Unterss. zusammen. Daraus ergibt sich, daß in Zirkonen das Verhältnis He/Ur je

nach dem geolog. Alter des betreffenden Zirkons schwankt u. die Berechnungen also qualitativ mit dem geolog. Befunde übereinstimmen. Ebenso führen Berechnungen auf Grund des Verhältnisses von Pb/Ur in Uranpechblenden (BOLTWOOD) zu gleichem Alter bei gleichem Fundort, zu verschiedenem bei Fundorten, die verschiedener geolog. Epoche angehören. — Das Alter für bestimmte geolog. Formationen, das sich auf diese Weise aus dem Verhältnis He/Ur ergibt, ist wegen des wahrscheinlich im Laufe der Zeit zum Teil entwichenen He geringer gefunden, als aus dem Verhältnis Pb/Ur. — Vf. hat selbst an Bröggeriten von Moss u. Raade (Norwegen) das Verhältnis von Ra_G/Ur bestimmt, nachdem von RICHARDS das At.-Gew. des betreffenden Pb zu 206,12, d. h. dessen Ra_G -Gehalt zu mehr als 90% bestimmt worden war. — Die auf diese Art gewonnenen Altersbestst. für verschiedene geolog. Formationen (Pleistozän 1 Million Jahre, Eocän 30,8 Millionen Jahre, Archaicum 1400—1600 Millionen Jahre) weichen beträchtlich nach oben von den von geolog. Seite auf Grund von Sedimentationsgeschwindigkeiten u. anderen heutigen Beobachtungen geschätzten Zeiträumen ab. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 353—72. 1922. Kristiania.) SPANGENBERG.

C. E. Tilley, *Beziehungen zwischen Dichte, Brechungsvermögen und chemischer Zusammensetzung einiger natürlicher Gläser*. Die bei 13—15° bestimmten D.D. sind auf W. von 4° bezogen; Fehlergrenze wird zu $\pm 0,002$ angegeben. Brechungsvermögen im Na-Licht an polierten Platten mit HERBERT SMITH-Refraktometer bestimmt; bei einzelnen basalt. Gläsern mittels Einbettungsmethode. 2 Gruppen werden unterschieden: a) Tektite. 1. *Moldavite*. Sie zeigen Schwankungen in der D. von 2,303—2,367, im Brechungsvermögen von 1,4798—1,4961, im spezif. Brechungsvermögen $K = (n - 1)/d$ von 0,2072—0,2122. In dem Kurvenbild Lichtbrechung gegen D. aufgetragen, fallen die Werte oberhalb der Verlängerung der Kurve für die Gläser mit Albit-Anorthit zus. 2. *Australite*. D.D. von 2,386—2,453; n_{Na} von 1,498—1,520; K von 0,2088—0,2128. Im oben angegebenen Diagramm liegen die Werte im Anschluß an die Moldavite ebenfalls oberhalb der Albit-Anorthitglaskurve. — b) Vulkanische Gläser. 1. *Rhyolit-Obsidiane*: D.D. von 2,330—2,413; n_D von 1,482—1,500, K von 0,2044—0,2082; Marekanite fallen in dieses Gebiet; *Trachyt-Obsidiane* fallen im obigen Diagramm auf die Albit-Anorthitglaskurve. 2. *Basaltische Gläser*: D.D. von 2,704—3,003; n_D von 1,583 bis 1,649; K von 0,2116—0,2161. Im Diagramm liegt dieses Gebiet zwischen der Verlängerung der Albit-Anorthitglaskurve u. derjenigen der Metasilicatgläser $MgSiO_3$ — $CaSiO_3$. — Als mittlere K -Werte ergeben sich für Moldavite 0,2089, Australite 0,2109; Obsidiane 0,2065, Basaltgläser 0,2136. — Besonders charakteristisch treten die Unterschiede in diesen Typen hervor, wenn im Diagramm D. u. spezif. Brechungsvermögen aufgetragen werden. Es zeigt sich dann, daß die Werte für die Tektite u. die für die vulkan. Gläser in vollkommen getrennte Felder fallen. Vf. tritt daher der Ansicht bei, daß die Tektite meteor. Ursprungs sind. — Vf. versucht ferner die K -Werte einiger der untersuchten Gläser zu berechnen als Summe der spezif. Brechungsvermögen der Komponenten (Oxyde oder Mineralien) u. findet die Übereinstimmung mit Rücksicht auf die Unsicherheit der opt. Daten für die Komponenten befriedigend. — Der Einfluß von W. in den Gläsern auf die K -Werte zeigt sich in einer beträchtlichen Zunahme der spez. Refraktion. (Mineral Magazine 19. 275—94. 1922. Cambridge.) SPANGENBERG.

Harold Hilton, *Eine Bemerkung zur kristallographischen Nomenklatur*. Vf. findet, daß die SCHÖNFLIESZschen Symbole für die 32 Krystallklassen u. die zugehörigen 230 Raumgruppen mit Rücksicht darauf, daß sie durch die röntgenograph. Strukturunters. zu dauerndem allgemeinen Gebrauch bestimmt sind, aus zweierlei Gründen verbesserungsbedürftig sind. Einmal weil bei SCHÖNFLIESZ Drehung u. Drehspiegelung als Fundamentaloperationen gewählt wurden, während Vf. für die

Zwecke der Krystallstrukturforschung hierzu Drehung u. Inversion für geeigneter hält. Zum andern wünscht Vf. eine Vereinfachung der Symbole hinsichtlich der Ausführung beim Drucken. Eine Symbolisierung, die diesen Wünschen des Vfs. gerecht wird, wird abgeleitet u. erläutert. (Mineral. Magazine 19. 319—22. 1922. London.)

SPANGENBERG.

A. Hutchinson und A. M. Macgregor, Über Cornetit von Bwana Mkubwa, Nord-Rhodesia. Eine bereits vor Jahren festgestellte rhombisch krystallisierende neue Mineralart, chem. hauptsächlich aus $\text{Cu u. P}_2\text{O}_5$ bestehend, wird mit dem von CESÀRO bereits beschriebenen, aber nicht genauer chem. bestimmten neuen Mineral *Cornetit* identifiziert; seine geometr. Konstanten werden mit $a : b : c = 0,9855 : 1 : 0,7591$ in neuer Aufstellung angegeben, während CESÀRO $0,9844 : 1 : 0,7679$ fand. (Das Material CESÀROs war Co- u. As-haltig!) Das Mineral kommt in pfauenblauen krystallin. Krusten mit spärlichen Einzelkrystallen hauptsächlich auf Malachitadern in schiefrigem Gestein oder dichtem tonigen Sandstein vor. D. des reinen Minerals unter Berücksichtigung von 4,03% unlöslichem, kieseligem Rückstand 4,10. Härte 4—5. — Chem. Zus. nach sorgfältiger Trennung von Gangart u. innig verwachsenem Malachit qualitativ: $\text{Cu, P}_2\text{O}_5$ u. H_2O . As fehlt. Spuren von Fe u. Mn; kein Co, Ni oder Ca, Cl oder SO_4 ; quantitativ $13\text{CuO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, d. h. entweder $2\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{Cu}(\text{OH})_2$ oder vielleicht einfacher $\text{Cu}_6(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Damit ist genügender Unterschied gegenüber Libethenit gegeben, mit dem das neue Mineral gewisse krystallograph. Ähnlichkeit hat. (Mineral. Magazine 19. 225—32. 1921. Cambridge.)

SPANGENBERG.

Alfred Schoep, Über die Abwesenheit von Cobalt in Cornetit von Katanga, Belgisch Kongo. (Vgl. vorst. Ref.) Auf Grund früherer Erfahrungen vermutete Vf., daß der von CESÀRO angegebene Co-Gehalt im Cornetit durch Verunreinigung infolge eines beigemengten Co-Minerals zu erklären sei. Er fand tatsächlich ein in kleinen schwarzen Flecken auftretendes Mineral (wahrscheinlich Heterogenit) (vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 207—12; C. 1921. III. 1112) in dem Cornetit von Belgisch Kongo u. konnte mikrochem. mittels Quecksilberthiocyanid in diesem das Co nachweisen, während in dem sorgfältig von dem schwarzen Mineral befreiten reinen Cornetit nicht nachweisbar war. (Mineral. Magazine 19. 301—2. 1922. Gent.)

SPANGENBERG.

Louis Duparc, Über den Ursprung des Epidots in gewissen granitischen Gesteinen. In den Graniten u. Granuliten des Mont Blanc hat Vf. bereits früher Epidot angetroffen u. seiner Erscheinungsweise nach als primär ansprechen müssen. In einem neu untersuchten Gestein von Sysserts kayadatcha (Südural) fand sich Epidot unter wieder anderer Erscheinungsform. In der Reihenfolge der Ausscheidung enthält das fragliche Gestein Apatit, Zirkon, Magnetit, Titanit, Biotit, Hornblende, Plagioklas, selten Orthoklas, Quarz u. Epidot; letzterer ist außergewöhnlich häufig u. stets stark korrodiert. Seinem Auftreten nach kann er auch hier nicht als sekundär angesprochen werden. Vf. erörtert zwei Möglichkeiten seiner Entstehung: entweder der Epidot ist primär nach den Accessorien, u. vor dem Biotit ausgeschieden, aber alsbald von dem Magma wieder resorbiert worden, oder das Mineral ist ein Rest eines von dem Granit eingeschmolzenen u. sonst völlig resorbierten Epidotgesteines. Der letzteren Möglichkeit wird vom Vf. der Vorzug gegeben. (Bull. Soc. franç. Minéral. 45. 21—27. 1922.)

SPANGENBERG.

A. F. Hallimond, Über Glaukonit vom Grünsand bei Lewes Sussex; die Zusammensetzung von Glaukonit. Durch eine Bohrung bei Iford Manor, $1\frac{1}{2}$ Meilen südöstlich von Lewes wurde dunkelgrünen Glaukonit enthaltender Grünsand gefördert. Die Glaukonitkörner waren im Mittel von 0,25 mm Durchmesser; 1,62 war der mittlere Brechungsindex; D. 2,70. — Analyse (E. G. Radley): 48,12 SiO_2 , 9,16 Al_2O_3 , 19,10 Fe_2O_3 , 3,47 FeO , 0,76 CaO , 2,36 MgO , 7,08 K_2O , 0,22 Na_2O , 4,78

H₂O (105°), 5,28 H₂O (über 105°). — Die Zus. von Glaukonit wird zu ermitteln versucht, indem aus einer älteren Liste von 45 Analysen (zusammengestellt 1903 von LEITH) diejenigen, die auf Grund des Analysenverf. dem Vf. brauchbar erscheinen, ausgesucht u. mit anderen neueren Analysen sowie der vorliegenden zu einem Mittel vereinigt werden. Vf. findet keinerlei Vertretbarkeit der Alkalien durch zweiwertige Elemente, wohl aber zweiwertiger durch dreiwertige u. kommt zur Formel $R_2O \cdot 4(R_2O_3 \cdot RO) \cdot 10SiO_2 \cdot nH_2O$, worin K₂O, Na₂O, MgO, FeO, Fe₂O₃ u. Al₂O₃ enthalten sind. Über die Natur des W. wird nur gesagt, daß es die übrigen Komponenten nicht zu vertreten scheint. (Mineral. Magazine 19. 330—33. 1922. London.)

SPANGENBERG.

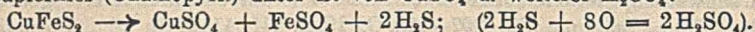
Debeaupuis, *Die Granaten der Insel Ouessant*. In Glimmerschiefern finden sich zum Teil sehr häufig auf der Insel Granaten, Grossular D. 3,56 u. Almandin, D. 3,77 bis 3,88. Die in den üblichen Farben vorkommenden Granaten sind teils durchscheinend, teils durchsichtig u. von 3—4 cm Größe. Schwache opt. Anomalien. (Bull. Soc. franç. Minéral. 45. 5—7. 1922.)

SPANGENBERG.

G. Friedel, *Über die Zwillinge von Staurolith*. Vf. sucht auf Grund von Winkelmessungen nachzuweisen, daß die übliche Auffassung der schiefen Staurolithzwillinge als Zwillinge nach {232} weniger korrekt ist als die Annahme von [101] als Zwillingsachse. Ebenso scheint es ihm kaum zweifelhaft, daß bei den rechtwinkligen Zwillingen nicht {032} als Zwillingsachse, sondern [100] als Zwillingsachse anzunehmen wäre. (Bull. Soc. franç. Minéral. 45. 8—15. 1922.)

SPANGENBERG.

R. C. Wallace, *Sekundäre Prozesse einiger präkambrischer Erze*. Vf. gibt als Ursache für die in postglazialer Zeit auftretenden Verwitterungserscheinungen kanad. Gesteine sekundär verlaufende Oxydations- u. Reduktionsprozesse speziell bei den Sulfiden von Fe u. Cu an, u. zwar leitet Pyrit den Oxydationsvorgang ein: $FeS_2 + H_2O + 7O = FeSO_4 + H_2SO_4$, die entstandene freie Säure wirkt ein auf den Kupferkies (Chalkopyrit) unter B. von CuSO₄ u. weiterer H₂SO₄:



Beim Reduktionsprozeß ist die Cu-B. besonders bei Ggw. von Pyrit u. Chalkopyrit von Interesse: $2CuSO_4 + 2FeSO_4 \rightarrow Cu_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$ u. weiter: $Cu_2SO_4 = Cu + CuSO_4$. Von der Porosität des Gesteins hängt es ab, bis zu welcher Tiefe diese Prozesse wirksam sind. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 16. IV. 169—74. 1922.)

REGLIN.

Helge G. Backlund, *Über den östlichen Teil des arktischen Basaltplateaus*. Vf. gibt neben allgemeinem geolog.-petrograph. Überblick über unsere Kenntnisse von diesem Gebiet einige neue Gesteinsunterss. a) Basalt von der Bennetinsel: Nicht allzu frisches Material, reich an Zeolithen in Hohlräumen, z. B. Analcim, Natrolith, Thomsonit, Laumontit. Analyse an zeolitharmem Material (N. SAHLBOM): 44,43 SiO₂, 18,61 Al₂O₃, 3,48 Fe₂O₃, 6,62 FeO, 10,14 MgO, 6,78 CaO, 2,29 Na₂O, 0,92 K₂O, 1,58 H₂O (105°), 2,44 H₂O (über 105°), 1,70 TiO₂, Spuren von P₂O₅, S, MnO, NiO, BaO. D. 2,861. Natrolith mit $\alpha = 1,478$, $\beta = 1,481$, $\gamma = 1,489$, $2V_\gamma = 63^\circ$. D.²¹⁵ 2,183; Laumontit mit $\alpha = 1,525$, $\beta = 1,527$, $\gamma = 1,539$, $2V_\gamma = 51^\circ 12'$. Das analysierte Gestein wird unter Berücksichtigung seines Umwandlungszustandes als Trachydolerit klassifiziert. b) Gestein von der Wilkitski-Insel. Als wesentliche Gemengteile treten auf Olivin, Augit, Nephelin, Leuzit, Analcim, Magnesit, Perowskit, Apatit. Analyse (N. SAHLBOM) des sehr frischen Materials: 41,18 SiO₂, 11,69 Al₂O₃, 5,41 Fe₂O₃, 7,94 FeO, 10,58 MgO, 9,58 CaO, 5,88 Na₂O, 3,08 K₂O, 2,34 TiO₂, 1,25 P₂O₅, H₂O + 0,17, H₂O — 0,11. Es liegt ein Nephelinbasalt vor. — Der Gegensatz zwischen diesem Alkaligestein u. dem unter a) aufgeführten wird nicht auf den zwischen atlant. u. pazif. Sippe intermediären Charakter der arkt. Gesteinsprovinz, sondern auf Verschiedenheiten der physikal.-chem. Bedingungen beim Erstarren (a) intrusives Lager, (b) Lavadecke,

zurückgeführt. — c) Basalt von der Petchora-Ebene. Mineralog. Zus.: gelblichbraunes Glas, Plagioklas (Labradorit), Augit, Olivin, Apatit. Analyse (H. G. BACKLUND): 51,60 SiO₂, 14,89 Al₂O₃, 4,32 Fe₂O₃, 9,50 FeO, 6,09 MgO, 6,77 CaO, 2,78 Na₂O, 1,39 K₂O, H₂O +1,33, H₂O -0,87, TiO₂ 0,70. — Allgemein geolog. Betrachtungen über die Art des Durchbruchs der Basalte schließen sich an. (Acta Academ. Åboensis, Mathem. et Phys. I. 2. 1—53 1921; Sep. v. Vf.) SPANGENBERG.

A. L. Hall, *Über einen neuen Fundort von Stichtit im Barbetondistrikt*. In den Asbestgruben bei Kaapsche Hoop, Barbetondistrikt, bildet das Mineral ein Netz von unregelmäßigen lila gefärbten Adern im Serpentin. D. 2,2, Härte 2 bis 3, blättrige Struktur bei leichter Spaltbarkeit nach der Basis. Schwache Lichtbrechung, mittlere Doppelbrechung, sehr schwacher Pleochroismus. Analyse (MC CRAE u. H. G. WEAL): 4,50 SiO₂, 0,90 Al₂O₃, 8,90 Cr₂O₃, 10,60 Fe₂O₃, 0,85 FeO, 0,10 NiO, 36,70 MgO, K₂O- u. Na₂O-Spuren, 6,90 CO₂, 3,65 H₂O⁻, 26,80 H₂O⁺; d. h. das Mineral ist ein wasserhaltiges Magnesiumchromcarbonat; SiO₂ ist von Gangart (Serpentin) herrührend. Als Formel ist vorgeschlagen 2 MgCO₃ · 5 Mg(OH)₂ · 2 Cr(OH)₃ · 4 H₂O bei enger Verwandtschaft zu Brugnatellit (MgCO₃ · 5 Mg(OH)₂ · Fe(OH)₂ · 4 H₂O): — Das Mineral ist sekundär aus dem Chromit des Serpentin entstanden. (Transact. of the Geol. Surv. of South Africa 24. 182. (1921); Bull. Soc. franç. Minéral. 45. 30—31. 1922. Ref. M. J. ORCEL.) SPANGENBERG.

W. V. Howard, *Einige Ausläufer der Monteregean Hills*. Es wird eine eingehende Beschreibung der petrograph. u. chem. Zus. der westlichen Ausläufer der Monteregean Hills (westlich von Montreal) gegeben. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 16. IV. 47—95. 1922.) REGLIN.

W. Alfred Richardson und G. Sneesby, *Die Häufigkeitsverteilung von Eruptivgesteinen*. I. *Häufigkeitsverteilung der hauptsächlichsten Oxyde in Analysen von Eruptivgesteinen*. Die Vff. versuchen statist. einen Überblick über die quantitative Verteilung der Eruptivgesteine zu erhalten. Sie benutzen als Material die Analysenzusammenstellungen von H. S. WASHINGTON von 1917 u. von 1903. Als Mittelwert soll weder das arithmet. Mittel, noch der absol. mittlere Wert, sondern der häufigste Wert statist. aufgesucht werden. Die hierzu ermittelten Häufigkeitskurven ergeben, daß in den Eruptivgesteinen der Analysensammlung von 1917 für SiO₂ ein Häufigkeitsmaximum für 52,5% u. ein zweites ebenfalls deutlich ausgeprägtes für 73,0% zu beobachten ist. Die der Sammlung von 1913 entsprechende Kurve zeigt auffallenderweise dasselbe Maximum für 52,5%, dagegen nicht mehr das für saurere Gesteine. Vff. führen den Unterschied auf die nicht der Häufigkeit des V. entsprechenden Analysen seltenerer Gesteine zurück, die in rein petrograph. Interesse ausgeführt wurden. Die Häufigkeitskurven der anderen wichtigen gesteinsbildenden Oxyde haben folgende Eigenschaften: Die Al₂O₃-Kurve zeigt nur ein Maximum bei 16% mit nahezu s. Abfall nach beiden Seiten; Fe₂O₃- u. FeO-Kurve sind sich sehr ähnlich; beide sind unsymmetr. u. haben ein Maximum bei 1,5%. Die MgO-Kurve verläuft an den Enden asymptot. zu beiden Achsen, d. h. das Maximum liegt in der Nähe von 0%. CaO hat zwei größte Häufigkeitswerte, einen in der Nähe von 0%, den anderen bei 7,5%. Für K₂O ergeben sich Maxima bei 1,5 u. 4,5%; Na₂O hat nur ein Maximum bei 3,5%. — Vff. versuchen aus diesen Häufigkeitswerten für die Oxyde ebensolche für die Eruptivgesteinstypen zu bilden; es ergibt sich ein saurer u. ein bas. Typus. Aus verschiedenen Gründen erscheinen die Häufigkeitswerte zweckmäßiger, die erhalten werden, wenn die häufigste Zus. von Eruptivgesteinen mit einem Gehalt von 52,5 bezw. 73% SiO₂ (entsprechend den für SiO₂ gefundenen Maximalwerten der Häufigkeit) aufgesucht werden. Es ergeben sich dann ein bas. u. ein saurer Typus folgender Zus.: SiO₂ 52,5 bezw. 73,0, Al₂O₃ 16,0 bezw. 14,0, Fe₂O₃ + FeO 10,0 bezw. 1,5, MgO 6,0 bezw. 0,2, CaO 9,0 bezw. 0,5, Na₂O 3,0 bezw. 4,0, K₂O 1,0 bezw. 3,5. Der bas. Typus entspricht

einem Olivindolerit, der saure einem typ. Alkaligranit. Damit erhalten Vf. dasselbe Resultat wie DALY, der durch Ausmessung des Oberflächenareals der kartierten Eruptivgesteine ebenfalls zu einem granit. u. basalt. Haupttypus gelangte. (Mineral. Magazine 19. 303—13. 1922. Nottingham.) SPANGENBERG.

R. A. A. Johnston und **M. F. Connor**, *Der Blithfeldmeteorit*. Vf. teilt außer dem opt. Befund der Unters. des 1910 in Ontario aufgefundenen Meteoriten die chem. Zus. desselben mit. Es ergab sich: Fe 91,6, Ni 6,69, Co 0,45, Cu 0,08, Mn 0,01, Si 1,04, S 0,07, P 0,16%. Der nicht magnet. Anteil wurde gesondert analysiert. Der Meteorit als Ganzes besteht aus 75,16 Silicaten, 11,04 Troilit, 0,64 Daubrélit, 0,16 Graphit, 0,2 Schreibersit u. 12,8% Metall. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 16. IV. 187—93. 1922.) REGLIN.

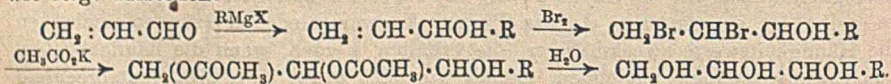
W. F. P. Mc Lintock und **F. R. Ennos**, *Über Struktur und Zusammensetzung des Strathmore Meteoriten*. Der Stein ist ein Chondrit u. enthält Nickeleisen u. Troilit, in einer körnigen Grundmasse aus Olivin u. Bronzit mit wenigen Chondren aus letzteren Mineralien. Feldspat, mittlere Lichtbrechung 1,538, also saurer Plagioklas ist anwesend, ferner ein Phosphatmineral, das aber nicht ident. zu sein scheint dem in Meteoriten wiederholt beobachteten als Merrillit bezeichneten Phosphat, sondern für Apatit angesprochen wird. — Die chem. Analyse, deren Gang ausführlich angegeben wird, würde als Bauschanalyse u. als Teilanalyse an angezogenem u. nicht vom Magneten angezogenem Material ausgeführt. Nach Ermittlung der Zus. des Olivins zu $3,27 \text{ Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Fe}_3\text{SiO}_4$ ergibt sich folgende berechnete Zus. an Mineralien: 10,93% Feldspat, 0,27 Ilmenit, 0,65 Chromit, 0,51 Magnetit, 0,56 Chlorapatit, 41,13 Olivin, 30,91 Bronzit, 6,29 Troilit, 8,62 Nickeleisen, 0,17 H_2O . (Mineral. Magazine 19. 323—29. 1922. London.) SPANGENBERG.

D. Organische Chemie.

Herbert Henstock, *Eine Erklärung der Theorie der Rotation des Atomkerns*. Teil I. In einer mit vielen Figuren versehenen Arbeit geht Vf. gemäß seinen früher entwickelten Anschauungen (Chem. News 126. 129; C. 1923. I. 1307) im Einzelnen ein auf die Rolle, die der Atomkern bei der Vereinigung von Atomen spielt, u. bespricht insbesondere an Hand mehrerer Regeln dessen Verh. bei der doppelten u. dreifachen Bindung. (Chem. News 126. 262—66. Shrewsbury.) BEHRLE.

William H. Bragg, *Beziehung der Krystalstruktur einiger Kohlenstoffverbindungen zu der von Graphit und Diamant*. Von verschiedenen Strukturtypen werden einige Beispiele betrachtet: Krystalle mit Bindung der Atome durch Elektronenkuppelung (wie z. B. bei Diamant), solche mit heteropolarer Bindung (Ionengitter) u. solche mit Bindungen, die teils durch Elektronenkuppelung, teils durch schwächere Kräfte charakterisiert sind (wie z. B. bei Sb, Bi u. vielleicht Graphit); schließlich solche mit den schwächsten Bindungen von Molekül zu Molekül u. starken Bindungen im Molekül, die bereits im isotropen Zustand vorhanden sind (z. B. Naphthalin) (vgl. Proc. Phys. Soc. 34. 33—50 [1921]). (Mineral. Magazine 19. 316 bis 318. 1922. London.) SPANGENBERG.

Raymond Delaby, *Über Alkylglycerine*. Darstellung der Vinylalkylcarbinole. Alkylglycerine der Formel $\text{R} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ lassen sich vom Acrolein aus wie folgt darstellen:



Vf. berichtet zunächst nur über einige Vinylalkylcarbinole, von denen die CH_3 - u. C_2H_5 -Verb. schon bekannt sind. Bei Anwendung molekularer Mengen von Acrolein u. RMgX u. Einhaltung bestimmter Arbeitsbedingungen werden Ausbeuten von 30—50% erzielt. Vinylmethylcarbinol. Kp. 94—96°, D.₄²² 0,835, $n_{\text{D}}^{26,5} = 1,4087$,

$M_D = 21,38$ (ber. 21,73). — *Vinyläthylcarbinol*. Kp. 114–116°, Kp.₂₀ 37°, D_4^{22} 0,839, $n_D^{27,5} = 1,4182$, $M_D = 25,96$ (ber. 26,34). — *Vinylpropylcarbinol*. Kp. 133,5–134°, D_4^{22} 0,834, $n_D^{23} = 1,4215$, $M_D = 30,52$ (ber. 30,96). — *Vinylbutylcarbinol*. Kp. 153,5–154°, D_4^{22} 0,835, $n_D^{24} = 1,4275$, $M_D = 35,13$ (ber. 35,58). — Die *Allophanästurester* dieser Alkohole, dargestellt nach BÉHAL (Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 473; C. 1920. I. 70), haben die FF. 151–152°, 152–153°, 139,5–140°, 156,5 bis 157°. — *Vinylnonylcarbinol* ist nur in Spuren erhalten worden. — Das Vinylbutylcarbinol wurde nach dem Verf. von PICKARD u. KENYON (Journ. Chem. Soc. London 99. 45; C. 1911. I. 713) über den sauren Phthalester u. dessen Strychninsalz (fraktioniert kristallisiert aus Aceton) in die opt.-akt. Komponenten zerlegt. Das aus dem schwerstl. Teil des Salzes gewonnene Carbinol zeigte $\alpha_D = -23,3^\circ$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 967–70. 1922. Paris.) LINDENBAUM.

Raymond Delaby, *Über Alkylglycerine. Überführung der Vinylalkylcarbinole in Alkylglycerine*. (Vgl. vorst. Ref.). An *Vinylalkylcarbinole* wird in dem dreifachen Gewicht Eg. unter starker Kühlung 1 Mol. Br₂ addiert (12–24 Stdn.), darauf wird mit der berechneten Menge wasserfreiem K-Acetat 15–20 Stdn. unter Rühren gekocht. Bei der folgenden Vakuumdest. geht erst wesentlich Eg. über, aus dem durch Fraktionieren unter Atmosphärendruck noch eine kleine Menge der Acetine gewonnen werden kann, darauf das Gemisch der Di- u. Triacetine mit etwas Eg. Das zurückbleibende KBr wird mit Ä. extrahiert. Ausbeute 60–70%. — Das Acetungemisch kann mit sd. Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat (6 Stdn.) in reines Triacetin übergeführt werden. *Methylglycerintriacetin*, Kp.₁₂ 142–145°. — *Äthylglycerintriacetin* Kp.₂₁ 156–158° (vgl. WAGNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 3349). — *Propylglycerintriacetin*, Kp.₁₅ 157–159°. — *Butylglycerintriacetin*, Kp.₂₁ 174°. — Das Acetungemisch wird durch 6-std. Kochen mit methylalkoh. HCl (10 g HCl im l) verseift, u. zwar werden auf 1 Mol. ursprünglich angewandten Carbinols 6 Mol. HCl genommen. Das Prod. wird durch Vakuumdest. isoliert u. zur völligen Verseifung eines sehr kleinen Restes von Acetin mit Kalkw. 2 Stdn. im Autoklaven auf 2 Atmosphären erhitzt. Nach Ausfällen des Kalks mit CO₂ wird bei der Vakuumdest. ein sofort reines Prod. erhalten. — *Methylglycerin*, Kp.₁₅ 162,5–163,5°. — *Äthylglycerin*, Kp.₁₅ 165–166°. — *Propylglycerin*, Kp.₁₄ 167,5–168°, F. 60–62°. — *Butylglycerin*, Kp.₁₇ 175–175,5°, F. 52–54°. Die Verb. sind sehr hygroskop., von schwach bitterem Geschmack. — Das Verf. ist dem umständlichen WAGNER'schen vorzuziehen, es liefert reine Prodd. mit 60% Ausbeute in Bezug auf das angewandte Carbinol. Es ist geschützt durch F. P. 165972. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1152–54. 1922. Paris.) LINDENBAUM.

Raymond Delaby, *Über die Charakterisierung der Alkylglycerine*. Vf. hat die *Alkylglycerine* (vgl. vorst. Ref.) mit dem Glycerin hinsichtlich der für dieses spezif. Rkk. (vgl. DENIGÈS, Précis de Chimie analytique 1920. 151) verglichen u. gefunden, daß nur wenige Rkk. für Glycerin spezif. bleiben, aber zur scharfen Erkennung genügen. — Wenn mit Br₂ oxydiert (B. von Dioxyceton bezw. Homologen) u. dann mit H₂SO₄ behandelt wird, so erhält man mit gewissen Alkaloiden oder Phenolen Farbrkk., welche dem Methylglyoxal bezw. seinen Homologen zuzuschreiben sind. Einzig die grünblaue Färbung mit Kodein unterscheidet das Glycerin scharf von seinen Homologen. — Wenn nach der Bromoxydation KBr u. dann erst H₂SO₄ zugefügt wird, so ist die danach erhaltene blaue Färbung mit Gusjacol spezif. für Glycerin. — Von den nach der Bromoxydation dargestellten Ozazonen ist das vom Methylglycerin aus erhaltene scharf verschieden vom Glycerosazon; die übrigen Homologen geben ölige Prodd. — Wenn nach der Bromoxydation mit H₂SO₄ dest. wird u. von den Destillaten die Ozazone hergestellt werden, so erhält man vom Methylglycerin aus farnkrautartige Blätter, vom Äthylglycerin aus gruppierte Nadeln, während die anderen Homologen Öle liefern. — Sämtliche Bromoxydations-

prodd. reduzieren NESSLERS Reagens, FEHLINGSche Lsg., ammoniakal. Ag-Lsg. — Nach der Oxydation mit KMnO_4 zeigen sämtliche Glycerine dieselben Rkk., vielleicht infolge gleichmäßiger B. von Glyoxal. — Bei der Oxydation mit PbO_2 bildet sich aus sämtlichen Glycerinen CH_2O , wenn auch mit abnehmender Leichtigkeit vom Glycerin zum Butylglycerin (keine spezif. Rk.). (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 396—99. Paris.)

LINDENBAUM.

R. Lespleau, *Über einige Derivate des Glycerins $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$* . Während die Einw. der gemischten Mg-Verb. des Propargylalkohols selbst auf Chloraldehyd wegen Polymerisation des letzteren nur verschmierte Produkte liefert, ist die seines Methyläthers ein geeignetes Ausgangsmaterial. — *Oxyd*,

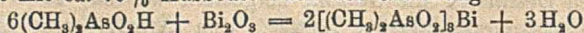
$\text{CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{:C}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3$, entsteht aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Propargylmethyläther u. Chloraldehyd (1 Woche). Das Rohprod. wird nach dem Trocknen bei 100° unter 10 mm in Ä. gel. u. mit gepulvertem KOH versetzt, wodurch die Polymerisationsprodd. des Aldehyds als ungl. Harz niedergeschlagen werden. Ausbeute 20%. Fl., Kp_{15} 75 bis 76° , D_{20}^{25} 1,024, $n_D^{25} = 1,4573$, $M_D = 29,83$ (ber. 29,1). — *Chlorhydrin*, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3$. Aus der vorigen Verb. mit HCl-Gas. Fl., Kp_{12} 117,5 bis $118,5^\circ$, D_{21}^{21} 1,1717, $n_D^{21} = 1,4866$, $M_D = 36,42$ (ber. 35,98). — *Methyläther*, $\text{CH}_2\text{OCH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3$. Aus der vorigen Verb. mit CH_3ONa . Fl., Kp_{12} 119— 120° , D_{23}^{23} 1,0508, $n_D^{23} = 1,4608$, $M_D = 37,59$ (ber. 37,33). — *Glykoläther*, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3$. Aus dem Oxyd mit dem dreifachen Gewicht W. bei 100° (10 Stdn.). Dicke Fl., Kp_{12} 155— 156° , D_{22}^{22} 1,1274, $n_D^{22} = 1,481$, $M_D = 32,81$ (ber. 32,56). — *Bromid*, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CBr}\cdot\text{CBr}\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3$. Aus der vorigen Verb. mit Br_2 in Chlf. Krystalle aus Bzl., F. 51— 52° , Kp_{11} 192°. Wird von HBr-Gas bei 100° entmethylert, wobei sich ein Gemisch von Mono- u. Dibromhydrin des Glycerins $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CBr}\cdot\text{CBr}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ zu bilden scheint. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1068—70. Paris)

LINDENBAUM.

P. A. Levene und **L. A. Mikeska**, *Über eine mögliche Asymmetrie aliphatischer Azoverbindungen*. IV. (III. vgl. Journ. Biol. Chem. 54. 101; C. 1922. III. 1253.) Die B. opt.-akt. Aminosäuren bei Red. von Diazosäureestern nach CHILES u. NOYES (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1798; C. 1923. I. 42) konnte nicht bestätigt werden. Auch deren Angabe, daß aus natürlichem l-Asparagin linksdrehender Diazoester u. Äpfelsäureester entstehen sollen, widerspricht den Erfahrungen der Vff., die stets rechtsdrehende erhielten. — Namhafte Verstärkung der Aktivität wurde bei Verseifung des opt.-akt. Diäthylesters der Brombernsteinsäure zu dieser Säure erreicht. Hierfür zeigte sich nur wss. HCl geeignet. Der Prozeß wird durch B. von Chlorbernsteinsäure kompliziert, die nur schwer beseitigt werden kann; diese B. ist leicht durch intermediäre B. von Fumarsäure zu erklären; B. aus opt.-akt. Äpfelsäureester findet unter gleichen Bedingungen nicht statt. Es wurde das ursprüngliche Verseifungsprod., $[\alpha]_D^{20} = +0,2^\circ$, durch fraktionierte Krystallisationen aus einem Gemisch von Ä. u. PAe. so weit gereinigt, daß es nach Analyse 10% Chlor- u. 90% Brombernsteinsäure enthielt. Es hatte dann bei F. 176° $[\alpha]_D = +60,45^\circ$. Dieser Wert entspricht annähernd dem berechneten, wenn die Aktivität durch die Brombernsteinsäure ($[\alpha]_D^{20} = +67,92^\circ$) bedingt ist, während sich nur $+2,3^\circ$ ergeben würden, wenn sie durch Chlorbernsteinsäure bedingt wäre. (Journ. Biol. Chem. 55. 795—800. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.)

SPIEGEL.

P. Clausmann, *Über ein Wismutkakodylat*. Wenn eine w. konz. wss. Lsg. von Kakodylsäure mit Bi_2O_3 behandelt wird, bis dessen gelbe Färbung verschwunden ist, so entsteht mit ca. 70% Ausbeute nach der Gleichung



Wismutkakodylat, $[(\text{CH}_3)_3\text{AsO}_3]_3\text{Bi}$, $8\text{H}_2\text{O}$. Farblose, stark lichtbrechende, hexa-

gonale Krystalle, F. 82°. Das Krystallw. ist ohne Zers. nicht völlig zu entfernen. 100 g W. lösen bei 12° 21 g des krystallisierten Salzes. Ll. in A., Glycerin, unl. in Ä., Chlf., Aceton, Bzn. Beim Erhitzen tritt Geruch nach Kakodyl auf. Wird weniger leicht hydrolysiert wie andere Bi-Salze. Vor Luft geschützt u. in einem Gefäß von völlig neutralem Glas oder Pt, bleibt die Lsg. in reinem W. klar; durch eine Spur Mineralsäure oder -salz fällt sofort bas. Salz aus. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 447—48.)

LINDENBAUM.

W. H. Bragg, *Krystallstruktur des basischen Berylliumacetats*. $Be_4O(C_2H_3O_2)_6$ zeigt Diamantstruktur, indem ein Molekül ein C-Atom im Diamantgitter ersetzt. Während aber das C-Atom des Diamanten nur einen angenähert tetraedr. Bau zeigt, bildet das $Be_4O(C_2H_3O_2)_6$ -Molekül ein vollkommenes Tetraeder. Dies macht sich in der starken Intensität der 2. Ordnung der Reflexion an der (111)-Ebene bemerkbar. Der Mittelpunkt des Tetraeders wird von dem O-Atom eingenommen. Die Be-Atome liegen auf den Verbindungsstrecken vom Mittelpunkt zu den Ecken. Die Acetatgruppen müssen in einer sehr symmetr. Weise um die Ecken angeordnet sein. (Nature 111. 532.)

BECKER.

Fred. Swarts, *Über die Nitrile der Fluor- und Difluoressigsäure*. *Fluoroacetonitril*. Fluoroacetamid wird mit dem doppelten Gewicht P_2O_5 unter vermindertem Druck aus einem Ölbad von erst 130°, später 200° dest. Die Vorlage wird auf -50° abgekühlt. Das Prod. wird mit kleiner Kolonne rektifiziert. Ausbeute 65%. Fl. von stechendem Geruch, Kp. 81,8—82°, D.¹⁶ 1,0730, wl. in W. Reagiert heftig mit KOH. — *Difluoroacetonitril*. Ebenso aus Difluoroacetamid, mit zwei auf -80° gekühlten Vorlagen. Kp. 22,8—23,4°, D.^{14,5} 1,1130, erstarrt nicht bei -80°, polymerisiert sich nicht in mehreren Jahren. Gleicht sonst der obigen Verb. — Umsatz dieser Nitrile mit Organomagnesiumverbb. waren bisher ohne Erfolg. (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 364—65. 1922.)

LINDENBAUM.

Beverly L. Clarke, *Die Viscosität von Seifenlösungen*. Die Unters. über die Änderung der Viscosität von Seifenlsgg. hatten folgendes Ergebnis: die Viscosität verd. wss. Seifenlsgg. bleibt konstant, wenn die Lsg. bis fast zum Kp. erhitzt u. für möglichste Abwesenheit von CO_2 gesorgt wird. Analog dem Na-Palmitat (vgl. FARROW, Journ. Chem. Soc. London 101. 347; G. 1912. I. 1445) folgt auch das *Stearat* der ARRHENIUSschen Exponentialformel. Die hieraus berechneten Viscositäten für *Na-Oleat* bei 18° u. 98,5° ergaben Abweichungen von den beobachteten Werten; da jedoch bei anderen Tempp. gute Übereinstimmung gefunden wurde, ist anzunehmen, daß auch *Na-Oleatlsgg.* dieser Gleichung folgen. (Medd. Kgl. Vetenskapsakad. Nobelinst. 6. 1—9. 1922. Stockholm.)

HABERLAND.

Charles Edmund Wood, John Edward Such und Frank Scarf, *Rotationsdispersion der Milchsäureester*. Teil I. *Normale Ester*. Um die Änderung der Rotation bei verschiedenen Tempp. u. Wellenlängen festzustellen, wurden von *Methylbis Nonyl-l-milchsäureester* unter verschiedenen Bedingungen die Änderungen der

l-Milchsäureester	$[M]_D^{20}$				$[M]_D^{100}$			
	λ 6563	5893	5036	4455	λ 6563	5893	5036	4455
Methyl	+6,97°	8,59°	10,68°	12,18°	8,89°	11,26°	14,70°	17,84°
Äthyl.	10,85°	13,37°	17,13°	20,72°	13,28°	16,47°	21,40°	26,05°
n-Propyl.	14,05°	17,44°	23,02°	28,37°	15,89°	19,56°	26,38°	32,81°
n-Butyl	16,06°	19,58°	25,72°	31,76°	17,65°	22,05°	29,39°	37,45°
n-Amyl	16,17°	20,16°	26,68°	33,07°	18,24°	22,51°	30,08°	38,00°
n-Hexyl	17,53°	21,25°	28,03°	35,10°	20,71°	25,40°	34,00°	42,45°
n-Heptyl.	17,00°	21,33°	28,41°	35,48°	18,73°	23,54°	31,62°	39,63°
n-Octyl	15,24°	18,91°	24,90°	31,72°	16,50°	20,83°	27,88°	36,77°
n-Nonyl	16,40°	19,85°	26,80°	33,50°	18,80°	23,27°	31,40°	39,75°

Drehung festgestellt. Die Tabelle gibt die gefundenen Werte für die Molekularrotation bei verschiedenen Wellenlängen bei 20° u. 110° (Einzelheiten u. genauere Zahlenangaben vgl. in den Tabellen des Originals).

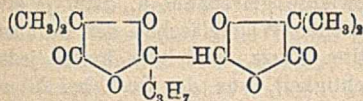
Die nach diesen Daten erhaltenen Kurven (vgl. Original) sind flach, sie divergieren mit wachsendem Mol.-Gew. bis zum Hexyl- oder Heptylester u. werden dann allmählich parallel gegen den Nonylester; sie zeigen ein Maximum, das bei höherer Temp. beim Hexyl-, bei niedriger Temp. bei λ bis 5893 beim Heptylester liegt. Mit steigender Temp. nimmt die Rotation zu, u. zwar um so schneller, je kleiner die Wellenlängen sind. — Für dieselben Verbb. wurden folgende Rotationsdispersionen festgestellt (für λ 5461 Dispersionsverhältnis 1):

I Milchsäureester	bei 20°				bei 110°			
	λ 6708	5893	5086	4359	λ 6708	5893	5086	4559
Methyl	0,683	0,883	1,102	1,280	0,647	0,869	1,132	1,375
Äthyl.	0,680	0,873	1,119	1,302	0,671	0,869	1,130	1,413
Propyl	0,671	0,868	1,144	1,461	0,670	0,851	1,156	1,491
Butyl.	0,674	0,868	1,136	1,445	0,657	0,856	1,138	1,501
Amyl.	0,663	0,862	1,142	1,461	0,661	0,853	1,137	1,481
Hexyl	0,686	0,864	1,139	1,472	0,676	0,864	1,156	1,490
Heptyl	0,666	0,861	1,146	1,472	0,652	0,859	1,148	1,495
Octyl	0,673	0,863	1,142	1,496	0,650	0,859	1,147	1,570
Nonyl	0,679	0,854	1,153	1,486	0,659	0,851	1,150	1,513

Die Tabellen zeigen (mit Ausnahme des Hexyl- u. Octylesters bei 110°) hinter dem Amylester ziemlich konstante Werte; die Änderung des Alkyls ist danach von geringem Einfluß auf die Rotationsdispersion.

Experimentelles. Spaltung der Milchsäure modifiziert nach dem Verf. von PATTERSON u. FORSYTH (Journ. Chem. Soc. London 103. 2263; C. 1914. I. 637): 75 ccm Milchsäure (D. 1,21) werden 6—10 Stdn. mit 912 ccm W. gekocht, die Hälfte der noch h. Lsg. mit 140 g Morphin versetzt, die andere Hälfte mit NaOH neutralisiert u. die Lsgg. gemischt. Beim Abkühlen Krystalle des *Morphin-lactats*, aus dem mit NH_4OH das NH_4 -Salz, aus diesem das Zn-Salz hergestellt wurde. *Zinkammoniumlactat*, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +10,09^\circ$ (in NH_4OH). Die Ester werden am vorteilhaftesten aus diesem Zn-Salz hergestellt. — *Methyl-l-milchsäureester*, Kp_8 32—33°, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +8,22^\circ$, nach mehrtägigem Stehen im Vakuum, wohl infolge Lactidb., $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +14,20^\circ$; D^{10} 1,1037, D^{26} 1,0857, $\text{D}^{59,4}$ 1,0556, $\text{D}^{89,7}$ 1,0208, $\text{D}^{110,2}$ 0,9782. — *Athylester*, Kp_{15} 53°; $\text{D}^{7,15}$ 1,0471, $\text{D}^{20,4}$ 1,0324, D^{40} 1,0103, $\text{D}^{77,2}$ 0,9688, $\text{D}^{119,6}$ 0,9198. — *n-Propylester*, Kp_{16} 70—71°; $\text{D}^{2,2}$ 1,0203, D^{17} 1,0055, $\text{D}^{46,76}$ 0,9717, $\text{D}^{87,09}$ 0,9316, $\text{D}^{123,1}$ 0,8965. — *n-Butylester*, Kp_{10} 77°, $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +14,7^\circ$, $\text{D}^{1,4}$ 0,9937, $\text{D}^{27,6}$ 0,9744, $\text{D}^{54,3}$ 0,9475, D^{80} 0,9227, $\text{D}^{100,3}$ 0,9020, $\text{D}^{136,8}$ 0,8651. — *n-Amylester*, Kp_{8-9} 87,6—87,9°, nach 4-maliger Dest. $\alpha_{\text{D}}^{25} = +12,27^\circ$, die Rotation bei höheren Temp. zu beobachten ist schwierig, der Wert für α ist dann niedriger, wohl infolge Lactidb. $\text{D}^{13,3}$ 0,9717, $\text{D}^{21,2}$ 0,9638, $\text{D}^{56,8}$ 0,9297, D^{78} 0,9090, $\text{D}^{177,5}$ 0,8711, $\text{D}^{130,5}$ 0,8500. — *n-Hexylester*, Kp_{16} 107—108°; $[\text{M}]_{\text{D}}^{20} = +21,25^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +12,21^\circ$, D^{20} 0,9520, D^{2} 0,9682, $\text{D}^{16,6}$ 0,9556, $\text{D}^{44,8}$ 0,9293, $\text{D}^{81,5}$ 0,8969, $\text{D}^{110,2}$ 0,8630. — *n-Heptylester*, Kp_{10} 117°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +11,35$; $\text{D}^{0,6}$ 0,9521, $\text{D}^{2,4}$ 0,9301, $\text{D}^{61,5}$ 0,9054, $\text{D}^{90,8}$ 0,8790, $\text{D}^{112,3}$ 0,8596, $\text{D}^{130,7}$ 0,8350. — *n-Octylester*, Kp_{11} 137°; $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +9,31^\circ$; $\text{D}^{18,7}$ 0,9356, $\text{D}^{58,4}$ 0,8973, $\text{D}^{80,3}$ 0,8713, D^{111} 0,8523, $\text{D}^{134,3}$ 0,8321. — *n-Nonylester*, Kp_{20} 153—154°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +9,19^\circ$; $[\text{M}]_{\text{D}}^{20} = +19,85^\circ$; D^{20} 0,9191, $\text{D}^{4,6}$ 0,9320, $\text{D}^{18,87}$ 0,9201, $\text{D}^{45,6}$ 0,8977, $\text{D}^{88,2}$ 0,8661, $\text{D}^{130,5}$ 0,8265. (Journ. Chem. Soc. London 123. 600—16. Birmingham.)

• E. E. Blaise, *Synthesen mittels gemischter zinkorganischer Verbindungen: Propylglyoxal*. Da die B. von α -Diketonen durch direkte Einw. von zinkorgan. Verb. auf Oxalylechlorid den Erfahrungen des Vfs. am Äthylloxalylechlorid nach nicht zu erwarten war, wurde das Chlorid mit α -Oxyisobuttersäure zur *Oxalbisoxysobuttersäure* kondensiert u. deren Chlorid, $\text{ClCO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COCl}$, mit $\text{C}_3\text{H}_7\text{ZnJ}$ behandelt. Dabei entstehen zwei Prodd., das eine ist wahrscheinlich *Dibutyrylbisocycloxyisobuttersäureacetal*, das andere ist *Propylglyoxalbisocycloxyisobuttersäureacetal* nebensteh. Konst. Bei der



B. des letzteren ist demnach die eine CO-Gruppe von der zinkorgan. Verb. zu CHOH reduziert worden u. dann Ringschluß mit der COCl-Gruppe erfolgt. Bei der Behand-

lung des Gemisches mit sd. 4%ig. methylalkoh. HCl wird nur dieses zweite Acetal aufgespalten zu Oxyisobuttersäureester u. *Propylglyoxal*dimethylacetal, $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$. Fl., Kp.₁₄ 65–66°, reduziert w. ammoniakal. u. k. ätzalkal. Ag-Lsg., dagegen nicht FEHLINGSche Lsg. Färbt SCHIFFSches Reagens rot bis violett. Gibt ein *Disemicarbazon*, Blättchen aus Essigsäure mit $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, F. 250°, u. ein *Oszon*, gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 105°, ll. in A., Bzl. Wird von sd. 3%ig. H_2SO_4 hydrolysiert zu *Propylglyoxal*, grüngelbe, stechend riechende Fl., Kp.₁₆ 36°. Entfärbt sich im zugeschmolzenen Rohr u. wird viscos, wahrscheinlich infolge Polymerisation. Oxydiert sich an der Luft. Die konz. wss. Lsg. ist gelb, die verd. farblos, färbt aber Ä. beim Ausschütteln grün; wahrscheinlich enthält die Lsg. ein farbloses Hydrat. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. u. färbt sofort SCHIFFSches Reagens. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1216–18. 1922. Paris.) LINDENBAUM.

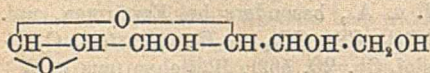
George J. Shiple und Carl P. Sherwin, *Einige Cystin- und Cysteinderivate*. *Diphenylacetylcystin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S}_2(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$, nach SCHOTTEN-BAUMANN'schem Verf. erhalten, kurze Stäbchen oder Nadeln (aus W.), F. 119–121°, ll. in h., fast unl. in k. W., sl. in A. u. Aceton, wl. in h. Bzl., fast unl. in Ä., PAE., CCl_4 . — *Cystinphenylhydantoin* (*Phenyluraminocystin*) (vgl. PATTEN, Ztschr. f. physiol. Ch. 39. 350; C. 1903. II. 792), lange, federartige Krystalle, hat F. 160°, sl. in A., Aceton, Alkalien, mäßig l. in Eg., swl. in W., Mineralsäuren, Bzl., Essigester, Ä., CCl_4 . — *Cystinphenylhydantoin* (vgl. PATTEN, l. c.), feine, kurze Nadeln (aus 95%ig. A.), F. 117°, sl. in Aceton, ll. in h. Essigester u. Eg., wl. in h. Bzl., unl. in W., Alkalien, Ä., CCl_4 . — *Cystein* ist sl. in W. u. A., besonders bei Erwärmen, unl. auch in Wärme, in Ä., Aceton, Essigester, Bzl., CS_2 , CCl_4 . — *Benzylcystein*, $\text{C}_7\text{H}_7\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\cdot\text{NH}_2$ (vgl. SUTER, Ztschr. f. physiol. Ch. 20. 562), Blättchen (aus h. W.), F. 215° (Zers.), ll. in h. W., in Mineralsäuren u. Alkalien u. in Eg., swl. in A., Ä., Essigester, PAE., Aceton, CCl_4 , CS_2 , Bzl. — *Phenylacetylbenzylcystein*, $\text{C}_7\text{H}_7\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, nach SCHOTTEN-BAUMANN, schwer isolierbar, aus viel W. bei sehr allmählichem Abkühlen Bündel langer, feiner Nadeln, F. 87–89°, sl. in A., Ä., CCl_4 , Bzl., Aceton, Essigester, Eg. u. Alkalien, swl. in PAE., CS_2 u. Mineralsäuren. — *Phenyluraminobenzylcystein*, $\text{C}_7\text{H}_7\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, federförmige Krystalle (aus Acetonlsg. durch W.),* F. 145–146,5°, ll. in A., Essigester, Ä., wl. in h. Eg., swl. in Bzl., CCl_4 , W. u. Mineralsäuren. — *Benzylcysteinphenylhydantoin*, Büschel feiner Nadeln (aus 95%ig. A.), F. 118–119,5°, sl. in Aceton, Essigester u. Bzl. (die Lsg. in Bzl. wird bei Erwärmen lavendel- bis purpurfarben, dann beim Abkühlen blau bis grünblau), h. Ä. u. CCl_4 , swl. in k. Eg., W., Mineralsäuren u. Alkalien. — *Acetylbenzylcystein*, $\text{C}_7\text{H}_7\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, in Ggw. von Pyridin (vgl. FRIEDMANN, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 4. 507) erhalten, Nadeln (aus alkoh. Lsg. durch viel W.), F. 156–157°, swl. in k. W., Eg., Essigester, Aceton, unl. in Ä., Bzl., CCl_4 . — *p-Chlorbenzylcystein*, F. 219–220°, Löslichkeit wie bei Benzylcystein. — *Phenyluraminocystein*, $\text{HS}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, feine, kurze

mkr. Nadeln (aus A. durch W.), F. 134—136°, sll. in A., Aceton u. besonders in Essigester, mäßig l. in Ä., swl. in CCl_4 , CS_2 , Bzl. Gibt starke Nitroprussidrk. — *p*-Bromphenylmercaptursäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{COCH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, aus dem Harn eines Hundes nach Eingabe von $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ bei eiweißreicher Kost, feine, kurze Nadeln, F. 152—153°, l. in h. W. 1:70, ll. in A., CCl_4 , Bzl., swl. in Ä. (Journ. Biol. Chem. 55. 671—86. New York, FORDHAM Univ.) SPIEGEL.

C. A. Browne, *Absorptionskraft von Zuckern für Wasser*. Die Stoffe wurden im Vakuumofen über P_2O_5 zu konstantem Gewichte getrocknet u. dann je etwa 1 g in einem mit eingeriebenem Stopfen versehenen Wägegläschen der Luft ausgesetzt. Die Ergebnisse einiger der angestellten Verss. sind (die hinter jedem Zucker stehenden 3 Zahlen geben die % Feuchtigkeit, aus der Luft bei 20° absorbiert, wobei die Luftfeuchtigkeit war 1.60% nach 1 Stde, 2.60% nach 9 Tagen, 3.100% nach 25 Tagen): Stärke 1,04, 12,98, 24,37; Cellulose 0,89, 5,37, 12,57; Agar 0,88, 20,34, 42,98; Maltose 0,80, 6,97, 18,35; Raffinose 0,74, 12,90, 15,91; Lactose 0,54, 1,23, 1,38; Melasse 0,46, 9,66, 68,92*; Honig 0,44, 10,00, 74,10*; Glucose des Handels 0,29, 9,00, 47,14*; Maltosesirup 0,28, 8,84, 50,96*; Lävulose 0,28, 0,63, 73,39*; Invertzucker des Handels 0,19, 5,05, 76,58*; Rhamnose 0,18, 5,00, 13,12; Invertzucker, rein 0,16, 3,00, 73,96*; Dextrose 0,07, 0,07, 14,50; Mannit 0,06, 0,05, 0,42; Rohrzucker 0,04, 0,03, 18,35*. Bei den mit * versehenen Zahlen war die Wasseraufnahme auch nach 25 Tagen noch nicht beendet.

Die in einer mit Wasserdampf gesätt. Atmosphäre aufbewahrten Zucker u. zuckerhaltigen Zubereitungen setzten sich nach etwa sechswöchiger Lagerung im Laboratorium mit dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft daselbst ins Gleichgewicht, mit Ausnahme von Saccharose, die während zweijähriger Lagerung beständig W. abgab (von 18,35% am 17/12. 1919 bis 1,72% am 1/1. 1922). Weitere Unterss. betrafen die Schwankungen im Zuckergehalte der geprüften Stoffe während einjähriger Lagerung unter atmosphär. Bedingungen, nachdem diese einer mit Wasserdampf gesätt. Atmosphäre ausgesetzt gewesen waren, sowie ferner die Absorption von W. durch Lävulose während verschiedener Monate im Jahre u. die Veränderungen der Absorptionskraft bei Abnahme u. beim Wiederanstiegen des Wassergehaltes der Luft. (Sugar 25. 73—75.) RÜHLE.

Marc Cramer und Edward H. Cox, *Über die Konstitution des Glucosans*. Die von PICTET u. CASTAN (Helv. chim. Acta 3. 645; C. 1920. III. 879) für das



Glucosan abgeleitete nebenst. Formel, die von verschiedener Seite angezweifelt worden ist, haben Vff. auf zwei Wegen als endgültig richtig erwiesen. — Ein

Vers., Tribenzoylglucosan, dessen F. neuerdings zu 78° gefunden wurde, in ein Osazon überzuführen, scheiterte wegen mangelnder Hydratation. — Daher wurde Glucosan mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ u. NaOH bei 35—40° methyliert (schlechte Ausbeute) zu Trimethylglucosan, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_6$. Dickes, hellgelbes Öl, Kp._{760} 210—212°. Wird von sd. W. leicht zu einem reduzierenden Zucker aufgespalten u. gibt ein Osazon, $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_4$, krystallin., gelb, F. 163—164°. Damit ist obige Formel bewiesen. — Wenn Glucosan mit CH_3J u. CH_3OH einige Stdn. auf 125—130° erhitzt wird, so bildet sich Methylglucosid-2-jodhydrin, das allerdings nicht ganz rein erhalten wurde. Aber seine Konst. folgt daraus, daß es von Na-Amalgam, wobei die Fl. durch H_2SO_4 stets schwach alkal. zu halten ist, reduziert wird zu 2-Desoxyzymethylglucosid (vgl. FISCHER, BERGMANN u. SCHOTTE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 509; C. 1920. I. 818), identifiziert durch seine Triacetylverb., $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8$, F. 96—97°. Diese Reaktionsfolge ist auch nur mit obiger Formel vereinbar. (Helv. chim. Acta 5. 884—87. 1922. Genf.) LINDENBAUM.

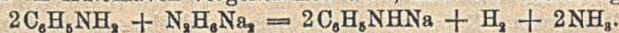
Amé Pictet und James H. Ross, *Über den Einfluß des Druckes auf die Poly-*

merisation des Lävoglucosans. Vff. haben den Einfluß des Druckes auf die Polymerisation der *Hexosane* zu studieren begonnen, um vielleicht Prodd. zu erhalten, die den natürlichen Dextrinen nahestehen, sowie Einblick zu gewinnen in den Mechanismus der B. der Stärke in den Pflanzen. Sie haben zuerst das *Lävoglucosan* untersucht, dessen Polymerisation zu *Tetralävoglucosan* unter Atmosphärendruck schon PICTET (Helv. chim. Acta 1. 226; C. 1919. I. 350) festgestellt hat. — Die folgenden Verss. wurden gleichmäßig mit einer Mischung von 10 g Lävoglucosan u. 0,2 g $ZnCl_2$ bei 140° (1 Stde.) vorgenommen. — *Dilävoglucosan*, $(C_6H_{10}O_5)_2$, entsteht als Hauptprod. unter 15 mm Druck. Das Rohprod. wird in Eg. gel. u. in das 3–4fache Vol. Aceton gegossen, der Nd. mit Ä. gewaschen, in wenig W. gel. u. abgedampft. Amorphes Pulver, wenig hygroskop. F. 135° , Zers. bei 150° , sl. in W., ll. in Eg., Pyridin, zl. in h., fast unl. in k. A., Aceton, sonst unl. Geschmack schwach süß. Wirkt nicht reduzierend. $[\alpha]_D = +27,2^\circ$ in W., molekulare Drehung $= +88,1^\circ$. — *Hexaacetylverb.*, $C_{24}H_{32}O_{16}$, amorphes Pulver aus A. + W., F. 89 bis 92° , l. in sd. Amylalkohol. — *Hexalävoglucosan*, $(C_6H_{10}O_5)_6$. Im Rohr in Ggw. von 20–25 ccm Bzl., d. h. bei einem Druck von 4,6 Atmosphären. Reinigung durch fraktionierte Fällung der wss. Lsg. mit A. Die mittleren Fraktionen sind weiß u. körnig, kaum hygroskop. Zers. bei ca. 195° , ohne zu schm., sl. in W., swl. in Pyridin, Eg., sonst unl. Geschmack fade. $[\alpha]_D = +94,8^\circ$, molekulare Drehung $= +921,5^\circ$. — *Octolävoglucosan*, $(C_6H_{10}O_5)_8$. Ebenso mit Ä. statt Bzl. (Druck von 13,3 Atmosphären). Die wss. Lsg. des Rohprod. wird gegen eine Schweinsblase dialysiert, wobei nur sehr wenig Rückstand bleibt. Die zwischen der 4. u. 13. Stde. gewonnenen, im wesentlichen ident. Fraktionen wurden untersucht. Amorphes Pulver, sl. in W., sonst unl., zers. sich oberhalb 210° . Geschmack fade. $[\alpha]_D = +72,8^\circ$, molekulare Drehung $= +943,5^\circ$. — Die Polylävoglucosane werden von J_2 nicht gefärbt, aus den wss. Lsgg. von Chlf., Bromw., Gallussäure u. anderen Dextrinreagenzien nicht gefällt, unterscheiden sich also stark von den Polyamylosen. Die molekulare Drehung nimmt mit steigendem Mol.-Gew. zu, aber um einen immer geringeren Betrag, so daß die Werte für die höheren Polymeren kaum noch voneinander abweichen dürften. Auch darin verhalten sich die Polyamylosen anders. (Helv. chim. Acta 5. 876–83. 1922. Genf.)

LINDENBAUM.

Ronald Fraser und James Ernest Humphries, *Das Problem der Substitution im Benzolkern und die Thomson-Lewis-Langmuirtheorie der Kovalenz.* Zur Basis ihrer mit Figuren u. viel Literaturzitate erläuterten Unterss. nehmen Vff. die Ausführungen von KERMAK u. ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London 121. 427; C. 1923. I. 398) über das Prinzip der induzierten abwechselnden Polaritäten, ohne sich mit deren Anschauungen ganz zu identifizieren. In Bezug auf die Regel von BROWN u. GIBSON (Journ. Chem. Soc. London 61. 367 [1892]) über den direkten Einfluß von Substituenten auf die in den Benzolkern eintretende Gruppe statuieren sie, daß negative (mit stabilem Oktett) Substituenten nach ortho-para, positive (mit instabilem Oktett) nach meta dirigieren, welch letzteren Fall sie genauer für $COOH$ -, SO_3H - u. NO_2 -Gruppen ausführen. Sie gehen dann ein auf die HOLLEMANsche (Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, 466 [1910]) Reihe der dirigierenden Kraft der einzelnen Substituenten, besprechen den Einfluß der Reaktionsbedingungen u. stellen weiterhin die Regel auf, daß bei Austausch von Gruppen die eintretende Gruppe eine größere Stabilität des Oktetts aufweist als die verdrängte Gruppe. Zum Schluß erörtern sie die Verhältnisse in mehrfach substituierten Verb. (Chem. News 126. 241–45. 257–61. Aberdeen.) BEHLE.

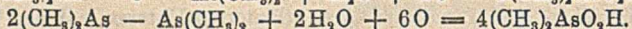
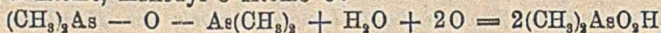
M. Picon, *Über die Einwirkung von Natriumammonium auf Anilin und seine Homologen.* $N_2H_5Na_2$ reagiert nicht auf Anilin bei -40° , wohl aber bei Zimmertemp., wenn die Rk. im Autoklaven vorgenommen wird, nach der Gleichung:



Die Rk. ist in 7 Tagen beendet. Nach Verdampfen des NH_3 bleibt eine mit Kristallen von NH_2Na durchsetzte farblose Fl. zurück, die sich an der Luft dunkelrot bis schwarz färbt u. sich sehr leicht in Ä. löst. Die Lsg. hinterläßt in quantitativer Ausbeute reines $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNa}$ als schwach gelbliche, durchsichtige M., die von W. quantitativ zu Anilin u. NaOH zers. wird, so daß letzteres titriert werden kann. Gibt mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ in heftiger Rk., selbst in Ä. bei -40° , Äthylanilin. Ein Di-Na-Deriv. des Anilins ist auch bei 3-wöchentlicher Einw. nicht zu erhalten. — *Äthylanilin* liefert in 8–15 Tagen $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNaC}_2\text{H}_5$, zunächst als NH_2 -Doppelverb., l. in Ä., die das NH_3 im Vakuum abgibt. Ausbeute quantitativ. Schwach gelblich. Gibt mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ in Ä. bei -40 bis -80° Diäthylanilin. — Aus *o-Toluidin* entsteht in 15 Tagen $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NHNa}$ von ähnlichen Eigenschaften, daraus mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ in Ä. bei Zimmertemp. Äthyl-o-toluidin. — *Diphenylamin* gibt $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NNa}$, weiß, wl. in Ä. Wird von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ in Äthylidiphenylamin übergeführt. *Benzylamin* reagiert nicht mit $\text{N}_2\text{H}_4\text{Na}_2$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1213 bis 1216. 1922; Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 90–92. Paris.) LINDENBAUM.

W. Lee Lewis, *Neuere Entwicklungen in der organischen Chemie des Arsens*. Zusammenfassende Erörterung an Hand des Schrifttums des gegenwärtigen Standes der chem. Tätigkeit u. der Erkenntnisse auf diesem Gebiete, hinsichtlich neuer Synthesen, der Toxicität, der Konst. u. der theoret. Anschauungen über die pharmakolog. Wirksamkeit dieser Stoffe. (Ind. and Engin. Chem. 15. 17–19. Evanston [Ill.] RÜHLE.

Henri Guinot, *Oxydation der Cadetschen Flüssigkeit. Darstellung der Kakodylsäure*. Vf. hat einige brauchbare Verf. ausgearbeitet, um aus der *Cadetschen Flüssigkeit*, die bekanntlich aus einem Gemisch von Kakodyloxyd mit mehr oder weniger Kakodyl besteht, *Kakodylsäure* darzustellen. Er schildert zunächst das alte, auch jetzt noch angewendete HgO -Verf. u. seine Nachteile, die in der Umständlichkeit, den unvermeidlichen Verlusten an Hg u. der Kostspieligkeit dieses Metalls bestehen. — Für weitere Verss. war eine einfache u. zuverlässige quantitative Bestimmungsmethode für Kakodyloxyd u. Kakodyl erforderlich. NaOCl erwies sich als sehr brauchbar, es oxydiert beide Stoffe zur Kakodylsäure, die selbst sehr widerstandsfähig gegen weitere Oxydation ist. Kakodyloxyd verbraucht wie As_2O_3 2 Atome, Kakodyl 3 Atome O:



Man wiegt ca. 20 g der Fl. in einen etwas W. enthaltenden u. mit CO_2 gefüllten Kolben u. füllt zu 1 l auf, titriert mit Indigosulfat als Indicator oder benutzt einen Überschuß von NaOCl , der mit KJ u. Thiosulfat zurückgemessen wird.

Darstellung der Kakodylsäure. 1. Mit Hypochlorit. Das Verf. beruht auf dem gleichen Prinzip wie die quantitative Methode. NaOCl ist dem Chlorkalk vorzuziehen. Man bringt die CADETSche Fl. in ein bedecktes Gefäß unter eine Schicht W., die die zur Zers. des NaOCl nötige Menge HCl enthält, u. läßt unter Rühren u. Kühlen mit W. eine 28–30° starke NaOCl -Lsg., mit der doppelten Menge W. verd., einfließen. Das Ende der Rk. wird durch das Verschwinden des Geruchs angezeigt, auch kann man Jodstärkepapier oder Indigosulfat benutzen. Die mit NaOH kongeneutral gemachte Lsg. wird unter Rühren eingedampft, das NaCl 2–3 mal entfernt u. der Sirup schließlich zur Trockne gebracht. Das Prod. wird aus A. umkristallisiert, in dem die Kakodylsäure h. sl., k. viel weniger l. ist. Es werden 70% eines prakt. reinen Prod. erhalten, das mit AgNO_3 nur eine leichte Trübung gibt u. therapeut. ohne weiteres brauchbar ist. Zur absol. Reinigung kristallisiert man vorteilhaft aus Bzl. um. Aus der Mutterlauge, die aber auch zur Verarbeitung neuen Rohprod. dienen kann, wird eine zweite Portion erhalten,

so daß die Gesamtausbeute 90% beträgt. — 2. Mit Sauerstoff. Wss. Lsgg. der CADETSchen Fl. werden von O_2 nur sehr langsam oxydiert, auch in Ggw. von Mn- oder Ce-Salzen. Wirksamer ist Kohle, aber mehr als die Hälfte der berechneten Menge O_2 wird nicht aufgenommen. Bedeutend besser gelingt die Oxydation in wasserfreiem Aceton, in dem das CADETSche Öl all., die Kakodylsäure fast unl. ist, so daß diese sich in dem Maße, wie sie sich bildet, ausscheiden muß. Man benutzt sehr konz. Lsgg. u. fügt nur die obiger Gleichung entsprechende Menge W. zu. Im Anfang ist der O_2 -Verbrauch sehr lebhaft, kommt nach einer gewissen Zeit zum Stillstand u. setzt nach Zufügung von wenig W. wieder ein. Stellt man den O_2 -Verbrauch graph. dar, so erhält man eine Kurve mit einem Knickpunkt. Obwohl mehr O_2 als berechnet absorbiert wird, hinterläßt die von der Kakodylsäure filtrierte Mutterlauge ein stark riechendes Öl, das weiter oxydierbar ist. Vf. hat den Prozeß auch quantitativ mit Hilfe von NaOCl verfolgt u. zu diesem Zweck in Methyläthylketon gearbeitet, da Aceton von NaOCl angegriffen wird. Es ergab sich, daß um so mehr O_2 verbraucht wird, je schneller man die Oxydation bewirkt, was auf die B. eines höher oxydierten Zwischenprod. schließen läßt. Die Ausbeute an roher, eine Spur As_2O_3 enthaltender Kakodylsäure beträgt 82% der berechneten — Ganz anders verläuft die Einw. von O_2 in Lg. von Bzl. Es bildet sich im Anfang schnell ein feiner weißer Nd., der auch nach dem Waschen stark nach Kakodyloxid riecht, sich an der Luft bräunt, in wss. Lsg. NaOCl reduziert u. von H_2S gefällt wird, auf dem Wasserbad im Vakuum As_2O_3 bildet. Die Zus. des Körpers konnte nicht festgestellt werden. — 3. Durch Elektrolyse. Man benutzt eine poröse Zelle als Anodenraum u. Pt-Elektroden, in ersterer befindet sich eine Lsg. des CADETSchen Öles in 20%ig. H_2SO_4 , außen dieselbe Säure für sich. Im Anfang schreitet die Elektrolyse n. vorwärts, allmählich jedoch bedeckt sich die Kathode mit einer öligen Kakodylschicht. Die chem. Ausbeute, durch Titrieren der äußeren u. inneren Lsg. festgestellt, beträgt 70—80%. Das Verf. bietet daher kein prakt. Interesse. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 27. 55—64.) LINDENBAUM.

Liquis Bary, *Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf Nitrile: Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid*. Vf. hat die Einw. des C_6H_5MgBr auf Nitrile verschiedener Art untersucht u. ist zu folgenden allgemeinen Ergebnissen gelangt: 1. Die Ausbeuten an dem erwarteten Keton steigen bei aliph. Nitrilen mit n. Kette mit der Anzahl der C-Atome. 2. Die Ausbeuten sind den mit aliph. Organomagnesiumverb. erhaltenen bedeutend überlegen, indem die B. höherer Kondensationsprodd. zurücktritt. Vf. hält es für möglich, daß das Nitril in seiner Säureform, —C=NH , zersetzend auf aliph. $RMgX$ -Verb. wirkt u. sich polymerisiert, nicht dagegen auf C_6H_5MgX , das als Salz einer stärkeren Säure angesehen werden kann u. mit dem Nitril in seiner n. Form reagiert.

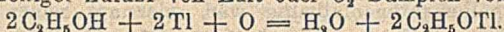
Versuche. 1. Benzonnitril. Es kommen molekulare Mengen zur Rk. Das Prod. wird mit W. zers., in Ä. aufgenommen u. durch Vakuumdest. zerlegt. Die Fraktionen, für sich weiter verarbeitet, ergeben der Reihe nach: Etwas Bzl., zurückgewonnenes Nitril (ca. 20%), Diphenyl (höchstens 2%). Hauptprod. (75%) ist *Diphenylketimin*, $(C_6H_5)_2C : NH$, Kp. 282° (vgl. MOUREU u. MIGNONAC, Ann. de Chimie [9] 14. 322; C. 1921. I. 497). Verdankt seine Stabilität offenbar den beiden Phenylgruppen. Gibt mit verd. H_2SO_4 quantitativ *Benzophenon* u. viel leichter als dieses das *Semicarbazon*, F. $164\text{—}165^\circ$. — Schließlich werden noch Spuren von Benzamid u. ein schwarzer Rückstand (2%) erhalten. — 2. Phenylacetonitril. Erhalten: Ziemlich viel Bzl., C_6H_5Br ; C_6H_5OH (ca. 1%), entstanden durch Oxydation des C_6H_5MgBr ; zurückgewonnenes Nitril (1—2%); Diphenyl. Dann folgt *Desoxybenzoin*, F. 60° aus A. (ca. 10%); *Semicarbazon*, F. 148° aus CH_3OH . Ferner *dimeres Phenylacetonitril* (ca. 30%), das bei ca. 260° unter teilweiser Depolymerisation überdest. u. beim Anrühren mit Ä. kristallisiert. F. 115° (vgl. RONDOU, Bull. Soc.

Chim. Belgique **31**. 233; C. 1923. I. 87). Schließlich *trimeres Phenylacetonitril* (ca. 35%), aus Bzl., F. 179°, l. in Säuren (RONDOU). — 3. Äthylenacetonitril. Erhalten: Bzl.; C₆H₅Br. Hauptprod. (75%) ist *Phenyltrimethylenketimin*, $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Fl. von brennendem Geschmack u. unangenehmem Geruch, Kp.₃₅ 135–136°, D.²⁰₄ 1,0663, n_D²⁰ = 1,56201, l. in A. u. Ä., unl. in k. W. Gibt mit trockenem HCl ein krystallin. Chlorhydrat. Von h. W. u. verd. Säuren wird es übergeführt in *Phenyltrimethylenketon*, angenehm riechende Fl., Kp. 239°, D.²⁰₄ 1,0566, n_D²⁰ = 1,5565 (vgl. PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 47. 840); *Semicarbazon*, am besten aus dem Ketimin zu erhalten, Nadeln aus CH₃OH, F. 189°. — Die höher sd. Prodd. konnten nicht identifiziert werden. — 4. Acetonitril. Wird mit 1,2 Mol. C₆H₅MgBr umgesetzt. Erhalten: Bzl.; C₆H₅Br. Hauptprod. (45%) ist *Acetophenon*, Kp. 200° (*Semicarbazon*, F. 199°); das Ketimin wird nicht erhalten. Dann folgt etwas Diphenyl. Ferner *2,4-Dimethyl-6-amino-3-cyanpyridin*, entstanden aus 2 Mol. des dimeren Nitrils unter Abspaltung von NH₃ (vgl. BRUYLANTS, Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 8. 7; C. 1923. I. 85); aus Chlf., F. 200–201°, nach einigen Tagen 155–160° (BRUYLANTS fand 222 bis 223° u. 157°). Schließlich wird noch ein aus A. in Nadeln von F. 144° krystallisierendes Prod. erhalten, dessen Natur nicht festgestellt werden konnte. — 5. Propionitril. Erhalten: Bzl.; C₆H₅Br; zurückgewonnenes Nitril (4–5%). Hauptprod. (ca. 80%) ist *Phenyläthylketon*, Kp. 208–210° (*Semicarbazon*, F. 179°). In den höheren Fraktionen wurden in sehr kleinen Mengen festgestellt: *Dipropionitril* als *Semicarbazon*, F. 123° (vgl. BAERTS, Bull. Soc. Chim. Belgique **31**. 184; C. 1923. I. 86), u. *Cyanäthin* als *Semicarbazon*, F. 192° aus Chlf. — 6. n-Butyronitril. Mit 1,5 Mol. C₆H₅MgBr. Erhalten: C₆H₅Br. *Butyrophenon* (über 90%), Kp. 220°; *Semicarbazon*, F. 187°. Ein höher sd. Prod., dessen *Semicarbazon* bei ca. 189° schm. (Bull. Soc. Chim. Belgique **31**. 397–410. 1922. Löwen.) LINDENBAUM.

Frantz Baerts, *Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf Nitrile. n-Butyronitril*. (Vgl. vorst. Ref.) Das *n-Butyronitril* reagiert durchaus analog dem Propionitril (vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique **31**. 184; C. 1923. I. 86). Es wird vorteilhaft dargestellt nach dem Verf. von MAILHE (C. r. d. l'Acad. des sciences **166**. 121; C. 1918. II. 110) durch Überleiten der Dämpfe von Buttersäuremethylester u. NH₃ über auf 490–500° erhitztes Al. Die obere Schicht des Destillats wird mit verd. HCl gewaschen, getrocknet, dest. u. mehrere Tage mit konz. NH₃ behandelt, schließlich über P₂O₅ fraktioniert. Kp. 117,5 bis 118,5°. — Bei der Einw. von C₂H₅.MgBr entweicht auch hier Äthan. Das Hauptprod. wird unter 25–30 mm dest. Erhalten: 1. *Äthylpropylketon*, Kp. 122°. Ausbeute ca. 40%. — *Semicarbazon*, F. 118°. — 2. Fraktion 158–165° ist wesentlich *Diäthylpropylcarbinol*, D.²⁰₄ 0,8373, n_D²⁰ = 1,42696, M_D = 40,21 (ber. 40,66). Gibt mit konz. H₂SO₄ das entsprechende *Octen*, Kp. 118–123°, D.²⁰₄ 0,7417, M_D = 38,34 (ber. 38,67). Die beiden Prodd. sind ident. mit denen von SOKOLOFF (Journ. f. prakt. Ch. [2.] **39**. 440). Daß das Carbinol seine Entstehung einer Verunreinigung des Nitrils mit Buttersäureester verdankt, ist wegen des ganz analogen Resultats beim Propionitril nicht wahrscheinlich. — 3. u. 4. Fraktionen 165–180° u. 180 bis 190°. Erstere Fraktion (über 30% des angewandten Nitrils) wird nochmals rektifiziert. Die Destillate zwischen 175–185° sowie obige Fraktion 180–190° scheiden langsam Nadeln aus, die, mit Ä. gewaschen, bei 115° schm. u. ident. sind mit dem *Cyanpropin*, (C₃H₇N)₂, von v. MEYER (Journ. f. prakt. Ch. [2.] **37**. 397). Gibt mit 30%ig. HCl (180–200°, 4–5 Stdn.) Nadeln (aus W.) der Oxybase des Cyanpropins. — Der fl. Bestandteil der Fraktionen ist *Dibutyronitril*, Kp.₃₀ 174°. — Die beiden Polymeren lassen sich durch verd. HCl trennen. Das Cyanpropin

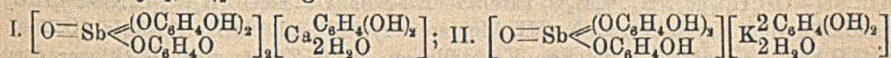
geht als Chlorhydrat in Lsg. u. wird mit NH_3 wieder gefällt. Das Dibutyronitril wird in *Butyryl- α -butyronitril*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$, übergeführt; Öl, $K_{p.30}$ 110–112°, K_p 215,5–216,5°, D_{20}^{20} 0,92605, $n_D^{20} = 1,43181$, $M_D = 38,93$ (ber. 38,91). — *Semicarbazon* (auch vom Dibutyronitril aus erhältlich), $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ON}_4$, aus CH_3OH , F. 88 bis 90°. — Gesamtausbeute an Dimerem ca. 25%, an Trimerem 8–10%. — 5. Fraktion 220–250°. Aus dem teerigen Prod. wurden mit Ä. + PAe. wenig Krystalle, F. 152–153°, erhalten, deren Natur nicht ermittelt werden konnte. (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 421–6. 1922. Löwen.) LINDENBAUM.

B. de Forcrand, Über Thalliumalkoholate. Vf. ist zunächst den alten Arbeiten von LAMY (Ann. de Chimie [3.] 67. 395. [4.] 3. 373) gefolgt. Tl unterscheidet sich von den Alkalimetallen darin, daß es weder mit W. noch Alkoholen reagiert, also zu wenig elektropositiv ist, um sich an die Stelle des H zu setzen. *Thalliumäthylat*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OTl}$, wird am besten erhalten, wenn man die Metallspäne unter einer Glocke bei gleichzeitiger Zufuhr von Luft oder O_2 Dämpfen von A. aussetzt:



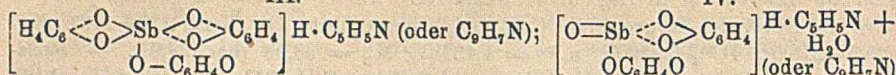
Ölige Fl., D. 3,55. Bildet das Ausgangsmaterial für die folgenden Verbb. — *Thalliummethylat*, CH_3OTl . Mit 4–5 Mol. absol. CH_3OH in der Kälte. Mikrokristallin. weißes Pulver. — *Thalliumhydroxyd*, TlOH . Mit 4 Mol. H_2O . Gelb. — *Monothalliumglykolat*, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{OTl}$. Mit der molekularen Menge Glykol. Gelb, mit grünlichem Reflex. — *Monothalliumglycerinät*, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_2\text{OTl}$. Sehr ähnlich, etwas grauer. — Die wss. Lsgg. der gelben Verbb. sind farblos. — *Thalliumphenolat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OTl}$. Mit der molekularen Menge Phenol in absol. Ä. Weiß, mikrokristallin. — *Thalliumacetat*, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Tl}$, ebenso dargestellt, gleicht dem Phenolat. — *Thalliumsulfat*, Ti_2SO_4 , wird am besten aus der Lsg. des TlOH in verd. H_2SO_4 erhalten. Reines Tl wird von verd. H_2SO_4 nicht angegriffen, selbst bei Berührung mit einem Pt-Draht ist die H-Entw. sehr schwach. — Obwohl das Element äußerst schwach positiv ist, gehört das Hydroxyd zu den stärksten Basen. Derartigen Widersprüchen begegnet man in der Chemie des Tl mehrfach. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 20–23. Paris.) LINDENBAUM.

R. Weinland und Rudolf Scholder, Über Antimonsäurebrenzcatechinverbindungen. Antimonsäure verbindet sich mit Brenzcatechin zu *Tribrenzcatechinantimonsäure*, $\text{O}=\text{Sb}(\text{—OC}_6\text{H}_4\text{OH})_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. Salze dieser Säure können leicht dargestellt werden; einige von ihnen sind wasserärmer, so daß ihnen ein anderes Anion zugrunde liegen muß; es sind auch Salze zu erhalten, die mehr Brenzcatechin als die ursprüngliche Säure enthalten; die Salze sind, wie die Säure, meistens grünlich gefärbt, wohl infolge geringer Zers. des Brenzcatechins. Von der oben formulierten Säure leiten sich folgende Salze ab: K, NH_4 , Na, Ag, Zn, Fe, Ni, Co, Mn, Cu u. Al. Salze mit mehr Brenzcatechin wurden bei Umsetzung der Säure mit Mg-, Ca- oder Ba-Salzen erhalten; ein Teil der Säure muß bei ihnen durch Hydrolyse Brenzcatechin verloren haben; die so erhaltenen Salze mit mehr als 3 Mol. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ enthalten die überschüssigen Moleküle mit dem Kation verbunden, denn ihre wss. Lsgg. geben mit FeCl_3 sogleich die bekannte Grünfärbung, während die Säure oder die n. übrigen Salze diese Rk. nicht geben. Die Konst. dieser Salze mit mehr als $3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ist folgende:

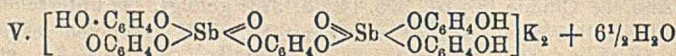


Ein entsprechendes K-Salz wurde auch erhalten, aber nur in Ggw. von mehr Brenzcatechin. Als einziges Salz, in dem die Säure dreibas. erscheint, wurde das Mercurisalz, $[\text{O}=\text{Sb}(\text{—OC}_6\text{H}_4\text{O})_3]_2\text{Hg}_3$, gefunden. — Durch Zusatz von viel $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ zur gel. Tribrenzcatechinantimonsäure erhält man mit Pyridin- oder Chinolinchlorhydrat Salze, die eine anhydrierte Tribrenzcatechinantimonsäure enthalten (III).

III.



Diese Formel liegt auch einem anomalen Pyridin- u. NH_4 -Salz zugrunde. — Aus kühflichem saurem pyroantimonischem K wurden ein Pyridin- u. Chinolinsalz erhalten, die sich von einer Dibrenzcatechinantimonsäure ableiten (IV.). Ein K-Salz mit zweikernigem Brenzcatechinantimonsäureanion (V.) entsteht aus II. u. KBr ; es ist stöchiometr. eine Doppelverb. von je 1 Mol. der K-Salze der Di- u. Tribrenzcatechinantimonsäure:



Isomorphe Mischungen der Tribrenzcatechinantimonsäure mit ihrem K- oder NH_4 -Salz wurden erhalten durch Einw. von $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ auf MERCK'sche Antimonsäure, die stark kaliumantimoniathaltig war, oder aus reiner Tribrenzcatechinantimonsäure u. ihrem K-Salz. Die erhaltenen Mischformen hatten gleichen Sb-Gehalt u. stimmten in der Krystallform mit der Säure überein; als K-Salz, das an der B. dieser Mischung beteiligt ist, ist ein Salz mit 4 W. anzusehen (n. K-Salz hat $\frac{1}{2}$ W.).

Alle dargestellten Verb. zeichnen sich (auch in Spuren) durch intensiv bitteren Geschmack aus. Säure u. Alkalisalze sind ll. in W. Die Salze der Erdalkalimetalle u. zweiwertigen Schwermetalle, sowie Al-Salz sind wl.; swl. sind Ag- u. Hg-Salz. In wss. Lsg. wird die Säure langsam hydrolysiert, u. FeCl_3 bei Ggw. von Alkali ergibt hiermit je nach dem Fortschritt der Hydrolyse eine mehr oder weniger intensive Rotfärbung. Die Alkalisalze erleiden gleichfalls Hydrolyse. Gibt man zu einer k. wss. Lsg. der zweiwertigen Schwermetallsalze wenig FeCl_3 (ohne Alkali), so bildet sich eine sofort wieder verschwindende Grünfärbung, die auf Zusatz von FeCl_3 nicht wieder auftritt. — Die wss. Lsg. der Säure u. Alkalisalze wird durch verd. Säuren oder Alkalien nicht gefällt. Das Festhaften des Sb zeigt sich auch darin, daß durch H_2S in der Kälte nur langsam Sb_2S_3 gebildet wird. Durch Zusatz von J-Lsg. (+ HCl) zur Säure oder zur Lsg. eines ihrer Salze wird nur allmählich ein Teil des Antimons reduziert. — Die Koordinationszahl des Sb in allen diesen Verb. beträgt 4.

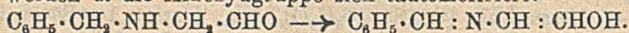
Experimentelles. *Tribrenzcatechinantimonsäure*, $[\text{O}=\text{Sb}(\text{---OC}_6\text{H}_4\text{O})_3]\text{H}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Darst.: SbCl_5 in zehnfache Menge W. gießen, ausgefälltes $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit W. waschen, bis Cl entfernt ist; zu 1 Sb in dieser Paste werden direkt 3 Mol. Brenzcatechin gegeben u. auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine gelbgrüne Lsg. entstanden ist; hieraus blaß gelbgrüne rechtwinkelige Tafeln, ll. in W., sauer reagierend, ll. in A, Ä., Aceton u. Eg., unl. in CH_3OH u. Bzl., läßt sich aus konz. h. Lsg. umkrystallisieren, kann aus ihr auch mit 20%ig. HCl gefällt werden. Bei vorsichtigem Erhitzen zu grüner Fl. schm., bei stärkerem Erhitzen Zers. Die Säure kann auch hergestellt werden aus Acidum stibicum (MERCK) über das K-Salz II. u. Ba-Salz. — *Kaliumsalz*, $[\text{O}=\text{Sb}(\text{---OC}_6\text{H}_4\text{O})_3]\text{H}_2 \cdot \text{K} \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, schiefwinklige Tafeln, l. in h. W., schwach sauer gegen Phenolphthalein u. Lackmus. — *Ammoniumsalz*, $[\text{O}=\text{Sb}(\text{---OC}_6\text{H}_4\text{O})_3]\text{H}_2\text{NH}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, Tafeln. — *Na-Salz*, $[\text{O}=\text{Sb}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_3]\text{H}_2\text{Na} \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, quaderförmige Krystalle mit NaOH , kleinere Krystalle mit NaCl ; *Ag-Salz*, $[\text{O}=\text{Sb}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_3]\text{H}_2\text{Ag}$, weiße, würfelige Kryställchen durch Zusatz von HNO_3 vor dem Füllen mit AgNO_3 , ohne HNO_3 Stäbchen. — *Zinksalz*, $[\text{O}=\text{Sb}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_3]\text{H}_2\text{Zn} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, blaßgrüne Würfelchen, kombiniert mit Oktaedern, bei langem Stehen im Vakuum über H_2SO_4 werden nur 2 W. abgegeben. *Ferrosalz*, $[\text{O}=\text{Sb}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_3]\text{H}_2\text{Fe} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, blaßgrün, ebenso Ni-Salz, $[\text{O}=\text{Sb}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_3]\text{H}_2\text{Ni} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; *Co-Salz*, $[\text{O}=\text{Sb}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_3]\text{H}_2\text{Co} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, graurötliches krystallin. Pulver; *Mangansalz*, $[\text{O}=\text{Sb}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_3]\text{H}_2\text{Mn} \cdot$

8H₂O, grün; Cu-Salz, [O=Sb(OC₆H₄O)₃]H₄Cu·8H₂O, ebenso; *Al-Salz*, [O=Sb(OC₆H₄O)₃]H₄Al·15H₂O, grün, u. Mk. lange Täfelchen, im Vakuum über H₂SO₄ gehen 12 W. fort. — *Mg-Salz*, [O=Sb(OC₆H₄O)₃]H₄Mg + C₆H₄(OH)₂ + 2H₂O, grün, u. Mk. zuweilen Würfelchen. W. wird im Vakuum abgegeben. — *Ca-Salz*, [O=Sb(OC₆H₄O)₃]H₄Ca + C₆H₄(OH)₂ + 2H₂O (I.), aus Lsg. der Säure mit doppelter Menge des berechneten CaCl₂, grüne Blättchen, aus W. umkristallisiert fast farblos; W. wird im Vakuum nicht abgegeben. *Ba-Salz*, [O=Sb(OC₆H₄O)₃]H₄Ba + 2C₆H₄(OH)₂ + 2H₂O, farblose Säulen oder Platten, im Vakuum wird kein W. abgegeben. Konz. Lsg. mit 1/10-n. H₂SO₄ gibt Tribrenzcatechinantimonsäure. — *K-Salz*, [O=Sb(-OC₆H₄O)₃]H₄K + 2C₆H₄(OH)₂ + 2H₂O (II.), durch Erhitzen von Acidum stibicum (MERCUR) (1 Atom Sb) mit 3 Mol. C₆H₄(OH)₂ in vierfacher Menge W., bis die Fl. gelbgrün geworden ist; weiße Nadeln, aus W. umkristallisierbar, l. in A. u. Ä., ohne Zers. schm., wss. Lsg. + FeCl₃ tiefgrün, W. wird im Vakuum nicht abgegeben. Entsteht auch aus antimonsaurem K (1 Mol.) + 6 Mol. C₆H₄(OH)₂ in W. — *Chloropentaquochromisalz*, [O=Sb(-C₆H₄O)₃]H₄[CrCl₅H₂O] + 2O=Sb(-OC₆H₄OH)₃ + 18H₂O; B.: 5,6 g Säure in 10 ccm h. W. versetzt mit 4 g Chromichloridhexahydrat. Grüne, vierscitige Blättchen, ll. in W., im Vakuum über H₂SO₄ verwitternd. — *Mercurisalz*, [O=Sb(OC₆H₄O)₃]H₄Hg, Darst.: 1 g Säure in 3 ccm W. allmählich versetzt mit konz. Lsg. von bas. gelbem Quecksilbersulfat, graugrün, u. Mk. Nadelchen. — *Pyridinsalz*, [Sb(O₂C₆H₄)₃]H·C₅H₅N (III.), Darst.: 5,6 g Säure in 100 ccm h. W. + 4,4 g C₆H₄(OH)₂ + C₅H₅N in überschüssiger HCl, weißes Pulver, u. Mk. Nadelchen. Entsteht auch aus II. (7,6 g in 200 ccm W. + 1/100 Mol. C₅H₅N, HCl. — *Chinolinsalz*, [Sb(O₂C₆H₄)₃]H·C₉H₇N, gelbe Flocken, u. Mk. scheinbar ölig, allmählich gelbe Nadelchen bildend. — *Anomales Pyridinsalz*, [Sb(O₂C₆H₄)₃]H·2C₅H₅N, durch Lösen von III. in h. Pyridin, weiße Nadelchen; beim Befeuchten mit W. Zers. — *Anomales Ammoniak Salz*, [Sb(O₂C₆H₄)₃]H·3NH₃, aus konz. Lsg. der Säure + 25%ig. NH₄OH, weiße Stäbchen, schwach nach NH₃ riechend, unter W. entsteht n. NH₄-Salz. — *Pyridinsalz*, [OSb(O₂C₆H₄)₃]H·C₅H₅N + H₂O (IV.), durch Erhitzen von 4 g KSbO₃ + 4 g Brenzcatechin mit 80 ccm W., nach Filtrieren mit h. Lsg. von salzsaurem Pyridin versetzen. Weiße Nadeln. — *Chinolinsalz*, [OSb(O₂C₆H₄)₃]H·C₉H₇N, goldgelbe Nadeln. — *Kaliumsalz*, [O₂Sb₂(OC₆H₄OH)₃·(O₂C₆H₄)₃]K₂ + 6 1/2 H₂O (V.), aus 7,6 g II. in 120 ccm W. + konz. Lsg. von KBr (6 g), farblose Täfelchen von Rhomboidform. Über die Darst. der isomorphen Mischungen der Tribrenzcatechinantimonsäure mit Kaliumtribrenzcatechinatoantimoniatetrahydrat vgl. Tabelle im Original. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 343–68. Würzburg.)

HABERLAND.

Paul Staub, *Über den Mechanismus der Isochinolinsynthesen aus Derivaten des Benzylamins*. Vf. hat an einer Anzahl neuer Verbb. die Bedingungen zu ermitteln versucht, unter denen Deriv. des Benzylamins befähigt sind, unter Ringschluß Isochinoline zu bilden. — 1. *Benzylaminoisopropylalkohol*, C₁₀H₁₃ON = C₆H₅·CH : N·CH₂·CHOH·CH₃. Nitroisopropylalkohol wird nach HENRY (C. r. d. l'Acad. des sciences 120. 1205) unter verbesserten Bedingungen dargestellt u. nach TORDOIR (Bull. Soc. Chim. Belgique 1901. 695; C. 1902. I. 716) zu Aminoisopropylalkohol reduziert. Letzterer wird mit der berechneten Menge Benzaldehyd kondensiert (Wasserbad, 4 Stdn.). Nadeln oder Blättchen aus Lg. oder Bzl. + PAe., F. 76 bis 76,5°. — 2. *Benzylaminoisopropylalkohol*, C₁₀H₁₃ON. Aus Benzylchlorid u. Aminoisopropylalkohol (110–130°, 4 Stdn.). Dickes Öl, Kp.₁₁ 142° (vgl. UEDINCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 967; C. 99. I. 1021). — 3. *Benzyl-β-oxyäthylbenzolsulfamid*, C₆H₅·CH₂·N(SO₂C₆H₅)·CH₂·CH₂·OH. Aus Benzylbenzolsulfamid u. überschüssigem Äthylenoxyd (170°, 7 Stdn.). Dicke, langsam kristallisierende Fl. — 4. *Benzyl-β-bromäthylbenzolsulfamid*, C₁₅H₁₆O₂NBrS. Aus der Na-Verb. des Benzylbenzolsulfamids, erhalten mit Na-Draht in Ä., u. Äthylenbromid auf dem Wasserbad.

Krystalle aus A., F. 82,5—83°, Zers. bei 225°. Gibt mit einem weiteren Mol. Benzylbrenzolsulfamid u. KOH *Dibenzyläthylendibenzolsulfamid*, $C_{28}H_{28}O_4N_2S_2$, Blättchen aus Eg., F. 220° (vgl. BLEIER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1828; C. 99. II. 195). — 5. *Phenacylbenzylbrenzolsulfamid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(SO_2C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Ebenso mit Bromacetophenon. Amorph. — 6. *Phenacylbenzylacetamid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO_2CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus der Na-Verb. des Benzylacetamids u. Bromacetophenon in Toluol. Dicker Sirup. — Keine dieser Verb. konnte mit den üblichen Kondensationsmitteln in ein Isochinolinderiv. übergeführt werden. Vf. zieht daraus u. aus dem Vergleich mit den bekannten Isochinolinsynthesen nach POMERANZ aus Verb. der allgemeinen Formel $C_6H_5 \cdot CR : N \cdot CH_2(OC_2H_5)_2$ (R = H, Alkyl oder Acyl) folgende Schlüsse: Isochinoline bilden sich nur, wenn die Seitenkette zwei konjugierte Doppelbindungen enthält oder die Möglichkeit zu ihrer B. gegeben ist, u. wenn sich außerdem in β -Stellung zum N eine OH- oder OR-Gruppe befindet. Diese Bedingungen sind bei Keiner der vom Vf. dargestellten, wohl aber bei den POMERANZschen Verb. erfüllt, desgleichen bei der FISCHERSchen Synthese aus Benzylaminoacetaldehyd, wenn nämlich durch die rauchende H_2SO_4 zunächst 2H fortoxydiert werden u. die Aldehydgruppe sich tautomerisiert:

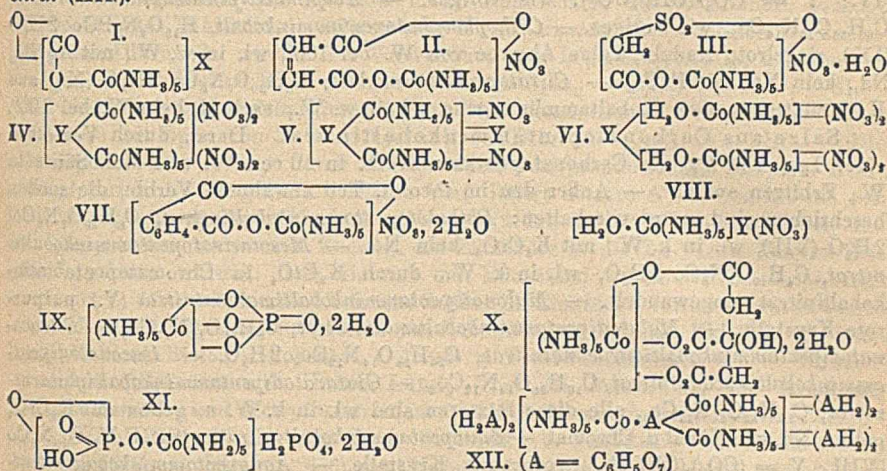


(Helv. chim. Acta 5. 888—94. 1922. Genf.)

LINDENBAUM.

James Cooper Duff, *Komplexe Metallamine*. Teil VIII. *Die Einführung zwei- und dreibasicher organischer Säureradikale in den Pentamminkobaltkomplex*. (VII. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 450; C. 1922. III. 1221.) Durch Einw. von Na-Salzen der Oxalsäurereihe auf Aquopentamminkobaltnitrat oder aus den freien Säuren u. Carbonatopentamminkobaltnitrat lassen sich zwei- u. dreibas. organ. Säurereste in die komplexe Co-Verb. einführen. Ähnlich gebaut wie die Carbonatopentamminkobaltisalze (I.) sind die Salze, die man erhält aus Aquopentamminkobaltnitrat u. malein- bzw. sulfoessigsäurem Na (II. u. III.). Typen der Formel IV. (Y = organ. Säureradikal) werden mit den Na-Salzen folgender Säuren erhalten: Malon-, Malein-, Äpfel-, Citronen-, Itacon-, Glutar- u. Adipinsäure. Diese Verb. sind als Dekamminkobaltnitrate zu bezeichnen, ebenso wie die aus mesoweinsäurem u. methionsäurem Na erhaltenen (V.). Aquopentamminsalze (VI.) wurden erhalten aus den Na-Salzen der Bernstein-, Wein- u. Fumarsäure. Die Salze V. u. VI. werden durch W. (worin wl.) in Aquopentamminsalze umgewandelt; verd. HNO_3 verwandelt sie in Aquopentamminkobaltnitrat; sie weichen also in ihren Eigenschaften ab von den von WERNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3916; C. 1909. I. 13) beschriebenen Dekamminkobaltisalzen u. sind den Pentamminverb. ähnlich. Vf. schlägt vor, diesen Typ als *Acidodipentamminkobaltisalze* zu bezeichnen. Wss. Lsgg. von Aquopentamminsalz mit den Na-Salzen der organ. Säuren geben nicht ganz reine Salze II. u. V., sondern Gemische mit Aquosalz; aus Carbonatopentamminnitrat bereitetes Aquopentamminnitrat gibt mit den Na-Salzen Verb., die frei von Aquosalz sind. Vielleicht wird durch $NaNO_3$ ein Gleichgewichtszustand hervorgerufen zwischen Nitratopentamminnitrat u. Aquopentamminnitrat; das organ. Radikal ersetzt dann das Nitrat in dem Komplex u. veranlaßt so die B. von Nitratosalz, bis die Rk. mit dem organ. Na-Salz vollendet ist. — Aus den freien organ. Säuren u. Carbonatopentamminkobaltnitrat bilden sich wieder im Falle der Malein- u. Sulfoessigsäure II. bzw. III., auch Phthalsäure bildet solch eine Verb. (VIII.). Ein anscheinend gleiches Salz wurde mit Mesoweinsäure erhalten, das jedoch in verschiedener Beziehung von den drei vorigen abwich. Diese gleichen dem Carbonatopentamminkobaltnitrat, indem sie mit K_2CrO_4 kein Chromatosalz gaben, während Mesoweinsäure sich entgegengesetzt verhielt. — Dipentamminkobaltisalze (IV.) wurden nach dieser zweiten Methode erhalten aus: Malon-, Äpfel-, Itacon-, Citracon- u. Glutarsäure; sie gaben mit K_2CrO_4 gelbe Ndd. — Aquopent-

amminsalze (VIII.) gaben folgende Säuren: Bernstein-, Wein-, Adipin-, Fumar- u. Methionsäure, wobei aus den Leitfähigkeitsmessungen jedoch zu schließen war, daß die drei ersteren auch daneben noch Dipentamminalsalze bildeten. Durch K_2CrO_4 entstand aus diesen Verbb. Chromatopentamminkobaltinitrat. — Mit Citronensäure u. Orthophosphorsäure bezw. ihren Na-Salzen gelingt ebenfalls die Einführung dieser dreibas. Reste in den Pentamminkomplex. Es entstehen *Orthophosphatopentamminkobalt* (IX.) u. *Citratopentamminkobalt* (X.) aus den Na-Salzen u. Aquopentamminnitrat. Aus den freien Säuren u. Carbonatopentamminkobaltinitrat entstehen *Orthophosphatopentamminkobaltdiphosphat* (XI.) u. *Citratotripentamminkobaltdicitrat* (XII.).



Experimentelles. Salze aus Aquopentamminkobaltinitrat. 5 g Carbonatopentamminkobaltinitrat, 20 ccm W. u. 20 ccm 2-n. HNO_3 auf 45° erwärmt bis CO_2 -Entw. beendet, dann mit 2-n. NaOH neutralisiert u. hierzu das Na-Salz der organ. Säure gegeben (bei 45°), nach 20 Minuten langem Erwärmen wird die filtrierte Lsg. mit 8 ccm A. versetzt; B. von Krystallen dauert oft wochenlang; die meisten dieser Verbb. sind rosafarbige Krystalle, wl. in k. W. — *Aquopentamminkobaltioxalat*, $[\text{H}_2\text{OCo}(\text{NH}_3)_5]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$, ziegelrot. — *Oxalatopentamminkobaltinitrat*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_6\text{Co}, 2\text{H}_2\text{O}$, aus vorigem in h. W. mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, ziegelrot, wl. in k. W. — *Malonatodipentamminkobaltinitrat*, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_9\text{N}_{14}\text{Co}_2, \text{H}_2\text{O}$ [IV.; Y = $\text{CH}_2(\text{COO})_2$], rosa Platten, wss. Lsg. gibt mit BaCl_2 beim Kochen Nd., mit K_2CrO_4 entsteht ein braungelbes Chromat. — *Sulfacetatopentamminkobaltinitrat*, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}_6\text{SCo}, \text{H}_2\text{O}$ (III.), wl. in W., wss. Lsg. gibt keinen Nd. mit K_2CrO_4 . — *Methionatopentamminkobaltinitrat-methionat*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_{13}\text{N}_{12}\text{S}_4\text{Co}_2$ [V.; Y = $\text{CH}_3(\text{SO}_2\text{O})_2$] wss. Lsg. gibt mit K_2CrO_4 Gemisch von Nitrat u. Chromat. — *Mesotartratodipentamminkobaltinitratmesotartrat*, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_{13}\text{N}_{14}\text{Co}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ [V.; Y = $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_2(\text{COO})_2$], W. wird bei 100° noch nicht abgegeben; w. wss. Lsg. + K_2CrO_4 braungelben Nd. von Nitrat u. Chromat. — *Aquopentamminkobaltitartratdinitrat*, $\text{C}_4\text{H}_{38}\text{O}_{20}\text{N}_{14}\text{Co}_2$ [VI.; Y = $\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COO})_2$], braunrote rhomb. Krystalle, in w. W. mit K_2CrO_4 braune Krystalle von Chromatopentamminkobaltinitrat. — *Aquopentamminkobaltsuccinatdinitrat*, $\text{C}_4\text{H}_{38}\text{O}_{18}\text{N}_{14}\text{Co}_2$ (VI.), wl. in k. W., l. in h. W., Verh. gegen K_2CrO_4 wie voriges. — *Aquopentamminkobaltifumaratdinitrat*, $\text{C}_4\text{H}_{38}\text{O}_{18}\text{N}_{14}\text{Co}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ (VI.; Y = $\text{CO}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2$), wl. in W., mit AgNO_3 Nd. von Ag-Fumarat, gegen K_2CrO_4 wie voriges; bei 100° wird Hälfte des W. abgegeben. — *Maleinatodipentamminkobaltinitrat*, $\text{C}_4\text{H}_{38}\text{O}_{16}\text{N}_{14}\text{Co}_2$ (IV.; Y = $\text{CO}_2 \cdot \text{CH} : \text{CHCO}_2$), wl. in w. W., mit BaCl_2 erst nach längerem Erhitzen Nd. von Ba-Maleinat; mit K_2CrO_4 braungelber Nd. vom Chromat. — *Maleinato-*

pentamminkobaltinitrat, $C_4H_{17}O_7N_6Co$ (II.), aus dem Filtrat des vorigen durch $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen auf 60° , wl. in W., kein Nd. mit K_2CrO_4 . — *Malatodipentamminkobaltinitrat*, $C_4H_{24}O_{17}N_{14}Co_2$ (IV.; $Y = CO_2 \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot CO_2$), mit K_2CrO_4 in w. Lsg. brauner Nd. von Chromat. — *Phthalatodipentamminkobaltinitrat*, $C_8H_{34}O_{16}N_{14}Co_2$ (IV.; $Y = C_6H_4(COO)_2$), wl. in w. W., Rk. auf Phthalsäure erst nach Erhitzen mit NH_4OH ; mit K_2CrO_4 braungelber Nd. — *Citratodipentamminkobaltinitrat*, $C_6H_{34}O_{16}N_{14}Co_2$ (IV.; $Y = CO_2 \cdot C(CH_2) : CH \cdot CO_2$), wss. Lsg. mit K_2CrO_4 braungelber Nd. — *Itaconatodipentamminkobaltinitrat*, $C_5H_{34}O_{16}N_{14}Co_2$ (IV.; $Y = CO_2 \cdot C : (CH_2)CH_2CO_2$), wie voriges. — *Glutaratodipentamminkobaltinitrat*, $C_6H_{38}O_{16}N_{14}Co_2$ (IV.; $Y = CO_2 \cdot (CH_2)_3CO_2$), wie voriges. — *Adipinatodipentamminkobaltinitrat*, $C_8H_{38}O_{16}N_{14}Co_2$, wie voriges. — *Orthophosphatopentamminkobalt*, $H_{15}O_4N_5PCo \cdot 2H_2O$ (IX.), ziegelrote Nadeln, keine Abgabe von W. bei 100° , wl. in w. W., mit $AgNO_3$ Nd., kein Nd. mit $FeCl_3$. — *Citratopentamminkobalt*, $C_6H_{20}O_7N_6Co \cdot 2H_2O$ (X.), aus Kaliumcitrat u. dem Kobaltamminreagens, wl. in w. W., verliert kein W. bei 100° .

Salze aus Carbonatopentamminkobaltinitrat. Darst. durch Versetzen einer Lsg. von 5 g der Carbonatopentamminverb. in 10 ccm W. u. 1 Mol. Säure in W., Erhitzen auf 60° . — Außer den im theoret. Teil erwähnten Verbb., die soeben beschrieben sind, wurden erhalten: *Phthalatopentamminkobaltinitrat*, $C_8H_{19}O_7N_6Co \cdot 2H_2O$ (VII.), wl. in k. W., mit K_2CrO_4 kein Nd. — *Mesotartratopentamminkobaltinitrat*, $C_4H_{19}O_9N_6Co \cdot 3H_2O$, wl. in k. W., durch K_2CrO_4 in Chromatopentamminkobaltinitrat umgewandelt. — *Malonatopentamminkobaltimalonatnitrat* (V.) purpurote Krystalle. — *Malatodipentamminkobaltimalatnitrat*, $C_8H_{38}O_{16}N_{12}Co_2$. — *Citratodipentamminkobalticitratnitrat*, $C_{10}H_{38}O_{14}N_{12}Co_2 \cdot 2H_2O$. — *Itaconatodipentamminkobaltitacatonitrat*, $C_{10}H_{38}O_{14}N_{12}Co_2$. — *Glutaratodipentamminkobaltigliutaratnitrat*, $C_{10}H_{42}O_{14}N_{12}Co_2$, alle diese letzteren sind wl. in k. W. u. geben mit K_2CrO_4 gelben Nd. von Nitrat u. Chromat. — *Aquopentamminkobaltinitrat tartrat*, $C_4H_{21}O_{10}N_6Co$ [VIII.; $Y = (CO_2)_2(CHOH)_2$], rotbraune Krystalle. — *Aquopentamminkobaltinitrat fumarat*, $C_4H_{19}O_8N_6Co \cdot 2H_2O$. — *Aquopentamminkobaltinitradipinrat*, $C_6H_{28}O_8N_6Co$. — *Aquopentamminkobaltinitrat methionat*, $CH_{19}O_{10}N_6S_2Co \cdot H_2O$ [VIII.; $Y = (SO_2)_2CH_2$]. Diese Aquosalze sind wl. in W., durch K_2CrO_4 entsteht aus ihnen Chromatopentamminkobaltinitrat. — *Orthophosphatopentamminkobaltidiorthophosphat* [$HPO_4 \cdot CO(NH_2)_2$] $H_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (XI.). B. durch Zufügen von 5 g des Carbonatnitrats zu 3 g H_2PO_4 in 25 ccm w. W. (40°), rotbraune Nadeln, wl. in k. W., ll. in verd. Alkali oder Mineralsäuren; W. wird bei gewöhnlicher Temp. über H_2SO_4 abgegeben; schm. im Dampftrockenschrank. — *Citratopentamminkobaltidicitrat*, $C_{14}H_{34}O_{19}N_{15}Co_2$ (XII.). B.: 5 g des Carbonatnitrats + 4 g Citronensäure in 40 ccm w. W. (50°), blaßrote Krystalle; wss. Lsg. reagiert sauer, l. in $NaHCO_3$, woraus durch Säure nicht ausfällbar. — Über die Ergebnisse der Messung der elektr. Leitfähigkeit vgl. Tabelle im Original. (Journ. Chem. Soc. London 123. 560–75. Birmingham.) HA.

Tokio Mito, Über die asymmetrische Spaltung der racemischen Polypeptide durch abgetötete Bakterien. II. Mitteilung. Abgetötete Bakterien (*B. coli* u. *Staphyloc. albus*) spalten Glycyl-d,l-tyrosin in die opt.-akt. Komponenten u. das Glycyl-l-tyrosin weiter. (*Acta scholae med. univ. imp. Kioto* 5. 27–32. 1921. Kioto, Med. Univ. Klin.; *Ber. ges. Physiol.* 16. 17. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

Emil Erlenmeyer† und **Hans Erlenmeyer**, Über die asymmetrische Synthese. (Vgl. *Biochem. Ztschr.* 97. 198; *C.* 1919. III. 1029.) Die Fähigkeit, die Überführung ungesätt. Verbb. in gesätt. im a. Sinne zu beeinflussen, ist allen opt.-akt. Molekülen eigen u. kann unter geeigneten Versuchsbedingungen festgestellt werden. Die opt. Antipoden der induzierenden Substanz erweisen sich auch bzgl. ihrer a. Induktion in entgegengesetzter Richtung wirksam. *d*-Phenylmilchsäure ruft *l*-Zimtsäuredibromid hervor, *l*-Phenylmilchsäure das *d*-Zimtsäuredibromid. Ein Vergleich verschiedener induzierender, also opt.-akt. Stoffe zeigt aber, daß die Richtung ihrer

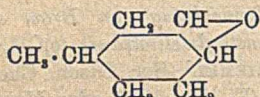
opt. Aktivität in keinerlei gesetzmäßiger Beziehung zu der von diesen Stoffen induzierten Aktivität steht. Man kommt so zu 2 Reihen von Verb. *D*-(rechts)-asymmetr. wirksame, wenn sie linksdrehendes Zimtsäuredibromid erzeugen, u. *L*-asymmetr. wirksame, wenn sie rechtsdrehendes Zimtsäuredibromid induzieren. Vff. untersuchen nun die Induktionswrkg. von *l*-Arabinose, *d*-Glucose, *d*-Fructose, Rohrzucker u. Milchzucker auf die Bromaddition an Zimtsäure. Dabei erwiesen sich Zusätze gewisser Salze bezw. Oxyde als nützlich, von denen insbesondere ZnO , $ZnCl_2$ u. $ZnBr_2$ hervorzuheben sind. Doch wechselt der Einfluß der beiden Halogenide sehr mit der induzierenden Substanz. *d*-Glucose erzeugt linksdrehendes Dibromid, desgleichen die Lävulose u. der Rohrzucker; die *l*-Arabinose erzeugt rechtsdrehendes Dibromid, u. Milchzucker ist unwirksam. Die höchsten Drehungswerte des Dibromids wurden bei Verwendung von Lävulose erreicht, u. zwar nur in Ggw. von ZnO ohne anderweitigen Salzzusatz. $[\alpha]_D = -23,6^\circ; -26,0^\circ; -31,5^\circ$. Auch bei der α -Methylzimtsäure führte die Bromaddition unter dem Einfluß der *d*-Fructose in Ggw. von ZnO zu hochaktivem Dibromid. $[\alpha]_D = -22,7^\circ$. — Die α -Methylzimtsäure wurde durch Kondensation von propionsaurem Äthyl u. Benzaldehyd durch N_2 dargestellt. Dieses Verf. liefert bessere Ausbeuten als die von PERKIN angegebene Methode. — Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daß die Komponenten, also der Zucker, die Zimtsäure u. die Zn-Verb. längere Zeit mit W. gekocht wurden. Der klebrige unl. Rückstand wurde in Chlf. suspendiert u. bromiert. Ob in ihm eine Verb. aus Zucker-Zn-Zimtsäure vorliegt, konnte wegen seiner Unlöslichkeit nicht festgestellt werden. (Biochem. Ztschr. 133. 52–62. 1922. Berlin-Dahlem, Biolog. Reichsanst. f. Land- u. Forstwissenschaft.) OHLE,

Einar Billmann und Hakon Lund, Über die Einwirkung von Brom auf Methylcumarsäure und Methylcumarinsäure. α, β -Dibrommethylmelilotsäure, $(o)C_8H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$, wird nach STOERMER u. FRIEMEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1843; C. 1911. II. 686) aus Methylcumarsäure (F. 185–186°) oder Methylcumarinsäure (F. 93,6°) dargestellt. In beiden Fällen bildet sich dieselbe Säure von F. 175° (aus Toluol). Ausbeute 85–95%. Eine isomere Säure wurde nicht beobachtet. Die Konfiguration ist vorläufig unbekannt. Durch Red. mit Zinkstaub in h. A. geht sie in Methylcumarsäure über. — α -Brom- β -oxymethylmelilotsäure, $C_{10}H_{11}O_4Br$. Aus der obigen Säure u. W. bei Zimmertemp. in 12 Stdn. Aus Toluol, F. 134°; aus W. mit $1 H_2O$, F. 94–95°. Daß das Br in α steht, folgt aus der Rk. gegen Phenol. Wird von HBr in h. Eg. in Dibrommethylmelilotsäure, von Zinkstaub u. A. in Methylcumarsäure übergeführt. — β -Anisyl- α -bromacrylsäure, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CBr \cdot CO_2H$. Aus der vorigen Verb. mit sd. Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat (5 Stdn.). Nadeln, F. 171° (vgl. PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 39. 422). — Brommethoxytyrol, C_9H_9OBr . Aus Dibrommethylmelilotsäure mit Wasserdampf. Öl, $Kp_{14-16} 142-143^\circ$. — $\alpha, 5$ -Dibrom- β -oxymethylmelilotsäure, $C_{10}H_{10}O_4Br_2$. Aus obiger Bromoxymethylmelilotsäure u. Br_2 in wss. Lsg. bei Zimmertemp. Das bromierende Agens ist hier wahrscheinlich HOBr, da Br_2 in indifferenten Medien den Benzolkern nicht angreift. Aus Bzl., F. 137°. Ist dimorph mit der Säure von F. 153–154° von READ u. ANDREWS (Journ. Chem. Soc. London 119. 1782; C. 1922. I. 681), wird wie diese von wss. $KMnO_4$ zu 5-Brom-2-methoxybenzoesäure, F. 119–120°, oxydiert u. geht beim Erhitzen über den F., noch leichter durch Impfen mit einer Spur dieser Säure, in sie über. Ist die höher schm. Säure einmal vorhanden, so gelingt die Darst. der tiefer schm. Säure infolge in der Luft vorhandener Krystallkeime der ersteren nicht mehr. Die Erscheinung erinnert an die Trimorphie der Allozimtsäure (vgl. BILLMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 182; C. 1909. I. 529). — $\alpha, \beta, 5$ -Tribrommethylmelilotsäure, $C_{10}H_7O_4Br_3$. Aus Methylcumar- oder -cumarinsäure in n.-NaOH u. Br_2 in KBr-Lsg. bei Zimmertemp. Das KBr drückt die Hydrolyse des Br_2 u. damit die Konz. des HOBr so weitgehend

herab, daß letzteres die Br_2 -Addition nicht mehr verhindert (vgl. BILLMANN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 36, 313; C. 1918. I. 1148) u. nur noch auf den Benzolkern substituierend einwirkt. Krystalle aus Eg., dann Toluol, F. 197°. Entsteht auch aus Dibrommethylmelilotsäure, wenn deren Eg.-Lsg. in Bromw. gegossen wird, sowie aus α , 5-Dibrom- β -oxymethylmelilotsäure mit HBr in Eg. Wird von KMnO_4 zu 5-Brom-2-methoxybenzoesäure oxydiert. — β -Oxymethylmelilotsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Eine sd. wss. Lsg. von Methylcumarinsäure wird in eine wss. Lsg. von $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$, das vorher mit etwas Eg. befeuchtet wurde, gegossen. Der Nd. — wahrscheinlich $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHH}_2\text{COO}$, aber nicht rein zu erhalten — wird in verd. NaOH mit H_2S behandelt, das Prod. schließlich ausgeäthert. Prismen aus CCl_4 , F. 88,5°. Wird von sd. verd. H_2SO_4 in Methylcumarsäure übergeführt. — 5-Brom- β -oxymethylmelilotsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br}$. Aus der vorigen Verb. mit Bromwasser bei 30–40°. Aus Bzl., F. 108°. Wird von KMnO_4 zu 5-Brom-2-methoxybenzoesäure oxydiert. — o-Methoxybenzoesäure (erhalten durch Oxydation von Methylcumarinsäure mit KMnO_4 ; F. 101,5°) wird von Bromwasser ebenfalls fast quantitativ zu 5-Brom-2-methoxybenzoesäure bromiert. — Daß HOBr in der Tat kernbromierend wirkt, folgt daraus, daß mehrfach sowohl mit Bromwasser als mit von Br_2 freier HOBr-Lsg. dieselben Bromierungsprodd. erhalten wurden. (Ann. de Chimie [9] 18. 263 bis 282. 1922. Kopenhagen.)

LINDENBAUM.

Marcel Godchot und Pierre Bedos, Über das Oxyd des Δ_8 -Methylcyclohexens und die Dimethylcyclohexanole. Ebenso wie das Cyclohexenoxyd (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 461; C. 1922. I. 859) verhält sich das Δ_8 -Methylcyclohexenoxyd,



$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$, nebenstehender Konst. gegen Organomagnesiumverbb. Es wird gewonnen, wenn Δ_8 -Methylcyclohexen, dargestellt durch Dehydratation von p-Methylcyclohexanol, mit J_2 u. HgO u. das so gebildete Jodhydrin in Ä. mit KOH behandelt wird.

Oder man oxydiert das Δ_8 -Methylcyclohexen mit Benzopersäure. Stark riechende Fl., Kp. 141–142° (korr.), D_4^{14} 0,949, n_D^{14} = 1,4518, M_D = 31,54 (ber. 31,80). — 1-Methylcyclohexandiol (3,4), $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$, entsteht aus dem Oxyd mit der dreifachen Menge W. (130°, 6 Stdn.) u. Vakuumdest. Tafeln aus A. + Bzn., F. 60°. Entsteht auch aus dem Methylcyclohexendibromid (Kp.₁₂ 94–95°) von HARRIES u. SEITZ (LIEBIGS Ann. 395. 253; C. 1913. I. 1022) mit sd. wss. KOH. — Diphenylurethan, F. 176–177°. — Bringt man obiges Oxyd bei 0° mit CH_3MgJ zusammen u. dest. den Ä. ab, so bildet sich unter heftiger Rk. (Kühlung!) ein Dimethylcyclohexanol, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$. Angenehm riechende Fl., Kp. 173–174° (korr.), D_4^{18} 0,9106, n_D^{18} = 1,452, M_D = 37,81 (ber. 38,34). Es ist zweifellos ein Stereoisomeres entweder des 1,3-Dimethylcyclohexanols (4) oder des 1,4-Dimethylcyclohexanols (2), denn es gibt kein kristallisiertes Phenylurethan u. wird von CrO_3 in Eg. oxydiert zu einem Dimethylcyclohexanon, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, Kp. 171° (korr.), D_4^{16} 0,9044, n_D^{16} = 1,4427, M_D = 36,92 (ber. 37,01), das ein Semicarbazon von F. 122° liefert, abweichend von den Semicarbazonen der obigen beiden Alkoholen entsprechenden Ketone. Die Kpp. des neuen Alkohols u. Ketons weichen um einige Grade nach unten ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1411–14. 1922. Paris.)

LINDENBAUM.

Christopher Kelk Ingold, Ernest Arthur Seeley und Jocelyn Field Thorpe, Die Chemie polycyclischer Strukturen in Beziehung zu ihren homocyclischen Isomeren. Teil IV. Die Nachahmung benzoider Eigenschaften durch den Fünfkohlenstoff-intraannularen Kern. (III. vgl. CHANDRASENA, INGOLD u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 121. 1542; C. 1923. I. 1121.) Vff. zeigen in dieser Unters., daß in Verb. analog I. bzw. II. der Cyclohexanring die Stabilität der Brückenbindung b₃ zu dem Punkt vermindert, bei dem die Strukturverhältnisse so sehr denen des

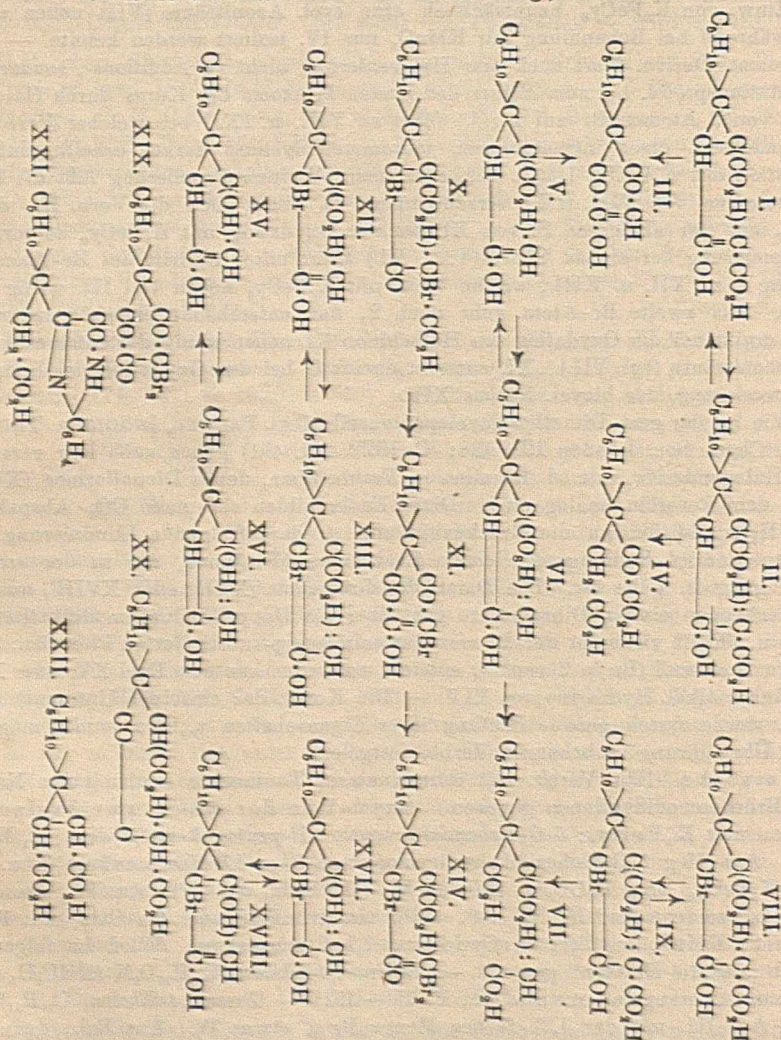
aromat. Kernes angeglich sind, daß ein ausgesprochenes Gleichlaufen der Eigenschaften sinnfällig wird (vgl. INGOLD, Journ. Chem. Soc. London 121. 1143; C. 1922. III. 1256).

Die zweibas. Cyclohexansäure (I. u. II.) zeigt gegenüber alkal. K_2FeCy_6 u. alkal. $KMnO_4$ ganz verschiedenes Verb.: mit ersterem entsteht fast quantitativ analog der B. von Chinon aus Bzl. ein cycl. 1,4-Diketon (III.) (aus der Brückenmodifikation I.), mit letzterem eine cycl. Ketoglutarsäure (IV.) (aus der Doppelbindungsmodifikation II.) neben Oxalsäure. Entsprechend liefert bei der einbas. Säure (V. u. VI.) Einw. von K_2FeCy_6 hauptsächlich eine cycl. Aconitsäure (VII) neben wenig III., während bei Behandlung mit $KMnO_4$ nur IV. isoliert werden konnte. — Wie bei aromat. Derivv. führt auch hier Halogenierung nicht zu Additions-, sondern zu Substitutionsprodd. bis zum Ersatz des letzten H-Atoms des Kerns durch Halogen. Einw. von 2 Atomen Br auf I. (II.) führt zu VIII. u. IX., bei welcher Verb. das Vorhandensein eines intraannularen tautomeren Systems daraus erhellt, daß bei Oxydation mit K_2FeCy_6 III. u. VII. entstehen. Weitere Bromierung läßt die Enoleigenschaften von VIII. (IX.) verschwinden, es bildet sich die Verb. X., deren Konst. aus der alleinigen B. von XI. bei der Oxydation mit K_2FeCy_6 hervorgeht. — Bromierung der einbas. Säure (V. u. VI.) führt unter Eintritt des Br-Atoms in Stellung 4 zu XII. u. XIII., welche Verb. mit K_2FeCy_6 neben viel III. wenig VII. liefert. Das zweite Br-Atom geht nach 2, das entstehende ebenfalls tautomere Prod. ergibt bei der Oxydation das Halbchinon XI. neben wenig der entsprechenden Bromaconitsäure (vgl. VII.). XI. entsteht ebenfalls bei der Oxydation des Endprod. der Bromierung, des bicycl. Ketons XIV.

Wie bei der gem.-Dimethyldicyclopentanreihe (vgl. FARMER, INGOLD u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 121. 128; C. 1922. III. 491) gehen auch hier verschiedene Halogenderivv. mit sd. Alkalien in Verb. über, deren Dienolformen (XV. u. XVI.) dem Resorcin analog sind. Diese Enole bilden sich nach CO_2 -Abspaltung unter H_2O -Addition an die Brückenbindung u. darauffolgende Eliminierung von HBr aus der 1,4-Stellung nach einem Reaktionsmechanismus, der in der aromat. Reihe gang u. gäbe ist. Die Darst. des Bromenols (XVII. oder XVIII.) aus der entsprechenden einbas. Dibromsäure geht über die Doppelbindungsmodifikation des Kerns u. ähnelt vielleicht der B. von Resorcin aus p-substituierten Phenolen. Das isomere Bromenol (Br in 2 statt 4) entsteht entweder aus dem Enol XV. oder XVI. oder durch alkal. Hydrolyse von XIV. — Die Konst. der einzelnen Untersuchungsprodd. wurde durch genaue Prüfung ihrer Eigenschaften u., wo immer möglich, durch Überführung in bekannte Verb. festgelegt.

Versuche. (Die Verb. mit intraannularer Tautomerie sind mit den Namen ihrer Brückenmodifikationen gegeben.) Oxydation der ein- u. zweibasischen Säuren mit K_2FeCy_6 : 5-Cyclohexanspirocyclo- Δ^2 -penten-3-ol-1,4-dion, $C_{10}H_{12}O_8$ (III.). Aus 10 g 5-Cyclohexanspirodicyclopentan-3-on-1,2-dicarbonssäure (I. u. II.), 198 g K_2FeCy_6 , 48 g K_2CO_3 u. 840 ccm W. (120 Stdn. bei 60°). Aus W., dann aus Ä. + Lg. seidene Nadeln, F. 134°. Gibt ein grünlichblaues Cu-Salz, mit $FeCl_3$ kirschrot. $KMnO_4$ oxydiert zu Cyclohexan-1,1-dicarbonssäure. Wird im folgenden einfach „das 1,4-Diketon“ genannt. — Anilino-1,4-diketon, $C_{16}H_{17}O_2N$ (NHC_6H_5 statt OH), aus A. orangefarbene Nadeln, F. 150–151°. — Brom-1,4-diketon, $C_{10}H_{11}O_2Br$ (XI.). Aus III. mit der 1,25-fachen Menge Br u. etwas W. Aus Bzl., dann aus Ä. + PAe. blaßgelbe Nadeln, F. 190–191°. Kirschrot mit $FeCl_3$. — Dibromdiketon, $C_{10}H_{10}O_2Br_2$ (XIX.). Aus III. oder XI. mit Überschuß von trockenem Br. Verliert in W. oder organ. Lösungsm. äußerst leicht Brom, deshalb aus Br_2 umkristallisiert. Gelbe Knötchen, Zers. über 100°. Bleibt mit $FeCl_3$ farblos, k. verd. Alkali verwandelt in XI. — Oxydation von 5-Cyclohexanspirodicyclopentan-3-on-1-carbonssäure (V. u. VI.) mit K_2FeCy_6 (180 Stdn) lieferte neben III. die β -1-Dicarboxy- β -

1-cyclohexanacrylsäure (VII), die wegen ihrer Neigung, mit Lösungsmitteln zusammen zu kristallisieren, nicht rein erhalten wurde, u. die sich aus der Reaktionsfl. als in Bzl. unl. M. des Anhydrids, $C_{11}H_{12}O_5$, abgeschieden hatte. Säure u. Anhydrid entfärben sofort $KMnO_4$ unter B. von Oxalsäure u. Cyclohexendicarbonsäure. — Cyclohexylidenbernsteinsäure, $C_{10}H_{14}O_4$, aus VII. oder deren Anhydrid mit W. (200°, 3 Stdn.). Haarfeine Nadeln aus W., F. 175°, gibt mit w. $KMnO_4$ Cyclohexengeruch. Aus den Mutterlauge wird wenig des Lactons der α -Oxy-1-carboxy- β ,1-cyclohexan-gerneinsäure, $C_{10}H_{14}O_6$ (XX), erhalten. Aus Ä. u. Lg., F. 206°.



Oxydation der ein- u. zweibasischen Säure durch alkal. $KMnO_4$, 3 g I. (II.) + 2 g K_2CO_3 in W. mit k. 3%ig. $KMnO_4$ titriert (4 Atome O werden absorbiert) ergeben neben Oxalsäure die α -Ketocyclohexan-1,1-diessigsäure, $C_{10}H_{14}O_5$ (IV.), Prismen aus Chlf., F. 131°. Gibt mit o-Phenylendiamin das Chinoxalinderiv., $C_{13}H_{13}O_3N_2$ (XXI), orangefarbene Nadeln aus A., F. 246° (Zers.). — α -Oxycyclohexan-1,1-diessigsäure, aus IV. mit überschüssigem 4%ig. Na-Amalgam. — V. (VI.) ver-

braucht mit KMnO_4 5 Atome O, es konnte nur IV. u. keine Oxalsäure isoliert werden. — Halogenderiv. der ein- u. zweibasischen Säure. 4-Brom-5-cyclohexanspirodicyclo- Δ^2 -penten-3-ol-1,2-dicarbonsäure (4-Brom-5-cyclohexanspirodicyclopentan-3-on-1,2-dicarbonsäure), $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{Br}$ (VIII. u. IX.). Aus 2 g I. (II.) mit der 1,2-fachen Menge einer 10%ig. Lsg. von Br in Essigsäure (40–50°). Prismen aus Ä. + Bzl., F. 197–198°, Tiefrot mit FeCl_3 . — 2,4-Dibrom-5-cyclohexanspirodicyclopentan-3-on-1,2-dicarbonsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Br}_2$ (X.). Aus 2 g I. (II.) in 30 g Eg. u. der 1,5-fachen Menge einer 10%ig. Lsg. von Br in Essigsäure u. Sättigen mit trockenem HBr (28 Stdn. Stehen). Aus Chlf. oder Ä. + Bzl., F. 217–218°. Gibt mit FeCl_3 ein unl. Fe-Salz. — 4-Brom-5-cyclohexanspirodicyclo- Δ^2 -penten-3-ol-1-carbonsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{Br}$ (XII. u. XIII.). Aus V. (VI.) wie oben. Aus Ä. + Lg., dann aus Ä. Nadeln, F. 197–198°. — 2,4-Dibrom-5-cyclohexanspirodicyclo- Δ^2 -penten-3-ol-1-carbonsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Br}_2$. 2 g V. (VI.) in Chlf. werden mit der 1,2-fachen Menge einer 5%ig. Lsg. von Br in Chlf. behandelt. Während der ersten Hälfte stark schütteln, den Rest auf einmal zugeben (16 Stdn. im Dunkeln). Wird von den beigemengten Mono- u. Tribromderiv. durch Impfen getrennt. Aus Ä. + Lg., F. 152–153°. — 2,4,4-Tribrom-5-cyclohexanspirodicyclopentan-3-on-1-carbonsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Br}_3$ (XIV.). Aus V. (VI.) mit der 1,25-fachen theoret. Menge an Br. Prismen aus Ä. + Lg., F. 163–165°.

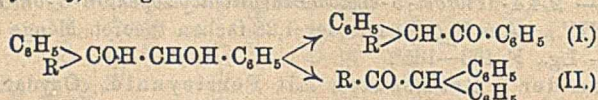
Oxydation der 5 Bromsäuren mit Ferricyanid. Oxydation von VIII. (IX.) u. XII. (XIII.) ergibt III. u. VII.; von X. u. XIV. ergibt XI.; der vorletzten der 5 Bromsäuren ergibt XI. u. α -Brom- β -1-dicarboxy- β -cyclohexanacrylsäure (vgl. VII.). Kann nicht frei isoliert werden, sondern blieb in der Reaktionsfl. als unl. Rückstand des Anhydrids, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Br}$, mkr. Prismen aus Ä., F. 155–158° (Zers.). — Einw. von sd. Alkali auf die 5 Bromsäuren. 1,3-Dioxy-5-cyclohexanspirodicyclo- Δ^2 -penten, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (XV. oder XVI.). Aus XII. (XIII.) mit 4 Mol. sd. 5%ig. wss. KOH (2 Stdn.). Prismen aus Ä., dann aus Chlf., F. 179–180°. Rote Farbe mit FeCl_3 , blaues Cu-Salz, titriert sich zweibasisch mit NaOC_2H_5 in A. Reagiert nicht mit Ketonreagenzien, kuppelt in alkal. Lsg. in n. Weise. Wird mit NaOBr oxydiert zu CHBr_3 u. 1-Carboxycyclohexan-1-essigsäure, Nadeln aus W., F. 132–133°. — Mit Br_2 in Chlf. ergibt XV. (XVI.) das 2-Bromderiv., $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}$. Aus Essigester, F. 244° (Zers.), blutrot mit FeCl_3 . — Das 4-Bromderiv., $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$ (XVII. u. XVIII.) entsteht aus 2,4-Dibrom-5-cyclohexanspirodicyclo- Δ^2 -penten-3-ol-1-carbonsäure mit sd. wss. KOH. Aus Ä. + Lg., F. 228–229°. Gibt mit FeCl_3 weniger starke Farbkr. als das Isomere. — Hydrolyse von XIV. ergibt das 2-Bromderiv., das zu 1-Carboxycyclohexan-1-essigsäure oxydiert wurde. — Hydrolyse von VIII. (IX.) liefert XII. (XIII.); von X. ein Gemisch der beiden Bromderiv.

Ester der ein- u. zweibasischen Säure. Äthylester von V. (VI.), $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Aus der Säure mit A. + konz. H_2SO_4 (8 Stdn., Dampfbad). Aus PAe., F. 64,5 bis 65°; Kp. 295° ohne Zers. Semicarbazon, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_3$, Nadeln aus A., F. 183 bis 185°. — Diäthylester von I. (II.), $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5$. Reinigung durch Dest., Kp.₁₀ 236 bis 238°; rote Farbe mit FeCl_3 . L. in k. konz. wss. KOH, wird dadurch verseift. Semicarbazon, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}_3$, Nadeln aus A., F. 121–123°. — Oxydation der beiden Äthylester mit KMnO_4 ergibt IV., Oxydation des Monoäthylesters mit K_2FeCy_6 führt zu III. u. dem Anhydrid von VII.; die des Diäthylesters fast nur zu III. neben sehr wenig an cis-Cyclohexanspirocyclopropandicarbonsäure (XXII.), F. 196 bis 198° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 123. 853–74. South Kensington.) BEHRLE.

M. A. Berlande, Über die Kryoskopie des Diphenyls in Eisessig. Der vom Vf. benutzte App. besteht einfach aus einem starken, in einem Reagensglas mittels eines Stopfens befestigten Versuchsrohr, in dem sich ca. 13 g reinsten Eg. befinden. Gekühlt wird mit NH_4Cl -Lsg. Das Versuchsrohr wird verschlossen gehalten, bis die Gefriertemp. fast erreicht ist, dann wird das BECKMANNsche

Thermometer eingeführt, das auch als Rührer dient. Mit *Diphenyl* wurden bei einer Konz. von ca. 2 g auf 100 g Eg. richtige, bei stärkerer Konz. höhere, bei geringerer Konz. tiefere Werte gefunden. Letztere werden zweifellos durch Wasserdampfkondensation verursacht, besonders an der dünnen Säureschicht auf dem Thermometerstiel. Die Gefrier-temp. des reinen Lösungsm. fällt infolgedessen in Intervallen von 10–15 Minuten um ca. 0,02–0,03°. Man erhält daher nur bei Gefrierpunktserniedrigungen von wenigstens 0,5° befriedigende Resultate. Für geringere Konz. müßten zwei App. nebeneinander, der eine für reines Lösungsm., der andere für die Lsg., benutzt u. eine entsprechende Korrektur angebracht werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 466–8. Alger.) LINDENBAUM.

Tiffeneau und Oréchow, *Über die Semipinakolinumlagerung der Alkylhydrobenzoinen und den Einfluß der Alkylradikale*. Während *Alkylhydrobenzoinen* von verd. Säuren unter Dehydratation in Alkyldiphenylacetaldehyde umgelagert werden (gewöhnliche Hydrobenzoinumlagerung), werden sie von konz. H_2SO_4 bald ohne Umlagerung in Alkyldesoxybenzoinen (I), bald in Diphenylalkylketone (II, *Semipinakolinumlagerung*) übergeführt:



Im Falle I. wird das tertiäre, im Falle II. das sekundäre OH eliminiert. Der Verlauf der Rk. hängt von der Natur des Radikals R ab u. wird verständlich, wenn man im Sinne MEERWEINS (LIEBIGS Ann. 419. 121; C. 1920. I. 153) den Alkylen eine verschiedene Sättigungskapazität zuschreibt. Je stärker diese, um so lockerer wird die Bindung des tertiären OH sein, u. die Rk. erfolgt nach I. (z. B. bei $R = CH_3, (CH_3)_2CHCH_2, C_6H_5$), während umgekehrt bei sehr schwacher Sättigungskapazität von R das tertiäre OH fester, das sekundäre aber lockerer gebunden sein wird u. Rk. II. stattfindet (z. B. bei $R = C_6H_5CH_2, (CH_3)_2CH, Cyclohexyl$). Bei mittlerer Sättigungskapazität (z. B. $R = C_2H_5, CH_3CH_2CH_2, CH_3CH_2CH_2CH_2, (CH_3)_2CHCH_2CH_2$) spielen sich beide Rkk. gleichzeitig ab. Diese Theorie steht durchaus im Einklang mit den früheren u. neueren Unterss. der Vff. u. erklärt besonders gut, weshalb unter gewissen Bedingungen, entgegen der allgemeinen Regel, das sekundäre OH weniger stabil wird als das tertiäre. Daß normalerweise letzteres die geringere Sättigungskapazität besitzt, folgt daraus, daß man bei verschiedenen Alkylhydrobenzoinen schon durch Erwärmen allein die klass. Hydrobenzoinumlagerung (wie durch verd. Säuren) erzielen kann. — Die besondere Wrkg. der konz. H_2SO_4 könnte auch nach FAWORSKI (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 480; C. 1913. II. 2105) in einer vorübergehenden Fixierung der Säure an das sekundäre OH bestehen, wodurch die Verteilung der Affinitäten im angegebenen Sinne beeinflußt würde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 964–67. 1922. Paris.) LB.

George Hallatt Christie und James Kenner, *Die Molekülkonfigurationen mehrkerniger aromatischer Verbindungen*. II. Teil. 4,6,4'-Trinitrodiphenylsäure und ihre Spaltung in optisch-aktive Komponenten. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 614; C. 1922. III. 1083.) Durch Nitrieren von 2,7-Dinitrophenanthrenchinon unter verschiedensten Bedingungen entsteht immer nur die 2,4,7-Trinitroverb.; der zweite Benzolkern wird nicht nitriert. Die aus der Trinitroverb. zu erhaltende 4,6,4'-Trinitrodiphenylsäure läßt sich durch Chininsalze in opt.-akt. Formen spalten, ihr kommt daher eine nichtebene Konfiguration zu, u. es folgt aus der Anwesenheit nur einer NO_2 -Gruppe in 6-Stellung, daß diese genügt zur B. opt.-akt. Formen. — Mit bezug auf den Zusammenhang zwischen Krystallisationsfähigkeit u. Konfiguration ist bemerkenswert, daß die aus ihren Salzen erhaltenen Trinitro- oder Tetranitro-

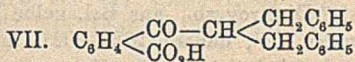
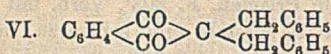
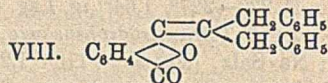
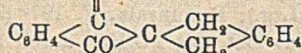
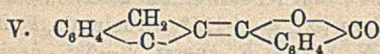
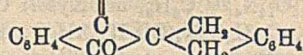
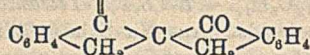
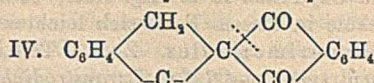
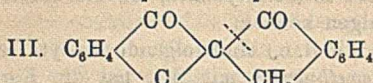
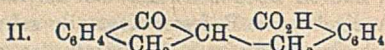
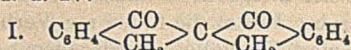
säuren sich als schwer krystallisierende Öle abscheiden, u. zwar krystallisieren die akt. Säuren noch schwerer als die rac. Infolge des nichtebenen Baues der Moleküle scheint die B. fester Krystalle schwierig zu sein. Findet die B. der rac. Verbb. durch Oxydation in h. Lsg. statt, so entstehen sofort Krystalle, da die einzelnen Moleküle in diesem Falle sich leichter vereinigen können.

Experimentelles. Zum I. Teil der Arbeit (l. c.) sind folgende analyt. Daten nachzutragen: *r-4,6,4',6'-Tetranitrodiphensäuremethylester* mit Bzl. hat die Formel $C_{16}H_{10}O_{12}N_4$, $\frac{1}{2}C_6H_6$, mit Xylol: $C_{16}H_{10}O_2N_4$, $\frac{1}{2}C_8H_{10}$. — *d-4,6,4',6'-Tetranitrodiphensäure*, $C_{12}H_6O_8N_4(CO_2H)_2$, $3H_2O$, über das Brucinsalz. Aus Na-Salz gefällt anfangs gelbes Öl, später krystallisierend, F. 53–54°, nach Festwerden u. erneutem Erhitzen F. 226–227°, 1,64% ig. Lsg. des Na-Salzes $[\alpha]_D = +115^\circ$; Brucinsalz, F. 250°. — *l-4,6,4',6'-Tetranitrodiphensäure*, $C_{14}H_8O_{12}N_4$, $3H_2O$, F. zuerst 52–53°, nachher 226°; Na-Salz, $[\alpha]_D = -116^\circ$ (1,24% ig. wss. Lsg.); Brucinsalz, F. 197° (Zers.). — *2,4,7-Trinitrophenanthrenchinon*, $C_{14}H_8O_8N_3$, aus Bzl. mit $1C_6H_6$, durch Nitrieren von 2,7-Dinitroverb., aus Bzl. gelbe hexagonale Prismen, F. 203°, Verb. mit Xylol F. zuerst 125°, danach 202–203°, mit 2-n. NaOH entsteht eine schwarze, flockige M., wahrscheinlich Trinitrodiphenylglykolsäure. — *rac-4,6,4'-Trinitrodiphensäure*, $C_{12}H_6O_8N_3(CO_2H)_2$, aus vorigem durch Oxydation; aus NH_4 -Salz mit H_2SO_4 anfangs gelbes Öl, langsam erstarrend, F. 289°, wird durch weiteres Nitrieren mit rauch. HNO_3 in 4,6,4',6'-Tetranitrodiphensäure übergeführt. — *Brucin-d-4,6,4'-trinitrodiphenat*, $C_{60}H_{50}O_{18}N_7$, $1\frac{1}{2}H_2O$, flache farblose Platten, F. 239–240° (Zers.), wl. in W., $[\alpha]_D = +20,79^\circ$ (1% ig. Lsg. in $\frac{1}{10}$ -n. CH_3COOH). — *Chinin-d-4,6,4'-trinitrodiphenat*, $C_{34}H_{31}O_{12}N_5$, aus A. mit $\frac{1}{2}C_2H_5OH$, hexagonale Prismen, F. 229° (Zers.), $[\alpha]_D^{18} = +191,0^\circ$ (0,71% ig. Lsg. in Chlf.). — *Chinin-l-4,6,4'-trinitrodiphenat*, $C_{34}H_{31}O_{12}N_5$, aus A. mit $2C_2H_5OH$, rhomb. Prismen, F. 176° (Zers.), $[\alpha]_D^{18} = -56,04^\circ$ (0,71% ig. Lsg. in Chlf.). — *d-4,6,4'-Trinitrodiphensäure*, $C_{12}H_6O_8N_3(CO_2H)_2$, gelbes Öl, nach mehreren Wochen zu Prismen erstarrend, F. 281–282° (Zers.); Na-Salz, $[\alpha]_D^{16} = +156,8^\circ$ (1,5% ig. Lsg. in W.), wenn aus dem Brucinsalz dargestellt; aus Chininsalz, $[\alpha]_D^{16} = +143,1^\circ$ (1,27% ig. wss. Lsg.). — *l-4,6,4'-Trinitrodiphensäure*, $C_{12}H_6O_8N_3(CO_2H)_2$, war auch nach mehrwöchigem Stehen nicht erstarrt; Na-Salz, $[\alpha]_D^{16} = -130,5^\circ$ (0,49% ig. wss. Lsg.). (Journ. Chem. Soc. London 123. 779 bis 785. Sheffield.)

HABERLAND.

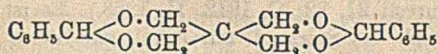
Dan Radulescu und I. Tanasescu, *Über Spirane*. VIII. *Über Dibenzylindandion und die Konstitution der gefärbten Anhydroindandione*. (VI. vgl. RADULESCU, Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 21. 32; C. 1912. II. 1363.) Es ist in früheren Arbeiten gezeigt worden, daß sich das Spiran I. mit Alkali zur Säure II. aufspalten läßt, die sich wieder zu I. anhydriert. Anders verhalten sich die gefärbten Anhydroderiv. III. u. IV. Sie geben mit Alkali intensiv blaue Lsgg., deren fast ident. Absorptionsspektren die strukturelle Analogie der beiden Verbb. zeigen. Aus den schließlich farblosen Lsgg. werden zwei Säuren $C_8H_4O_4$ erhalten, wahrscheinlich gebildet durch Aufspaltung an den punktierten Linien. Soviele bisher festgestellt werden konnte, gibt die Säure aus IV. durch Anhydrierung nicht dieses Spiran zurück, sondern eine isomere Verb. von ganz anderen Eigenschaften, der Formel V. erteilt wird; sie ist kanariengelb u. l. in Alkali. Zum Studium dieses Reaktionsmechanismus haben Vf. die einfachere Verb. VI. synthetisiert, welche als β -Diketon mit Alkali zur Säure VII. aufgespalten wird. Diese ist der Säure II. äußerlich auffallend ähnlich, anhydriert sich jedoch nicht wieder zu VI., sondern zu VIII. Es ist aber schon aus Spannungsgründen nicht überraschend, daß hier die B. des Lactonringes bevorzugt wird. Im Falle der Säure II. müßte die Lactonbildung zu einem Siebenring führen, dessen Umlagerung zum stabileren System I. erklärlich ist. VI. reagiert ebenso wenig wie die Dialkylindandione von FREUND mit Ketonreagenzien u. gibt mit konz. H_2SO_4 ein den Verbb. III. u. IV. vergleich-

bares Anhydroprod. Die gewonnenen Resultate bilden eine Stütze für die Formeln III. u. IV.



Versuche. 2,2-Dibenzylindandion, $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (VI.). Zur Lsg. von 2 Atomen Na in absol. A. werden 1 Mol. Diketohydrinden u. 2 Mol. Benzylchlorid gesetzt. Nach der spontanen Rk. wird 6 Stdn. gekocht. Die nach längerem Stehen ausgeschiedenen Krystalle werden mit 50%ig. A. u. verd. NH_3 gewaschen, in Aceton gel., mit Tierkohle gekocht, stark eingeengt u. mit A. versetzt. Nadeln, F. 158 bis 158,5°, unl. in W., wl. in A., Eg., zl. in w. Aceton. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 gelb mit grüner Fluorescenz, mit Alkali wird die Leg. indigoblau u. dann schnell weinrot. — β -Diphenylpropanphthaloylsäure (VII.). Verb. VI. wird mit etwas 60%ig. KOH in A. einige Minuten gekocht, bis ein Tropfen sich in W. klar löst. Die mit W. verd. u. angesäuerte Lsg. scheidet allmählich die Säure als amorphe, durchscheinende M. aus. Schwer zu reinigen, da auch die Salze amorph sind. — Ketolacton, $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (VIII.). Säure VII. wird in Ä. aufgenommen, der Ä. verdampft u. der Rückstand erhitzt, bis die Wasserdampfentw. beendet ist. Schneeweiße, seidige Krystalle aus A., F. 131°, ll. in Aceton, ohne Zers. flüchtig. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Cluj. I. 185—91. 1922. Cluj [= Klausenburg].) LINDENBAUM.

Dan Radulescu und I. Tanasescu, Über Spirane. IX. Darstellung und Eigenschaften der Amino- und Nitroderivate des Benzalpenterythrits. (Vorläufige Mitteilung.) (VIII. vgl. vorst. Ref.)



Das Benzalpenterythrit nebensteh. Formel weist Molekülasymmetrie

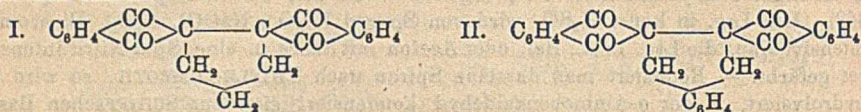
auf, ohne ein a. C-Atom zu besitzen. Da es jedoch mittels physikal. Methoden nicht selbst spaltbar ist, so haben sich Vff. seinen Derivv. zugewandt. Nitroverb. hat bereits vor längerer Zeit READ (Journ. Chem. Soc. London 101. 2090; C. 1913. I. 601) dargestellt, ohne daß ihm ihre Red. gelang. Dieselbe ist schwierig, weil einerseits wegen der Acetalnatur u. daher leichten Hydrolysierbarkeit des Spirans saure Reduktionsmittel ausgeschlossen sind, andererseits weil die Nitroverb. zum Teil swl. sind. Bisher sind die m-Aminoverb. u. die p-Dimethylaminoverb. erhalten worden. Oxy- u. Aminobenzaldehyde kondensieren sich nicht mit Pentaerythrit. Die Nitroacetale sind bedeutend widerstandsfähiger gegen Hydrolyse wie die Aminoacetale.

Versuche. Di-o-nitrobenzalpenterythritspiran, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_2$. Aus Pentaerythrit u. o-Nitrobenzaldehyd mittels 75%ig. H_2SO_4 (24 Stdn.). Nadeln aus A. oder Bzl. + Ä., F. 166°. Färbt sich am Licht grün. — Di-m-nitrobenzalpenterythritspiran, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_2$. Aus Aceton, krystallin., gelblich, F. 188—189°, swl. — Di-p-nitrobenzalpenterythritspiran, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_2$. Das Rohprod. wird mit A. u. Bzl. ausgekocht.

von W. wieder gel. werden. Die nach mehreren Wochen erscheinenden Nadeln werden mit verd. NH_3 zers. Die Base, in verd. HCl polarisiert, besitzt $[\alpha]_D^{18} = -84^\circ$, ist chem. ident. mit der racem. Base. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Cluj. 1. 306 bis 310. 1922. Cluj.)

LINDENBAUM.

Dan Radulescu, *Über Spirane*. XI. *Synthese der ersten bekannten Dispirane*. (X. vgl. vorst. Ref.) Vf. hat vom Bisdiketohydrinden (vgl. GABRIEL u. LEUFOLD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1159; C. 98. II. 95) aus einige Vertreter der bisher unbekannt *Dispirane*, d. h. Verbb. mit zwei Spiran-C-Atomen, synthetisiert. Die Methode ist von allgemeinsten Anwendbarkeit u. dürfte auch zu Tri- u. Penta-spiranen führen.



Versuche. *Cyclopentanbis-(1,2)*-diketohydrinden-(1,2;2,2)-dispiran*, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (I.). Aus dem trockenen Di-K-Salz des Bisdiketohydrindens u. Trimethylenbromid in Anisol (140°, 4 Std.). Schwach rosafarbige Prismen aus Eg., stark lichtbrechend, F. 254°, sublimiert über 350°. Die rotviolette Lsg. in alkoh. KOH wird schnell gelb. — *1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-bis-(1,2)*-diketohydrinden-(2,2;3,2)-dispiran*, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (II.). Ebenso mit o-Xylylenbromid. Rosafarbige, stark lichtbrechende Prismen, F. 265°, sublimiert über 350°. Löst sich in alkoh. KOH mit indigoblauer, schnell vergehender Farbe. — *Bisdiketohydrinden-(2,2)-diessigsäureäthylester*, $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_8$. Ebenso mit Bromessigester. Nadeln aus A., F. 174°. (Bulet. Societ. d. Ştiinţe din Cluj. 1. 335—36. 1922. Cluj.)

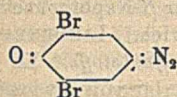
LINDENBAUM.

E. Bamberger, O. Böcking und E. Kraus, *Über β -Naphthochinon- β -diazid, nebst einem Anhang über Böhmers β -Dibromchinondiazide*. (Vgl. BAMBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3383; C. 1923. I. 526.) Oxydation von β -Naphthyl diazotat liefert hauptsächlich β -Naphthochinon- β -diazid, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{:O})^1(\text{:N}_2)^2$, u. zwar bildet es sich, wie besondere Verss. gezeigt haben, nicht aus β -Diazonaphthalinsäure durch Anhydrierung, sondern wahrscheinlich neben derselben. Daß es zur Klasse der Chinondiazide gehört, folgt aus seinen unten beschriebenen Umwandlungen sowie aus seiner B. aus 2-Amino-1-naphthol. Die Formulierung der Diazidgruppe, $\left\langle \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{N} \end{array} \right\rangle$ oder =N:N , bleibt dahingestellt.

Versuche. β -Naphthochinon- β -diazid, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ON}_2$. (Vgl. auch Dissert. BÖCKING, Zürich 1894.) Eine Lsg. von β -Naphthylamin diazoniumchlorid wird mit Na-Acetat versetzt u. in eine gekühlte Lsg. von K_2FeCy_6 in verd. NaOH einfließen gelassen. Nach einigen Minuten wird von wenig braunen Flocken filtriert. Nach 2-std. Stehen bei 0° ist die Ausscheidung des Diazids fast beendet. Ausbeute 8 g aus 10 g Naphthylamin. Gelbe Nadeln aus Lg., F. 76°, sl. in Bzl., Ä., A., wl. in k. Lg., zl. in sd. W., unverändert l. in rauchender HCl mit bräunlich-olivgrüner Farbe. — Gibt mit HCl-Gas in Ä. unter Kühlung ein *Chlorhydrat*, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ON}_2\text{HCl}$, das sehr leicht HCl abspaltet. Ist wahrscheinlich 1-Oxy-2-aminonaphthalindiazoniumchlorid. — Von SnCl_2 u. rauchender HCl wird das Diazid wesentlich zum *2-Amino-1-naphtholchlorhydrat* reduziert, nebenher bildet sich etwas α -Naphthol. — Beim Diazotieren von 2-Amino-1-naphthol bilden sich hellbraune Flocken, aus denen sich mit Lg. eine kleine Menge Diazid extrahieren läßt. — Durch Erhitzen des Diazids mit P_2S_5 u. Sand auf dem Wasserbad u. nachfolgende Dampfdest. wird *2,1-Naphthalindiazosulfid*, $\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\langle \begin{array}{c} \text{N}_2(2) \\ \text{S}(1) \end{array} \right\rangle$, erhalten. Nadeln aus W., Lg. oder HCl, F. 91

*) wohl -(1,3). Die Redaktion.

bis 91,5° (vgl. JACOBSON, LIEBIGS Ann. 277. 260). — Mit h. wss. K_2SO_3 -Lsg. oder techn. $KHSO_3$ -Lsg. geht das Diazid über in *1-oxynaphthyl-2-diazosulfonsaures Kalium*, $C_{10}H_7O_4N_2SK$. Orange gelbe Nadelchen aus W., wl. in k. W., ll. in Alkali. Die wss. Lsg. wird von $FeCl_3$ dunkelrot gefärbt. Wird von Sn u. Eg. zu β -Amino- α -naphthol reduziert. — Wird das Diazid mit verd. H_2SO_4 (1 : 2 Vol.) erst erwärmt u. dann gekocht, so scheidet die von violettroten Flocken filtrierte Lsg. *1,4-Dioxy-naphthalin* aus. Nadelchen aus Bzl. + Lg., F. 173°. (Zu dieser unerwarteten Rk. vgl. BAMBERGER u. KITSCHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 880). Die erwähnten Flocken sind wahrscheinlich α -Dinaphthylidhydrochinon, da sie bei der Dest. mit Zinkstaub β, β -Dinaphthyl, Blättchen aus A., F. 187°, geben. — Verh. gegen sd. Xylol vgl. nachst. Ref. — Im Vergleich mit vom Benzochinon abgeleiteten Diaziden offenbart β -Naphthochinon- β -diazid seinen (latenten) „Diazoniumcharakter“ nicht so ausgesprochen. Es gibt zwar mit alkal. Resorcinlsg. sofort eine rotviolette Färbung, nicht aber mit R-Salzlsg. Auch mit α -Naphthylamin in Eg. (+ HCl) färbt es sich nicht.



E. Kraus hat festgestellt, daß die beiden von BÖHMER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 24. 449) als isomer beschriebenen *Dibromchinondiazide* nebenstehender Formel (Zers. 137° u. 145°) ident. sind u. je nach der Erhitzungsdauer bei 145—154° verpuffen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 105.

251—65. Zürich.)

LINDENBAUM.

E. Bamberger, Marie Baum und Leo Schlein, *Über β -Naphthochinon- α -diazid*. (Vgl. vorst. Ref.) Über Bildungsmechanismus u. Darst. dieses Diazids vgl. BAMBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3383; C. 1923. I. 526). Es entsteht in sehr geringer Menge auch bei der Diazotierung von 1-Amino-2-naphthol; das Filtrat vom β -Naphthochinon wird in gekühlte 30%ig. NaOH gegossen u. sehr oft mit Pae. ausgeschüttelt. β -Naphthochinon- α -diazid, $C_{10}H_6ON_2$, bildet gelbe Prismen aus Lg. oder verd. A., F. 94,5—95°, meist ll. außer in W. u. k. Lg. Sehr lichtempfindlich. Der kristallograph. Charakter wurde von Grubenmann festgestellt. Chem. dem β -Diazid durchaus analog, „kuppelt“ auch nur mit Resorcin rotviolett. — Red. mit $SnCl_2$ u. rauchender HCl ergibt wesentlich *1-Amino-2-naphtholchlorhydrat*, außerdem etwas β -Naphthol, dessen B. bei guter Kühlung vermieden wird. — Wird das Diazid mit verd. H_2SO_4 (1 : 2 Vol.) gekocht, so bildet sich ein Kristallbrei, aus dem durch Wasserdampf wenig β -Naphthol abgetrieben wird. Aus der wss. Lsg. fällt beim Erkalten reichlich β -Dinaphthylidhydrochinon aus, das durch seine *Tetraacetylverb.*, Nadeln, F. 165—166°, identifiziert wurde. Das Filtrat, mit Ä. extrahiert, liefert β -Naphthohydrochinon, Nadeln aus Lg., F. 102,5°, von heftiger Reizwrkg. auf Haut u. Augen. Die gelbe alkal. Lsg. wird an der Luft braun. Die Angaben von LIEBERMANN u. JACOBSON (LIEBIGS Ann. 211. 58), daß die Verb. bei ca. 60° schm. u. ihre alkal. Lsg. an der Luft grün wird, sind unzutreffend, denn ein nach ihrer Vorschrift dargestelltes Präparat besaß, zweimal aus Lg. umkristallisiert, ebenfalls den F. 102,5° u. erwies sich auch sonst (Acetylverb., F. 108°) ident. mit der aus dem Diazid erhaltenen Verb. Die anfängliche Verunreinigung besteht aus Dinaphthylhydrochinon, dessen alkal. Lsg. sich an der Luft grün färbt. — *1,2-Naphthalindiazosulfid* entsteht aus dem Diazid u. P_2S_5 in Bzl. auf dem Wasserbad. Das Prod. wird mit überhitztem Dampf übergetrieben u. mit Ä., sd. Na_2SO_3 -Lsg., verd. NaOH vom S gereinigt. Nadeln aus A., F. 68,5°, stark lichtbrechend, ll. in Ä., swl. in k. A., Lg., W. Chem. indifferent wie das Isomere (vorst. Ref.) — Beide Diazide gehen, mit Xylol bis zur Beendigung der N-Entw. gekocht, über in *Bisnaphthylendioxyd*, $C_{10}H_6 : O_2 : C_{10}H_6$, Nadeln aus Chlf., F. 256°, wl. in A., Ä., Bzl., l. in sd. Toluol, Xylol, Chlf. Chem. indifferent. Die Stellung der O-Atome ist unbestimmt.

E. Bamberger u. S. Wildi haben die Wrkg. von methylalkoh. Kali auf das

α -Diazid untersucht; dieselbe ist gleichzeitig alkoholysierend u. reduzierend. Nach $1\frac{1}{2}$ -std. Kochen in 10%ig. Lsg. ist die Färbung der erkalteten Fl. rubinrot. Der CH_3OH wird entfernt, der Rückstand in n. NaOH gel. u. ausgeäthert. Der Ätherrückstand wird mit Bzl. zerlegt. Ungel. bleibt β, β -*Dinaphthol*, $(\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{OH})_2$, Nadeln aus Xylol, F. 199,5—200°, ll. in A., Ä., Alkali, swl. in k. Bzl., W. FeCl_3 färbt die konz. alkoh. Lsg. schwach grün. In der Bzl.-Mutterlauge befinden sich β -Naphthol u. β -Naphthohydrochinonmonomethyläther, deren Trennung durch Dampfdest., h. NH_3 u. wiederholtes Krystallisieren sehr schwierig ist. Der Methyläther bildet Blättchen oder Säulen aus Lg., F. 90,5—91°, meist ll. außer in Lg. u. W. Mit FeCl_3 gibt die wss. Lsg. eine hellgelbe Fällung, die alkoh. eine erst hellgrüne, dann gelbe Färbung. Chlorkalk färbt die wss. Lsg. intensiv gelb. Diazobenzolchlorid gibt mit der alkal. Lsg. einen eigelben Farbstoff. Die Stellung der CH_3 -Gruppe konnte noch nicht ermittelt werden, denn durch Verkochen des diazotierten 1-Amino-2-methoxynaphthalins (aus 1-Nitro-2-methoxynaphthalin, schwefelgelbe Prismen, F. 127,5°) wurde außer einer unfüchtigen Substanz nur β -Naphtholmethyläther, F. 72°, erhalten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 105. 266—82. Zürich.) LINDENBAUM.

E. Grandmougin, *Über Acylaminoanthrachinone als Küpenfarbstoffe*. Vf. hat mit Schiaparelli, Sura u. Knecht an einem umfassenden Material von *Acylaminderivv. der Anthrachinonreihe* eine Reihe von Beobachtungen in ihrem Verh. zur Pflanzenfaser in der Küpe gesammelt. Die Fähigkeit, Küpenfarbstoffe hervorzubringen, ist spezif. für Acylgruppen, denn Alkyle wirken nach der Richtung nicht oder sehr schwach. Glycine ziehen nicht, Formyl- u. Acetylverb. schwach, Derivv. von zweibas. Fettsäuren stärker, am stärksten die von arom. Säuren, besonders Benzoesäure. Vorhandene OH-Gruppen werden bei der Darst. gleichfalls acyliert, die Nuance wird dadurch aufgebellt, die färber. Eigenschaften jedoch vermindert oder aufgehoben. Damit im Einklang steht, daß Acylderivv. von Oxy- u. Mercaptoanthrachinonen keine besondere Verwandtschaft zur Pflanzenfaser besitzen. — α -Benzoylaminoanthrachinon färbt gelb, der Eintritt von Auxochromen (OH) wirkt bathochrom, u. zwar homonuclear stärker als heteronuclear. Werden die OH-Gruppen jedoch acyliert oder benzoiliert, so sind die resultierenden Verb. nicht mehr Küpenfarbstoffe. Mehrfache Einführung der Benzoylaminogruppe vertieft die Nuance, aber 1,4-Diacetylaminoanthrachinon färbt nur schwach hellbraun, u. das lebhaft rote Diurethan ist wegen Verseifung in der Küpe unbrauchbar. — Isomere unterscheiden sich sowohl in der Nuance wie in den Färbeeigenschaften; so färbt Dibenzoyldiaminoanthrachinon tief blaviolett, das entsprechende Chryszinderiv. nur hellviolett. — Die Nuance der Färbung aus der Küpe entspricht im allgemeinen derjenigen des fein verteilten Farbstoffs, vorausgesetzt, daß nicht Verseifung stattfindet, wie es häufig vorkommt. Die Färbung kann durch geeignete organ. Lösungsm. beseitigt werden. — Eine reichhaltige Tabelle vervollständigt die Abhandlung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 970—73. 1922. Paris.) LINDENBAUM.

Sajuro Kuroda, *Über einige Indolderivate*. Nach FISCHER'S Methode wurden die folgenden Indole dargestellt: *2-Methyl-3-benzylindol* aus Benzylacetophenylhydrazon, Blättchen (aus A.), F. 116°, ll. in A., Eg. u. Lg. — *2-Methyl-3-propylindol* aus Butylmethylketophenylhydrazon, hell bräunlichrotes Öl, Kp._{10} 195°, ll. in A., Ä., Eg., Bzl. u. Lg. — *2-Methyl-3-isopropylindol* aus Isobutylmethylketophenylhydrazon, hellgelbes Öl, Kp._{15} 173°, Löslichkeit wie beim vorigen. — *2-Methyl-3-(n.)octylindol*, aus n. Nonylmethylketophenylhydrazon, gelbes Öl, Kp._{25} 230—235°. — *1,2-Dimethyl-3-benzylindol* aus Benzylacetophenylmethylhydrazon, gelbbräunliches, grünlich fluoreszierendes Öl, Kp._{25} 235°, ll. in Essigester, Bzl. u. Lg., wl. in k. A. — *1,2-Dimethylpropylindol*, hell bräunlichrot, Kp._{25} 187°, ll. in Ä., Bzl., Eg. u. Lg. — *1,2-Dimethyl-3-(n.)octylindol*, Kp._{25} 225—230°, ll. in Ä., Bzl., Lg., Eg. u. CS_2 , wl. in k. A. — *Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}$* aus Campherphenylhydrazon (*Campherindol*),

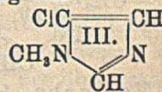
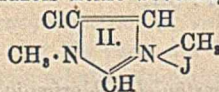
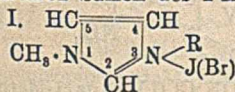
Blättchen, F. 94°, Kp₂₅ 210—215°. (Aus der äth. Lsg. des Reaktionsprod. wurde mit verd. HCl ein Prod. ausgeschüttelt, F. 201°, das sich als Isomeres von Campherphenylhydrazon, verschieden vom Polycampherphenylhydrazon von CAZENEUVE [Bull. Soc. Chim. Paris [3] 1. 241], erwies.) — Verb. C₁₆H₂₁N aus Menthonphenylhydrazon (*Menthonindol*), Blättchen, F. 106° (aus Lg.), Kp₃₀ 213°, l. in A., Ä., Chlf., Lg. u. Bzl. Gibt, im Gegensatz zu allen vorstehenden Derivv., die Fichtenspank. nicht. Als Nebenprodd. entstanden Anilin u. eine stärker bas. Verb. C₁₆H₂₃N, Kp₁₈ 181°, liefert N-Benzoylderiv. vom F. 163°. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1923. Nr. 493. 13—15.)

SPIEGEL.

A. Wahl und W. Hansen, *Über Isoindigotin und Indin*. Vff. haben die Identität des bekannten *Isoindigotins* von WAHL u. BAGARD mit dem *Indin* von LAURENT (vgl. Ann. de Chimie [3] 3. 471) endgültig festgestellt. Letzteres, nach LAURENTS Vorschrift dargestellt, bildet granatrote, dem Isoindigotin durchaus gleichende Krystalle aus Eg. von der Formel C₁₆H₁₀O₂N₂. Beide Verbb. sind wl. außer in sd. Eg. u. Pyridin u. geben mit KOH eine schwarzbraune Substanz, die mit W. die ursprüngliche Verb. regeneriert. Beide geben eine Disulfosäure, deren Salze (Ag, Ba, K, Na) ident., aber verschieden von denen der sog. Indindisulfosäure von SCHLEPER (LIEBIGS Ann. 120. 24) sind. Schließlich erhält man mit Zinkstaub u. Eg. aus beiden Verbb. dasselbe Reduktionsprod. von der Formel C₁₆H₁₂O₂N₂, weiße bis rosafarbige Krystalle aus A., F. 265°, unl. in W., l. in Alkali. Die alkal. Lsg. bildet an der Luft scharlachrote Häutchen von Isoindigotin. Für dieses Prod. schlagen Vff. die Bezeichnung *Leukoisoindigo* vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1070—72. Paris.)

LINDENBAUM.

Jean Sarasin, *Über die quartären Salze der Imidazole*. Ausgehend davon, daß 1,4- u. 1,5-Dimethylimidazol dasselbe Jodmethylat geben (vgl. PYMAN, Journ. Chem. Soc. London 97. 1815; C. 1910. II. 1480), daß demnach das J-Atom keine bestimmte Stellung einnimmt, hat Vf. zunächst mehrere quartäre Salze der Formel I. mit veränderlichem R daraufhin untersucht, mit welchem Alkyl das Halogen bei der Zers. austritt. Diese Salze werden aus molekularen Mengen *1-Methylimidazol* u. Halogenalkyl in Bzl. auf dem Wasserbad dargestellt. Sie sind sil. in W. u. A., unl. in Ä. u. Bzl., hygroskop. u. werden daher nur im Vakuum getrocknet. Unter 12 mm dest., zerfallen sie bei 260—300° völlig in Halogenalkyl u. Alkylimidazol. Das Destillat wird in Ä. aufgenommen u. fraktioniert. — Das *Jodmethylat* zerfällt in CH₃J u. *1-Methylimidazol*. — Das *Jodäthylat* liefert CH₃J, C₂H₅J, *1-Methylimidazol* u. *1-Äthylimidazol*, Kp. 205—206°; Pikrat, F. 170—171° (vgl. DEDICHEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1841; C. 1906. II. 254). — Das *Jodisoamylat* zers. sich analog in gleiche Teile *1-Methylimidazol* u. *1-Isoamylimidazol*, Kp. 242—243°; Pikrat, F. 103—104° (vgl. WALLACH, LIEBIGS Ann. 214. 322). — Das *Brombenzylat* dagegen gibt keine Spur Benzylimidazol, sondern nur *1-Methylimidazol* u. C₆H₅CH₂Br. — Vom letzteren Fall abgesehen, nimmt also das J-Atom in den quartären Salzen des *1-Methylimidazols* keine bevorzugte Stellung ein.

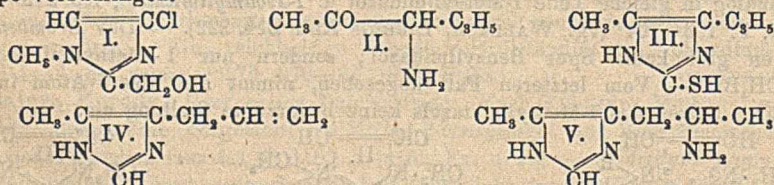


Weiter hat Vf. untersucht, welchen Einfluß ein in 4 bzw. 5 befindliches elektro-negatives Element auf die Zers. der quartären Salze ausübt. Als Ausgangsmaterial diente ihm das *1-Methyl-4(5)-chlorimidazol*, Kp. 200°, von WALLACH (LIEBIGS Ann. 184. 51. 214. 257). Die Halogenalkylate werden wie oben dargestellt, bilden sich aber schwerer, lassen sich aus Aceton gut kristallisiert erhalten. Ihre Zers. vollzieht sich bei 220—230°. — Das *Jodmethylat*, F. 174—175°, zerfällt quantitativ in CH₃J u. ein neues *1-Methyl-5-chlorimidazol*, C₄H₇NCl (III.), Kp. 250—252°, ll.

Pikrat, $C_{10}H_9O_7N_5Cl$, aus A., F. 166—167°. Jodmethylat ident. mit dem Ausgangsmaterial. Wird von Na_2 u. A. zu 1-Methylimidazol reduziert. — Das *Jodäthylat*, F. 156—157°, liefert mit sehr guter Ausbeute CH_3J u. 1-Äthyl-5-chlorimidazol, $C_8H_7N_3Cl$, Kp. 258—260°, wl. in W. Pikrat, aus A., F. 146—147°. Jodmethylat ident. mit der Ausgangssubstanz. Wird zu 1-Äthylimidazol reduziert. — Das *Jod-iroamylat*, F. 118—119°, gibt analog 1-Isoamyl-5-chlorimidazol, $C_8H_{18}N_3Cl$, Kp. 286 bis 288°, swl. in W. Pikrat, aus W., ohne bestimmten F., sl. in A. Wird zu 1-Isoamylimidazol reduziert. — Das *Bromallylat*, F. 141—142°, gibt 1-Allyl-5-chlorimidazol, $C_8H_7N_3Cl$, Kp. 129—131°, swl. in W. Pikrat, aus A., F. 110—113°. — Das *Brombenzylat*, F. 107—109°, gibt wieder wie oben keine Spur Benzylchlorimidazol. — Vf. schließt aus diesen Verss., daß das Jodmethylat des WALLACHESCHEN Methylchlorimidazols Formel II. besitzt, indem das Cl-Atom abstoßend auf das J-Atom wirkt u. dieses am N-Atom 3 festgehalten wird. Bei der Zers. tritt das J demnach auch mit der am gleichen N-Atom stehenden CH_2 -Gruppe aus, so daß dem neuen Methylchlorimidazol Formel III. einer 1,5-Verb. u. dem WALLACHESCHEN die einer 1,4-Verb. zuzulegen ist. Folgerichtig müssen sämtliche aus den quartären Salzen gebildeten Verb. 1-Alkyl-5-chlorimidazole sein. — Diese Auffassung wird durch einige bekannte Tatsachen gestützt. PYMAN (l. c.) fand den Kp. des 1,5-Dimethylimidazols beträchtlich höher als den der 1,4-Verb. u. erhielt bei der Methylierung von 4(5)-Methyl-5(4)-nitroimidazol (vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 2616; C. 1923. I. 531) auf 233 Teile 1,4-Dimethyl-5-nitroimidazol nur 1 Teil 1,5-Dimethyl-4-nitroimidazol. Die NO_2 -Gruppe veranlaßt die B. der 1-Methyl-5-nitroverb. wie das Cl die der 1-Methyl-5-chlorverb. (Helv. chim. Acta 6. 370 bis 376. Genf.)

LINDENBAUM.

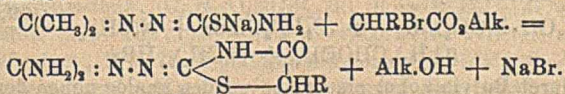
Jean Sarasin, *Neue Synthesen in der Imidazolgruppe*. Für die Synthese des Histamins u. Pilocarpins bezw. Homologer derselben erschien die Einführung einer Allylgruppe in Stellung 4 oder 5 des Imidazols wünschenswert. Verss. mit 1-Methyl-4-chlorimidazol (vorst. Ref.) führten nicht zum Ziel, das Cl-Atom sitzt sehr fest u. neigt nicht zum Austausch. Ebenso wenig ließ sich das H-Atom in 5 mit Aldehyden in Rk. bringen; mit CH_2O entsteht Verb. I., mit Chloral scheinbar ein Additionsprod., Kp.₁₅ 150°, F. 82—85°, das zu 1-Methylimidazol reduziert wird. — Folgender Weg war erfolgreich: Isonitrosoallylacetone wird zum Chlorhydrat des *Aminoallylacetons* (II.) reduziert, dieses mit NH_4CNS in III. übergeführt u. letzteres zu IV. oxydiert. Die Rk. mit Methylsenföl an Stelle von NH_4CNS war negativ. Von IV. aus wurden verschiedene Derivv. dargestellt, u. a. Verb. V., ein Homologes des Histamins, doch ist es bisher nicht gelungen, zu einem Körper der Pilocarpin-Gruppe vorzudringen.



Versuche. 1-Methyl-2-methylol-4-chlorimidazol, $C_8H_7ON_3Cl$ (I.). Aus 1-Methyl-4-chlorimidazol u. 40%ig. CH_2O -Lsg. (120°, 4 Stdn.). Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 109—110°, l. in W., A., Aceton, Bzl. Ausbeute fast quantitativ. — Pikrat, aus A., F. 148—150°. — I. wird von HJ u. P bei 160—170° reduziert zu 1,2-Dimethylimidazol, Kp. 205—206°. — Pikrat, $C_{11}H_{11}O_7N_5$, aus A., F. 179—180° (vgl. JOWETT u. POTTER, Journ. Chem. Soc. London 83. 469; C. 1903. I. 1143). — Isonitrosoallylacetone wird aus Allylacetessigester in verd. KOH mit $NaNO_2$ u. verd. H_2SO_4 unter Kühlung dargestellt. Hellgelbe Blättchen, F. 46° (vgl. OTTO u. v. PECHMANN,

Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2124). Ausbeute 80%. — *Aminoallylacetonchlorhydrat*, $C_6H_{12}ONCl$ (vgl. II.). Aus der vorigen Verb. mit Blattzinn u. konz. HCl in Eg. unterhalb 20°, dann $\frac{1}{2}$ Stde. bei 50°. Mit H_2S entzinnt u. eingedampft. Blättchen aus A. + Aceton, F. 152—153° (Zers.), sl. in W. u. A., unl. in Aceton, Ä., Bzl. Ausbeute 60%. — *4(5)-Methyl-5(4)-allyl-2-mercaptoimidazol*, $C_7H_{10}N_2S$ (III.). Aus der vorigen Verb. mit NH_4CNS in konz. wss. Lsg. auf dem Wasserbad (6 Stdn.). Aus 50%ig. A., F. 238—239°, wl. in w. W., l. in A., HCl, NaOH. Ausbeute fast quantitativ. — *4(5)-Methyl-5(4)-allylimidazol*, $C_7H_{10}N_2$ (IV.). III. wird mit wss. $FeCl_3$ -Lsg. $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, das Fe mit K_2CO_3 ausgefällt, das Filtrat mit HCl angesäuert, zur Trockne verdampft u. mit A. extrahiert. Aus dem Rückstand der alkoh. Lsg. wird die Base mit K_2CO_3 abgeschieden. Kp.₁₂ 180—181°, F. 71—72° aus Bzl. + PAe., ll. in A., Ä., Bzl., zl. in W. Ausbeute ca. 50%. — *1,4-Dimethyl-5-allyl-* u. *1,5-Dimethyl-4-allylimidazol*, $C_8H_{12}N_2$. Das Gemisch der beiden Basen entsteht aus IV. mit CH_3J auf dem Wasserbad u. wird mit gesätt. K_2CO_3 -Lsg. abgeschieden. Fl., Kp.₁₂ 125—128°. Ausbeute ca. 50%. — Pikrat, $C_{14}H_{16}O_7N_8$, aus A., F. 121—125°, Gemisch. — *4(5)-Methyl-5(4)-β-brompropylimidazol*, $C_7H_{11}N_2Br$. Aus dem Bromhydrat von IV., erhalten in äth. Lsg. mit HBr in Eg., mit 25%ig. HBr-Eg.-Lsg. (90—100°, 4—5 Stdn.). Aus dem trockenen Rückstand wird die Base mit K_2CO_3 abgeschieden. Aus Bzl., F. 109—110°, wl. in W., sl. in A., l. in Bzl. u. verd. Säuren. Ausbeute fast quantitativ. — *4(5)-Methyl-5(4)-β-aminopropylimidazol*, $C_7H_{13}N_3$ (V.). Aus der vorigen Verb. mit 25 Teilen k. NH_3 . Nach 24 Stdn. wird auf dem Wasserbad erhitzt u. im Vakuum verdampft, der Rückstand mit K_2CO_3 zers. u. mit Chlf. aufgenommen. Kp.₁₀ 185—186°, Kp., 148—149°, teigig, sl. in W., A., Chlf., wl. in Ä., Bzl. Ausbeute 60%. — Dichlorhydrat, $C_7H_{15}N_3Cl_2$, aus A. + Aceton, F. 215—217°, sehr hygroskop. — Dipikrat, $C_{19}H_{19}O_{14}N_9$, aus W., F. 229—230° (Zers.). — *4(5)-Methyl-5(4)-β-diäthylaminopropylimidazol*, $C_{11}H_{21}N_3$. Ebenso mit $NH(C_2H_5)_2$ in absol. A. auf dem Wasserbad (8 Stdn.). Der Verdampfungsrückstand wird mit K_2CO_3 zers. u. mit Ä. aufgenommen. Kp., 143—144°, teigig, wl. in W., l. in A., Ä., Bzl. Ausbeute ca. 80%. — Dichlorhydrat, $C_{11}H_{23}N_3Cl_2$, aus A. + Aceton, F. 199—200°, sehr hygroskop., sl. in W. u. A. — Dipikrat, $C_{23}H_{27}O_{14}N_9$, aus A., F. 178—179°. — *4(5)-Methyl-5(4)-β,γ-dibrompropylimidazol*, $C_7H_{10}N_2Br_2$. Aus dem Bromhydrat von IV. u. Br_2 in CS_2 . Abscheidung der Base mit K_2CO_3 . Aus 50%ig. A., F. 116 bis 117°, wl. in W., l. in A., Ä., Bzl. Ausbeute 95%. Das Br_2 wird von k. $NaOC_2H_5$ eliminiert. — *4(5)-Methyl-5(4)-β,γ-chlorjodpropylimidazol*, $C_7H_{10}N_2ClJ$. Ebenso mit ClJ. Aus 50%ig. A., F. 94—95° (Zers.), mit den Eigenschaften der vorigen Verb. Ausbeute 65%. — Es gelingt nicht, nur ein Halogen in diesen Verbb. durch OH zu ersetzen, ebenso wenig wie an IV. HOBr zu addieren. Die Dibromverb. reagiert leicht mit Na-Malonester, aber die Verseifung des Prod. ergibt keinen brauchbaren Körper. (Helv. chim. Acta 6. 377—85. Genf.) LINDENBAUM.

Forsyth James Wilson und Robert Burns, *Reaktionen der Thiosemicarbazone*. Teil II. *Einwirkung von α-Halogensäureestern*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 870; C. 1922. III. 1162.) Einw. der Na-Verb. des Acetonthiosemicarbazons auf α-Brompropionsäureäthylester, α-Brom-n-buttersäureäthylester u. Phenylbromessigsäureester führte in jedem Falle zum *2-Isopropylidenhydrazonderiv. eines 2,4-Diketotetrahydrothiazols*:



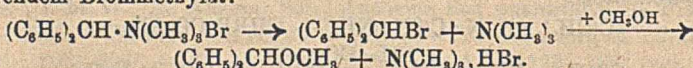
Durch Kochen mit konz. HCl werden die Verbb. gespalten in ein *2,4-Diketotetrahydrothiazol*, Aceton u. Hydrazin. Durch kurzes Kochen mit 2-n. HCl wird

der Acetonrest allein abgespalten, die Darst. der freien Hydrazone aus den so erhaltenen salzsauren Verbb. gelingt jedoch nicht bei allen Verbb.

Experimentelles. *2,4-Diketo-5-methyltetrahydrothiazol-2-isopropylidenhydraton*, $C_7H_{11}ON_2S$, aus der Na-Verb. des Acetonthiosemicarbazons in A. + α -Brompropionsäuremethylester, aus A. weiße Nadeln, F. 150°, ll. in Bzl., wl. in Ä. oder W. — *2,4-Diketo-5-methyltetrahydrothiazol*, aus vorigem durch Kochen mit konz. HCl, Kp.₂₀ 165–168°, F. 46–47°. — *2,4-Diketo-5-methyltetrahydrothiazol-2-hydrazonhydrochlorid*, $C_4H_7ON_2S, HCl$, aus der ersten Verb. durch Kochen mit 2-n. HCl (15 Min.), körnige krystallin. M., hygroskop., ll. in W. u. A., unl. in Ä., Zers. bei 220°, wss. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ neben $AgCl$ vielleicht auch noch ein Ag -Salz des Tetrahydrothiazols; beim Kochen Red. von FEHLINGScher Lsg. — *Benzylidenverb.*, $C_{11}H_{11}NO_2S$, aus A. weiße Nadeln, F. 236°. — *2,4-Diketo-5-äthyltetrahydrothiazol-2-isopropylidenhydraton*, $C_8H_{13}ON_2S$, aus A. weiße Nadeln, F. 116°, wl. in Bzl., Ä. u. W. — *2,4-Diketo-5-äthyltetrahydrothiazol*, aus Bzl. + PAc., F. 63–64°, ll. in A. u. Bzl., wl. in PAc. — *2,4-Diketo-5-äthyltetrahydrothiazol-2-hydrazonhydrochlorid*, $C_5H_9ON_2S, HCl$, weiße krystallin. M., l. in W., wl. in A., unl. in Ä., Zers. bei 215–220°; *Benzylidenverb.*, $C_{13}H_{13}ON_2S$, aus A. weiße Nadeln, F. 206°, unl. in Ä., W. u. k. A. — *2,4-Diketo-5-äthyltetrahydrothiazol-2-hydraton*, $C_5H_9ON_2S$, aus dem Hydrochlorid mit Na_2CO_3 , weißes krystallin. Pulver, beim Aufbewahren gelblich werdend, l. in h. A., wl. in Bzl., A., W., F. 139°. — *2,4-Diketo-5-phenyltetrahydrothiazol-2-isopropylidenhydraton*, $C_{12}H_{13}ON_2S$, aus A. weiße Nadeln, F. 198–199°, swl. in Bzl., Ä. u. W. — *2,4-Diketo-5-phenyltetrahydrothiazol*, aus A., F. 125–126°. — *2,4-Diketo-5-phenyltetrahydrothiazol-2-hydrazonhydrochlorid*, $C_6H_5ON_2S, HCl$, weißes Pulver, Zers. bei 240°, wl. in k. W., swl. in A., unl. in Ä.; *Benzylidenverb.*, $C_{16}H_{15}ON_2S$, aus A. weiße Nadeln, F. 257°, wl. in k. A., Bzl., Ä. u. W. (Journ. Chem. Soc. London 123. 799 bis 803. Glasgow.) HABERLAND.

Marcel Sommelet, Über die tertiären Amine aus Benzhydrylamin. Vf. hat die von SOMMELET u. GUIOTH (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 687; C. 1922. I. 1108) beschriebene neue Methode zur Darst. tertiärer Amine weiter ausgebaut. Das quartäre Salz aus Hexamethylentetramin u. Diphenylbrommethan liefert mit Ameisensäure *Dimethylbenzhydrylamin*, $(C_6H_5)_2CH \cdot N(CH_3)_2$, F. 68,5–70°. Chlorhydrat, F. 201 bis 201,5°; Bromhydrat, F. 199–200°; Jodhydrat, F. 227–228°. Mit CH_3J in CH_3OH reagiert die Base bei Zimmertemp. sehr langsam unter B. des *Jodmethylats*, $(C_6H_5)_2CH \cdot N(CH_3)_2J$, Nadeln, F. 211°. Durch Erwärmen bis ca. 75° wird die Rk. beschleunigt, aber es bildet sich gleichzeitig das Jodhydrat der Base, u. bei ca. 100° treten außerdem eine gasförmige Verb. u. ein neutrales Öl auf. Ganz ähnlich verhalten sich *Diäthylbenzhydrylamin*, F. 58–59°, *Benzhydrylpiperidin*, F. 73–74°, u. *Äthylbenzylbenzhydrylamin*, F. 65–66°. — Bei Verwendung von CH_3Br tritt die B. des Brommethylats völlig zurück. Nach 48-std. Erhitzen auf ca. 100° entweicht beim Öffnen des Rohres reichlich gasförmiger *Dimethyläther*, u. das fl. Reaktionsprod. läßt sich zerlegen in *Dimethylbenzhydrylaminbromhydrat*, *Benzhydrylmethyläther* u. *Trimethylaminbromhydrat*. Die beiden ersten Verbb. verdanken ihre Entstehung der folgenden Rk.:

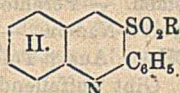
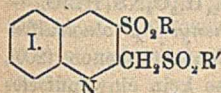
$CH_3Br + CH_3OH + (C_6H_5)_2CH \cdot N(CH_3)_2 = CH_3OCH_3 + (C_6H_5)_2CH \cdot N(CH_3)_2, HBr$.
Die beiden letzteren Verbb. entstehen offenbar aus primär gebildetem, aber sofort dissoziierendem Brommethylat:



Wird CH_3OH durch Butylalkohol ersetzt, so werden analog neben den Bromhydraten der Basen *Butylmethyläther* u. *Benzhydrylbutyläther* erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1149–51. 1922. Paris.)

LINDENBAUM.

J. Tröger und K. von Seelen, *Synthese von β -Arylsulfonchinolyl- α -arylsulfonmethanen und von α -Phenyl- β -arylsulfonchinolinen*. Die in der Überschrift genannten Chinolinderiv. (I. u. II.) werden aus o-Aminobenzaldehyd u. s. Diarylsulfonacetonen bzw. Arylsulfonacetophenonen gewonnen. Dabei leistet das schon öfters u. neuerdings von TRÖGER u. KÖPPEN-KASTROP (Journ. f. prakt. Ch. [2] 104. 335; C. 1923. I. 846) angewendete Schmelzverf., d. h. Erhitzen der Komponenten im Rohr ohne Lösungsm. oder Katalysator, gute Dienste, besondere Reinheit der Materialien u. Einhaltung bestimmter Bedingungen vorausgesetzt. Während Verbb. des Typs II. noch bas. Charakter zeigen, ist derselbe bei denen vom Typ I. gänzlich erloschen. Die β -ständige SO_2R -Gruppe ließ sich bisher durch kein Mittel abspalten, wohl aber die α -ständige Gruppe der Verbb. I. unter B. der β -Arylsulfonchinolde von TRÖGER u. MENZEL (Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 188; C. 1922. I. 1239). Die Rk. gestattet, die Konst. der Verbb. I. zu bestimmen, wenn R u. R' ungleich sind.



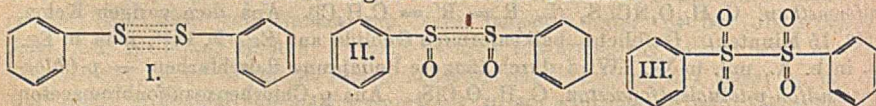
Versuche. Die Diarylsulfonacetone werden nach dem Verf. von OTTO (Journ. f. prakt. Ch. [2] 36. 401) durch Umsatz von Chloraceton mit arylsulfinsaurem Salz

in alkoh. Lsg., Bromieren des gebildeten Arylsulfonacetons u. erneuten Umsatz mit Sulfinat dargestellt. — β -Benzolsulfonchinolyl- α -benzolsulfonmethan, $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{NS}_2$ (I, R = R' = C_6H_5). Aus Diphenylsulfonacetone u. überschüssigem o-Aminobenzaldehyd (160° , $2\frac{1}{2}$ Stdn.). Der überschüssige Aldehyd wird mit W. ausgekocht. Nadeln aus A., F. 168° . Wird durch schw. KOH nicht verändert. Von konz. HCl unter Druck wird der α -ständige $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ -Rest abgespalten. — β -p-Toluolsulfonchinolyl- α -p-toluolsulfonmethan, $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{NS}_2$ (I, R = R' = $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$). Mit Di-p-toluolsulfonacetone (155° , 15 Minuten). Gelblichgrüne Nadeln aus Eg., F. 202° , l. in h. A., Eg. — p-Chlorbenzolsulfonacetone, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{ClS}$. Krystalle aus $75\frac{0}{10}\text{ig}$. A., F. 83° , ll. in A., wl. in h. W. — Phenylhydrzone, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{ClS}$. Blättchen aus Essigsäure, F. 161° . — p-Chlorbenzolsulfonmonobromacetone, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{ClBrS}$. Mit 1 Mol. Br₂ in Eg. Krystalle aus $30\frac{0}{10}\text{ig}$. Essigsäure, F. 142° , ll. in h. A., Eg. — Di-p-Chlorbenzolsulfonacetone, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Cl}_2\text{S}_2$. Gelblichweiße Krystalle aus Eg., dann A., F. 166° , ll. in h. Eg., zl. in h. A., unl. in W. — β -p-Chlorbenzolsulfonchinolyl- α -p-chlorbenzolsulfonmethan, $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NCl}_2\text{S}_2$ (I, R = R' = $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$). Aus dem vorigen Keton, (165° , 15 Minuten). Gelbliche, balkenförmige Gebilde aus Eg., F. 197° , l. in h. Eg. wl. in h. A., unl. in W. Wird durch längere Belichtung fleischfarben. — p-Chlorbenzolsulfon-p-toluolsulfonacetone, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{ClS}_2$. Aus p-Chlorbenzolsulfonbromacetone oder p-Toluolsulfonbromacetone u. dem entsprechenden Sulfinat. Hellgelbe Nadeln, F. 163° , ll. in $70\frac{0}{10}\text{ig}$. Essigsäure, wl. in sd. A. — Oxim, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{NClS}_2$. Aus verd. A., F. 214° . — β -p-Chlorbenzolsulfonchinolyl- α -p-toluolsulfonmethan, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{NClS}_2$ (I, R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, R' = $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$). Aus dem vorigen Keton (165° , 10 Minuten). Krystalle aus Eg., F. 199 – 200° , wl. in h. A. Die Konst. folgt aus der Spaltung mit konz. HCl bei 240° in β -p-Chlorbenzolsulfonchinolaldehyd (TRÖGER u. MENZEL), identifiziert durch das Chlorplatinat. — Benzolsulfon-p-chlorbenzolsulfonacetone, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{ClS}_2$. Darst. wieder auf zwei Arten möglich. Gelblichweiße Nadeln aus W., F. 129 – 130° , ll. in A., swl. in sd. W. — Semicarbazone, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_3\text{ClS}_2$. Gelblichweiße Krystalle aus Essigsäure, F. 231° (Zers.). — β -p-Chlorbenzolsulfonchinolyl- α -benzolsulfonmethan, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{NClS}_2$ (I, R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, R' = C_6H_5). Aus dem vorigen Keton (130 – 150° , 20 Minuten). Grauweiße Prismen aus Essigäther + PAe., dann absol. A., F. 157° . Spaltung mit konz. HCl (240° , 6–7 Stdn.), liefert wieder β -p-Chlorbenzolsulfonchinolaldehyd. — β -Naphthalinsulfon-p-chlorbenzolsulfonacetone, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{ClS}_2$. Aus p-Chlorbenzolsulfonbromacetone u. β -naphthalinsulfinsaurem Na. Gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 167° , ll. in A., Aceton, Eg. —

β-p-Chlorbenzolsulfonchinolyl-*α-β*-naphthalinsulfonmethan, $C_{26}H_{18}O_4NClS_2$ (I., R = C_6H_4Cl , R' = $C_{10}H_7$). Aus dem vorigen Keton (170°, 20 Minuten). Nadeln aus Essigäther + PAe., dann absol. A., F. 163°, II. in Aceton, Essigäther, Eg., wl. in Ä., PAe., unl. in W. Spaltung mit konz. HCl verläuft wie oben.

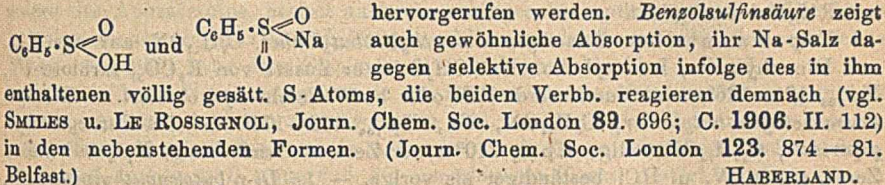
In der Absicht, in das Chinolin den Rest —SR einzuführen u. diesen dann zu —SO₂R zu oxydieren, wurde *p*-Tolylmercaptan mit Chloraceton u. C_2H_5ONa zum *p*-Tolylacetylonsulfid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2COCH_3$, umgesetzt. Über die $NaHSO_3$ -Verb. gereinigt, ölig. Kondensation mit *o*-Aminobenzaldehyd ergab bisher kein Chinolinderiv. — *α*-Phenyl-*β*-benzolsulfonchinolin, $C_{21}H_{15}O_2NS$ (II., R = C_6H_5). Aus Benzolsulfonacetophenon (Darst. dieses u. der folgenden Ketone nach TRÖGER u. BECK, Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 289; C. 1913. II. 36) u. *o*-Aminobenzaldehyd (200°, 1 bis 2 Stdn.). Gelblichweiße Prismen, F. 208,5—209°. — Chlorhydrat, $C_{21}H_{15}O_2NS \cdot HCl$, Prismen, leicht hydrolysierbar. — Nitrat, $C_{21}H_{15}O_2NS \cdot HNO_3$, Würfel, beständig. — Saures Sulfat, $C_{21}H_{15}O_2NS \cdot H_2SO_4$, Prismen. — Perchlorat, $C_{21}H_{15}O_2NS \cdot HClO_4$. — Chlorplatinat, $(C_{21}H_{15}O_2NS)_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelbe Nadeln. — *α*-Phenyl-*β-p*-toluolsulfonchinolin, $C_{22}H_{17}O_2NS$ (II., R = $C_6H_4CH_3$). Aus *p*-Toluolsulfonacetophenon (200°, 1½ Stdn.). Krystalle aus Eg., F. 243°. Gibt auffallenderweise kein einwandfreies Chlorhydrat oder Sulfat. — Perchlorat, $C_{22}H_{17}O_2NS \cdot HClO_4$, sehr beständig. — Nitrat, $C_{22}H_{17}O_2NS \cdot HNO_3$, Nadeln, scheint sich bei 105° weitgehend zu zers. — Chlorplatinat, $(C_{22}H_{17}O_2NS)_2 \cdot H_2PtCl_6$, orangefarbene Nadeln. — *α*-Phenyl-*β-p*-chlorbenzolsulfonchinolin, $C_{21}H_{14}O_2NClS$ (II., R = C_6H_4Cl). Aus *p*-Chlorbenzolsulfonacetophenon (240°, 1—2 Stdn.). Gelblichweiße Nadeln aus A. oder Eg., F. 237°. — Nitrat, $C_{21}H_{14}O_2NClS \cdot HNO_3$, Blättchen, bei 105° Zers. — Perchlorat, $C_{21}H_{14}O_2NClS \cdot HClO_4$, gelblichweiße Nadeln. — Chlorplatinat, $(C_{21}H_{14}O_2NClS)_2 \cdot H_2PtCl_6$, orangefarbene Prismen. — Diese Chinolinderivv. werden von konz. HCl selbst bei 290° nicht gespalten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 105. 208—31. Braunschweig.) LINDENBAUM.

David Templeton Gibson, Hugh Graham und James Reid, *Studien über schwefelhaltige organische Verbindungen*. Teil I. *Die Einwirkung der Valenz und Bindungsart des Schwefelatoms auf die Absorption*. Spektroskop. Unters. alkoh. Lsgg. von *Diphenyldisulfid*, *Diphenyldisulfoxyd* u. *Diphenyldisulfon* zeigte, daß die Absorption der Verb. in eben genannter Reihenfolge abnimmt. Eine Erklärung hierfür findet man bei Betrachtung nachstehender Formeln:



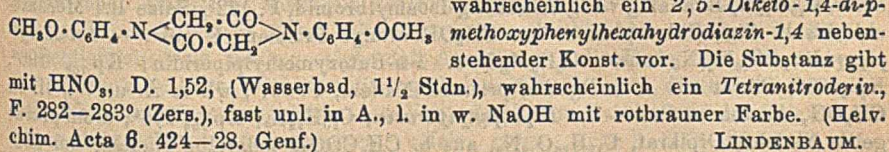
In I. ist zwischen S u. den CH-Bindungen der Benzolkern eine konjugierte Doppelbindung, in II. liegt eine gekreuzte Doppelbindung vor, u. es ist bekannt (vgl. MACBETH, STEWART u. WRIGHT, Journ. Chem. Soc. London 101. 599; C. 1912. II. 86), daß Verb., die eine offene Kette konjugierter Doppelbindungen enthalten, größere Absorption als solche mit gekreuzten Doppelbindungen bewirken; dieser Befund wird also auch hier bestätigt. In II. ist also immer noch eine konjugierte Doppelbindung vorhanden, die in III. vollständig verschwunden ist u. einer weiteren gekreuzten Doppelbindung Platz gemacht hat, weshalb hier die Absorption am schwächsten ist. Dieselben Verhältnisse zeigen sich bei *Diphenyldisulfid* u. seinen entsprechenden O-Derivv. — Bei *Dibenzylsulfid*, -sulfoxyd u. -sulfon, wo zwischen S u. CH des Benzolringes die CH_2 -Gruppe keine konjugierte Bindung ermöglicht, sind die Unterschiede nicht so ausgeprägt, die Absorptionskurven verlaufen gleichmäßiger. — Einige untersuchte ringförmige Verb., in denen S einen Bestandteil des Ringes bildet, weichen von den obigen Befunden ab: *1,4-Dithian* (*Diäthylendisulfid*) zeigt geringere Absorption als das entsprechende Disulfoxyd, u. dasselbe ist beim *Thianthren* der Fall. *1,4-Thioxan*, das an Stelle des einen S des Dithians

10 enthält, absorbiert stärker bei höheren Konz. als Dithian; dieses abnorme Verh. der ringförmigen S-Verbb. zeigt sich auch in anderen anomalen Rkk. dieser Verbb., die in der Literatur erwähnt worden sind. — Bei Betrachtung der Absorptionskurven der zuerst genannten Verbb. zeigt sich, daß mit zunehmendem Sättigungsgrad des S ein deutlicher Einfluß der Benzolkerne auf das Absorptionspektrum sich bemerkbar macht: Diphenylsulfid u. Sulfoxyd zeigen kein Absorptionsband, beim Sulfon tritt dieses bei λ 3800—4000 deutlich hervor. Bei den Verbb. I.—III. zeigen sich ähnliche, wenn auch nicht so deutlich ausgeprägte Erscheinungen. Es ist wahrscheinlich, daß die Änderungen in den Schwingungen der Benzolkerne, die die selektive Adsorption bedingen, durch die Restaffinitäten des S im Molekül hervorgerufen werden. *Benzolsulfinsäure* zeigt auch gewöhnliche Absorption, ihr Na-Salz dagegen selektive Absorption infolge des in ihm enthaltenen völlig gesätt. S-Atoms, die beiden Verbb. reagieren demnach (vgl. SMILES u. LE ROSSIGNOL, Journ. Chem. Soc. London 89. 696; C. 1906. II. 112) in den nebenstehenden Formen. (Journ. Chem. Soc. London 123. 874—81. Belfast.)



HABELLAND.

Frédéric Reverdin, *Über die Einwirkung von Kalilauge auf Chloracetyl-p-anisidin* (vgl. Helv. chim. Acta 6. 87; C. 1923. I. 1019). *Chloracetyl-p-anisidin* wird von Alkali nur zum Teil einfach verseift, im übrigen in höher molekulare chlorfreie Verbb. verschiedener Art übergeführt, je nachdem in wss. oder alkoh. Lsg. gearbeitet wird. — 1. Einw. von wss. KOH. Man erhitzt auf dem Wasserbad nach u. nach mit soviel 4%ig. KOH, als zur bleibenden alkal. Rk. nötig ist. Das sich ausscheidende, allmählich fest werdende ölige Prod. ergibt nach dem Waschen mit W. aus sd. A. Nadeln, F. 185—186°. (Aus der alkoh. Mutterlauge werden mit W. Blättchen, F. 133°, unverändertes Ausgangsmaterial u. p-Anisidin neben öligen Prodd. erhalten.) Diese Nadeln sind sehr elektr., unl. in HCl u. Alkali, l. in A., CH₃OH, Eg. Die Eg.-Lsg. färbt sich mit PbO₂ blau, violett. braun. Gibt mit w. konz. H₂SO₄ ein in W. l., nicht diazotierbares Prod., ist dagegen selbst gegen konz. Alkali beständig. Mit NaNO₂ in Essigsäure bilden sich gelbe Nadeln, F. 168°, wahrscheinlich ein Mono-NO₂-Deriv. Die Zus. der Verb. ist noch ganz ungewiß, vielleicht C₂₅H₁₆O₅N₂ oder C₁₅H₁₇O₅N₂; es scheinen drei Mol. kondensiert zu sein. — 2. Einw. von alkoh. KOH. Eine alkoh. Lsg. wird auf dem Wasserbad mit 10%ig. alkoh. KOH 3½ Stdn. bis zur bleibenden Alkalität erhitzt. Dabei scheidet sich außer KCl eine kleine Menge organ. Substanz aus. Nadeln aus Eg., dann A., F. 257—258°, unl. in HCl u. Alkali, l. in A., CH₃OH, Eg., sonst fast unl., l. in w. konz. H₂SO₄. Die Analysen stimmen leidlich auf die Formel C₁₂H₁₂O₄N₂, gebildet aus 2 Mol. Chloracetyl-p-anisidin unter Austritt von 2 Mol. HCl. Demnach liegt



LINDENBAUM.

Gertrude Mand Robinson und Robert Robinson, *Untersuchungen über Pseudobasen*. Teil IV. *Eine neue Synthese tertiärer Amine der Form R·CH₂·NR'R²*. (III. vgl. MC LEOD u. ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 119. 1470; C. 1922. I. 122.) Die in der vorigen Arbeit durch Kondensation sekundärer Amine u. CH₂O u. ArOH erhaltenen Dialkylaminomethyläther lassen sich durch R·MgHal zu tertiären Aminen umwandeln. Da sich gezeigt hatte, daß die höheren Alkohole für die B. der Äther geeigneter sind, wurde jetzt n-C₄H₉OH verwandt. Die Rk. verläuft dann nach: R₂·N·CH₂·OC₄H₉ + R'MgHal = R₂·N·CH₂R' + C₄H₉OMgHal.

Aus Diäthylaminomethyl-n-butyläther wurden auf geeignete Weise dargestellt: *Δ-γ-Butenyldiäthylamin*, *δ-Methyl-n-amyldiäthylamin*, *β-Phenyltriäthylamin* u. *α-Homonaphthyldiäthylamin*. — 1-n-Butoxymethylpiperidin gibt durch n-C₄H₉MgJ 1-n-Amylpiperidin u. 1,4-Di-n-butoxymethylpiperazin mit C₂H₅MgBr 1,4-Dipropylpiperazin. Das leichte Reagieren der Aminoäther R₂N·CH₂OR mit RMgHal, im Gegensatz zu der mit Acetalen nicht stattfindenden Einw., führen Vff. auf intramolekulare Ionisation zurück, die dem elektropositiven Mg den Herantritt an den Äther ermöglichen; die Formel der Aminoäther hat auf Grund deren Eigenschaften folgende Konst.: + {R₂N=CH₂...OR} —, die N- u. O-Atome sind hierin durch eine intramolekulare elektr. Partialvalenz verbunden, u. infolgedessen wird die Rk. mit RMgHal ermöglicht.

Experimentelles Dimethylaminomethylisobutyläther, C₇H₁₇ON, aus wss. Lsg. von Dimethylamin, Isobutylalkohol u. CH₂O unter Zusatz von K₂CO₃, farblose Fl., Kp₇₆₃ 124—126°, wird durch verd. HCl oder h. W. leicht hydrolysiert. — Diäthylaminomethyl-n-butyläther, C₉H₂₁ON, Fl., Kp₇₅₄ 172—174°. — 1-n-Butoxymethylpiperidin, C₁₀H₂₁ON, ölig, Kp₇₇₂ 210° unter Zers. u. Verfärbung, Kp₈ 96° (keine Zers.), gegen W. u. HCl beständiger als vorige. — 1,4-Di-n-butoxymethylpiperazin, C₁₄H₃₀O₂N₂, farblose Fl., Kp₁₀ 174°, durch HCl leicht, durch W. langsamer gespalten. — Di-n-butoxymethylmethylamin, C₁₁H₂₅O₂N, Kp₁₅ 111°, durch verd. Säuren leicht spaltbar. — Methyl-diäthyl-n-butoxymethylammoniumsalsze. Jodid, gelbe sähe nicht kristallisierbare Fl.; Chlorid wurde nur in Lsg. dargestellt, bei gewöhnlicher Temp. lange haltbar, beim Erwärmen mit Alkali oder Säuren Hydrolyse, wobei auf Zusatz von NaOH sich zunächst öliges Ammoniumhydroxyd abscheidet; Perjodid, Perchlorat, Mercurichlorid, Ferrichlorid u. Ferricyanidsalz sind ölige wl. Fl., Chromat u. Oxalat sind ll.; Chloroplatinat, C₂₀H₃₈O₂N₂Cl₆Pt, wl. in k. W., ll. in h. W. hieraus Aggregate orangegelber Prismen, bei 196° dunkler werdend, F. 204° (Zers.). Durch Zers. des Methyljodids durch HCl u. Einleiten von Wasserdampf entsteht Methyl-diäthylamin, charakterisiert durch das Chloroplatinat (C₅H₁₃N)₂H₂PtCl₆, aus A. orangegelbe, prismat. Nadeln, F. 231°, aus CH₃OH hellorange, rhomb. Prismen. Dieselbe Zers. findet statt, wenn eine Lsg. von MgCH₃J in Ä. zu Di-n-butoxymethylmethylamin gefügt, kurz gekocht u. angesäuert wird. — Benzyl-diäthylaminchloroplatinat, (C₁₁H₁₇N)₂H₂PtCl₆, durch Zers. des braunen Öls, erhalten durch Kochen von Diäthylaminomethyl-n-butyläther + C₆H₅CH₂Cl, aus W. Nadeln, aus CH₃OH Platten, F. 203°, wl. in Aceton u. A., l. in CH₃OH u. W. — *Δ-γ-Butenyldiäthylamin*, C₈H₁₇N, aus Magnesiumallylchlorid + Diäthylaminomethyl-n-butyläther, bewegliche Fl. von charakterist. Geruch, Kp₇₆₇ 132°; Pikrat goldgelbe Nadeln, F. 60°; Methyljodid l. in W.; quaternäres Ammoniumhydroxyd ölig, beim Erhitzen mit NaOH langsam in Butadien u. Methyl-diäthylamin zerfallend. — *δ-Methyl-n-amyldiäthylamin*, C₁₀H₂₃N, B. analog vorigem aus Mg-Isoamylbromid, F. 172°, Salze ll.; Mercurichloridsalz ölig; Chloroplatinat aus CH₃OH orange Prismen, F. 101°. — 1-n-Amylpiperidin, C₁₀H₂₁N, aus n-C₄H₉MgJ u. 1-n-Butoxymethylpiperidin, Kp₇₆₉ 196°, Kp₈ 80°; Pikrat aus A. hellgelbe, prismat. Nadeln, F. 107°, wl. in Ä. u. W., ll. in CH₃OH, Aceton u. Bzl. — 1,4-Dipropylpiperazin, C₁₀H₂₂N₂, Kp₇₆₃ 206°; Monopikrat gelbe Nadeln; Dipikrat, C₂₂H₂₈O₁₄N₈, aus h. CH₃COOH hellgelbe Nadeln, bei 250° dunkler werdend, F. 258° (Zers.), unl. in sd. in A. u. C₄H₉OH. — *β-Phenyltriäthylamin*, C₁₂H₁₉N, aus dem Aminobutyläther + C₆H₅CH₂MgCl, ölig, Kp₈ 103°, Kp₇₆₃ 223° (teilw. Zers.), schwach bas. Geruch; Methyljodid aus CH₃COOC₂H₅, rechteckige Platten, F. 109°, ll. in A., l. in Bzl., wird durch h. Alkali zers. in Styrol u. Methyl-diäthylamin. — *δ-Homonaphthyldiäthylamin*, C₁₅H₁₉N, aus α-Naphthalinmagnesiumbromid, Kp₉ 160°; Pikrat, aus Aceton goldbraune Nadeln, F. 136 bis 137°, ll. in h., wl. in k. A. (Journ. Chem. Soc. London 123. 532—43. St. Andrews.)

F. Kehrman und M. Sandoz, *Bestimmung der Konstitutionsformeln der Farbstoffe durch Prüfung und Diskussion der Formen ihrer Absorptionsspektren*. IV. (III. vgl. Helv. chim. Acta 4. 31; C. 1921. III. 1246). Das Monosalz des 3,6-Diaminomethylphenazoniums ist im Gegensatz zu dem kirschroten der Monoaminoverborangerot, eine s. eingeführte NH_2 -Gruppe hellt also die Nuance auf. Die Einführung je einer C_6H_5 -Gruppe in die beiden NH_2 -Gruppen wirkt farbvertiefend; Ersatz der C_6H_5 - durch p-Tolylgruppen ist von geringer Wrkg. — Das Perchlorat des 2,6-Diaminophenylphenazoniums ist in alkoh. Lsg. blau, die in das Aposafrafin eingeführte NH_2 -Gruppe wirkt also farbvertiefend. Die Konst. ist unverändert parachinoid. — Durch wenig H_2SO_4 wird die Lsg. rot u. erinnert an die des Monosalzes des Aposafrafinis, besitzt auch ein analoges Absorptionsspektrum. Die Säure hat sich an die eingeführte NH_2 -Gruppe addiert, wodurch diese ihre farbvertiefende Wrkg. eingebüßt hat. Das Disalz ist also auch parachinoid. — Die Lsg. des Perchlorats in konz. H_2SO_4 ist grün wie das Disalz des Aposafrafinis, das so gebildete Trisalz ist durch Addition eines weiteren Mol. Säure an das N-Atom der chromogenen Gruppe entstanden, was in Anbetracht von dessen doppelter Bindung farbvertiefend wirken muß, ohne daß die parachinoide Konst. gestört wird. — Durch Lösen des Perchlorats in rauchender H_2SO_4 erhält man eine rotbraune Lsg. des Tetrasalzes, die durchaus dem Disalz des Phenylphenazoniums u. dem Trisalz des Aposafrafinis gleicht u. also orthochinoide Konst. besitzt. Der Einfluß der beiden NH_2 -Gruppen ist durch Salzbildung aufgehoben, so daß nur die Eigenfarbe des Chromogens übrig bleibt.

Die alkoh. Lsg. des Perchlorats des 1,3-Diaminophenylphenazoniums ist gelblich grün; also auch hier eine beträchtliche positive Wrkg. der NH_2 -Gruppe. — Mit H_2SO_4 gibt sie das rote Disalz wie bei der 2,6-Verb. — Löst man jedoch das Perchlorat in konz. H_2SO_4 , so erhält man hier ein gelbes Trisalz, ganz ähnlich dem Monosalz des Phenylphenazoniums. Es muß also bereits Umlagerung zur orthochinoiden Form stattgefunden haben, die beiden NH_2 -Gruppen üben in der Salzform keinen Einfluß aus, es bleibt die Farbe des Monosalzes des Chromogens. — Die rotbraune Lsg. des Perchlorats in rauchender H_2SO_4 zum Tetrasalz bietet nichts Neues. — Die Lsg. des Perchlorats des Phenosafrafinis endlich ist rot infolge der aufhellenden Wrkg. der s. stehenden NH_2 -Gruppe. — Das Disalz ist blau. Vff. nehmen an, daß das zweite Säuremol. an eins der N-Atome des Chromogens getreten ist, so daß die aufhellende Wrkg. der NH_2 -Gruppe in 3 erhalten bleibt u. statt einer grünen (entsprechend dem Disalz des Aposafrafinis) eine blaue Lösung resultiert. — Damit steht im Einklang, daß das Trisalz grün ist, infolge Aufhebung der Wrkg. der NH_2 -Gruppe. — Das orthochinoide Tetrasalz ist wie immer rotbraun. — Ersatz der vier H-Atome der NH_2 -Gruppen, durch C_2H_5 wirkt stark farbvertiefend nach violett. — Sämtliche Erscheinungen glauben Vff. nur durch Annahme zweier Zustände dieser Salze, eines para- u. orthochinoiden, erklären zu können. — Schließlich wird noch gezeigt, daß Acetylierung die Wrkg. der NH_2 -Gruppen fast gänzlich aufhebt. Bei Acetylierung beider NH_2 -Gruppen dürften die Salze der orthochinoiden Form angehören. — Von sämtlichen Verb. sind im Original die Absorptionsspektren wiedergegeben. (Helv. chim. Acta 5. 895–905. 1922. Lausanne.)

LINDENBAUM.

Roscoe G. Dickinson und Albert L. Raymond, *Die Krystallstruktur des Hexamethylentetramins*. Das in Rhombendodekaedern aus A. auskristallisierte Hexamethylentetramin wird senkrecht zu den (100), (110) u. (111) Flächen nach dem LAUEVERF. untersucht. Außerdem wird das K_α Spektrum der Rh-Strahlung ($0,612 \text{ \AA}$) an den (100) u. (110) Flächen aufgenommen. Es ergab die Strukturanalyse, daß der Elementarwürfel mit einer Kantenlänge $a = 7,02 \text{ \AA}$ zwei Moleküle enthält, deren Schwerpunkte die Ecken u. die Raummitte des Würfels einnehmen. Die 4 N-Atome

lockerer haften α - u. β -Naphthol, p-Bromphenol, Thiophenol. Sehr unbeständig sind die Komplexverb. mit Isosafrol u. Benzylmethylketon, so daß ihre Reindarst. kaum gelingt. — *Naphtholdigitonin*. B. beim Zusammenbringen der in h. 20%ig. A. gel. Komponenten. Feine Nadelchen. Ll. in 90%ig. A., wl. in k., zl. in h. W.; ziemlich beständig gegen Ä., weniger gegen h. Bzl. Bei 150° im Vakuum dest. α -Naphthol ab. Die Zus. entsprach je nach der Darst. oder Vorbehandlung den Formeln: $C_{55}H_{90}O_{29} + C_{10}H_8O + 8H_2O$ oder $C_{55}H_{90}O_{29} + C_{10}H_8O + 10H_2O$ oder $C_{55}H_{90}O_{29} + C_{10}H_8O + 4H_2O$. — *β -Naphtholdigitonin*. Verfärbt sich zum Unterschied von der α -Naphtholverb. nicht an der Luft. Die Analysen deuten auf eine Ggw. von 8—10 Mol. H_2O . — *p-Bromphenoldigitonin*. Feine Nadeln aus 10%ig. A., swl. in k., leichter in h. W. Die Analysen stimmen auf die Formeln $C_{55}H_{90}O_{32} + C_6H_5OBr + 8H_2O$ oder $C_{55}H_{90}O_{29} + C_6H_5OBr + 8H_2O$. Das Bromphenol läßt sich mit Ä. extrahieren. — *Thiophenoldigitonin* aus 30%ig. A. In W. zl., durch Ä. wird das Thiophenol extrahiert. Zus.: $C_{55}H_{90}O_{19} + C_6H_5S + 6H_2O$. — *Carvomentholdigitonin*, feine Nadeln aus 25%ig. A., wl. in k. W., zl. in h. W. u. verd. A. H. Ä. zers. die Verb. langsam, Bzl. rasch. Leichte Zers. durch Wasserdampf. Zus.: $C_{55}H_{90}O_{29} + C_{10}H_{18}O + 10H_2O$. — *Digitonin-l- α -terpineol*, feine Nadeln aus h. 30%ig. A., unl. in k., swl. in h. W., zl. in verd. A., Ä. u. Bzl. zers. langsam, Xylol rascher, Wasserdampf unvollständig. l-Terpineol dest. erst beim Erhitzen auf 160—170° im Hochvakuum. Zus.: $C_{55}H_{90}O_{29} + C_{10}H_{18}O + 6H_2O$. — *d- α -Terpineoldigitonin*, in wss. A. leichter l. als die l-Verb. Zus.: $C_{55}H_{90}O_{29} + C_{10}H_{18}O + 8H_2O$. Nach dem Trocknen bei 100° $C_{55}H_{90}O_{29} + C_{10}H_{18}O + 2H_2O$. — *ac-Tetrahydro- β -naphtholdigitonin*. Fast unl. in k., wl. in h. W., löslicher in verd. A., Ä. u. Bzl. zersetzen langsam, Xylol ziemlich rasch, Wasserdampf sehr schwierig. Zus.: $C_{55}H_{90}O_{39} + C_{10}H_{18}O + 8H_2O$. — *α -Phenyläthylalkoholdigitonin*, wl. in k., zl. in h. W. Ä. zers. langsam, Bzl. rascher, Wasserdampf leicht. — *sek. Octylalkoholdigitonin*, Ä. zers. langsam, Bzl. u. Wasserdampf rasch. (Ztschr. f. physiol. Ch. 126, 299—307. Göttingen.)

GUGGENHEIM.

A. Windaus, F. Klänhardt und R. Weinhold, Über ein Verfahren zur Spaltung einiger racemischer Alkohole in ihre optisch aktiven Komponenten. Das in der vorst. Arbeit beschriebene Additionsvermögen des Digitonins in A. getattet eine Trennung der d- u. l-Form spiegelbildisomerer Alkohole. Die Spaltung gelang bei d,l- α -Terpineol, bei d,l-ac-Tetrahydro- β -naphthol, unvollständig bei i-Carvomenthol, nicht beim sek. Phenyläthylalkohol. — *d,l- α -Terpineol*. Die Digitoninverb. des l- α -Terpineols ist in 40%ig. A. doppelt so schwer l. wie die d-Verb. Versetzt man eine Lsg. von 50 g Digitonin in 5 l 50%ig. A. mit 9,5 ccm d,l-Terpineol, so scheidet sich beim Abkühlen auf 4° fast nur die Digitoninverb. der l-Form ab. Das aus der Additionsverb. abdestillierte l-Terpineol zeigte $[\alpha]_D^{18} = -101,3^\circ$ (nach der Literatur —106°). Eine durch Kondensation gewonnene 2. u. 3. Krystallisation ergaben Terpeneole mit $[\alpha]_D^{19} = +1,07^\circ$. Durch Wiederholung des Verf. kann die Reinigung der opt. Komponenten vervollständigt werden. — *d,l-ac-Tetrahydro- β -naphthol*. Eine Lsg. von 40 g Digitonin in 4 l 25%ig. A. wird mit 10 g frisch dest. ac-Tetrahydronaphthol versetzt. Die abgeschiedene Digitoninverb. der l-Form wird mit Wasserdampf zers. u. das überdest. ac-Tetrahydro- β -naphthol nochmals in gleicher Weise behandelt. $[\alpha]_D^{18}$ in Chlf. = —55,7° (nach der Literatur —67,1°). — *Carvomenthol*. Zu 30 g Digitonin in 2,5 l 30%ig. A. werden bei 70° 3,8 g Carvomenthol gefügt. Der Nd. wird mit Wasserdampf dest. Das abgeschiedene Carvomenthol zeigte $[\alpha]_D^{20} = +2,98^\circ$, nach nochmaliger Darst. der Digitoninverb. + 6,0°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 126, 308—12. Göttingen.)

GUGGENHEIM.

F. M. Gale, Die Zerstörung der Fluorescenz verdünnter Lösungen durch ultraviolettes Licht. Die Fluorescenz u. die Absorptionsbande einer verd. Lsg. von *Äsculin* verschwinden durch die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht. Dasselbe

Resultat mit gleichen opt. Eigenschaften läßt sich durch Behandlung mit O_3 erreichen, so daß eine chem. Umwandlung als Ursache der Fluorescenz wahrscheinlich ist. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 16. III. 257—63. 1922. Univ. Toronto.)

REGLIN.

Alexander Killen Macbeth und John Mackay, *Studien über Glucoside*. Teil II. *Arbutin*. (I. vgl. MACBETH u. PRYDE, Journ. Chem. Soc. London 121. 1660; C. 1923. I. 1627.) Durch Methylieren von *Arbutin* entsteht *Pentamethylarbutin*, das bei der Hydrolyse mit methylalkoh. HCl gespalten wird in *Hydrochinonäther* u. ein Gemisch von Tetramethylglucose u. α - u. β -Tetramethylmethylglucosid, das bei weiterer Hydrolyse mit verd. HCl 2,3,5,6-Tetramethylglucose (mit Butylenoxydstruktur) gab. *Arbutin* besteht demnach aus α -Glucose u. Hydrochinon u. hat folgende Konst.: $OH \cdot CH_2 \cdot \underset{\text{O}}{\underset{|}{CHOH \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH}}$

Eine Bestätigung dieser Formel gab die Synthese des Pentamethylarbutins aus Hydrochinonmonomethyläther u. Tetramethylglucose. — Mit Bezug auf die von ANDERSON (Journ. Physical Chem. 20. 269; C. 1921. III. 618) gemachte Annahme eines Propylenoxydringes in α -Hexosen u. Pentosen, sowie eines Äthylenoxydringes bei den β -Verbb. weisen Vf. darauf hin, daß die experimentellen Ergebnisse beim Studium der alkylierten Glucoside damit nicht übereinstimmen, denn wenn die β -Glucoside Äthylenoxydstruktur haben, muß dasselbe bei ihren methylierten Verbb. der Fall sein; bei deren Hydrolyse sind bisher jedoch immer nur methylierte Glucosen mit Butylenoxydstruktur erhalten worden. Ein Unterschied in der Ringb. bei α - u. β -Formen kann nicht existieren, weil dieselbe Tetramethylglucose erhalten wird bei der Hydrolyse von Tetramethylmethylglucosiden, die sowohl von α - als auch β -Formen sich herleiten.

Experimentelles. *Pentamethylarbutin*, $C_{11}H_{11}O_8(OCH_3)_5$, durch Methylieren von natürlichem *Arbutin* (20% Methylarbutin enthaltend) mit Methylsulfat oder $CH_3J + Ag_2O$, aus A. Nadeln, weiß, F. 75,5°, ll. in Aceton, Ä., A., Chlf., Bzl., wl. in k. W., $[\alpha]_D^{18} = -43,2^\circ$ (in Aceton); $[\alpha]_D^{18} = -48,2^\circ$, in A.; $[\alpha]_D^{18} = -41^\circ$ in Chlf. Synthese: 6%ig. Lsg. von Tetramethylglucose in Bzl., 0,25% HCl enthaltend, + äquivalente Menge Hydrochinonmonomethyläther im zugeschmolzenen Rohr auf 110° erhitzt (27 Stdn.). Gibt beim Behandeln mit 1%ig. methylalkoh. HCl *Tetramethylmethylglucosid*, Kp._{1,3} 108—110°, $\alpha = +4,2^\circ$ (1 dm Rohr), das durch 8%ig. wss. HCl in *Tetramethylglucose* übergeführt wird. (Journ. Chem. Soc. London 123. 717—24. St. Andrews.)

HABERLAND.

Fritz Wrede, Emil Bank und Otto Brauss, *Über die Konstitution des Senfölglicosids Sinigrin*. Um die Identität der synthet. dargestellten Thioglucose, $HOCH_2 \cdot \underset{\text{O}}{\underset{|}{CHOH \cdot CH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHSH}}$, (Ztschr. f. physiol. Ch. 119. 46; C. 1922.

III. 36) mit dem aus Sinigrin gewonnenen Körper $C_6H_{11}O_6S$ darzutun, wurden die Ag-Salze beider Verbb. mit H_2S in die freie Thioglucose übergeführt u. diese acetyliert. Die synthet. β -Thioglucose drehte nach rechts, die aus dem Sinigrin gewonnene ungefähr um denselben Betrag nach links. Erstere lieferte ein Pentacetat vom F. 121°, von letzterem konnte kein kristallisiertes Acetylderiv. erhalten werden. Es wird daher geschlossen, daß die Thioglucose aus Sinigrin der α -Reihe zugehört. Hierfür würde auch sprechen, daß das Sinigrin relativ leicht unter B. von Glucose u. H_2S zerfällt, u. daß die C-S-Bindung ohne Schwierigkeit durch $AgNO_3$ gesprengt wird. — Bei dieser Annahme wird vorausgesetzt, daß bei der Thioglucose die α - u. β -Form stabilisiert sind. Die Mutarotation bei Thioglucose wäre daher demgemäß nicht durch die Einstellung in ein Gleichgewicht der α - u. β -Form zu erklären, sondern vielleicht durch eine allmähliche Zers. in Glucose u. H_2S . Bei mehrwöchentlichem Stehen einer wss.-alkoh. Lsg. konnte die B. von H_2S

festgestellt werden. Das *Sinigrin*, $C_{10}H_{16}NS_2KO_{10}$, F. 128° ist die krystallwasserhaltige Verb., u. seine Formel muß aufgelöst werden in $C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O$, seine Spaltung durch Myrosin ist also ein typ. hydrolyt. Vorgang. 1 Mol. H_2O läßt sich ihm entziehen, wenn man zur methylalkohol. Lsg. absol. A. fügt u. kocht. F. des krystallwasserfreien Sinigrins 179°. Derbe, weiße, glänzende Nadeln, ll. in W., wl. in k. A., fast unl. in Ä. u. Bzl. (Ztschr. f. physiol. Ch. 126. 210—18. Greifswald.)

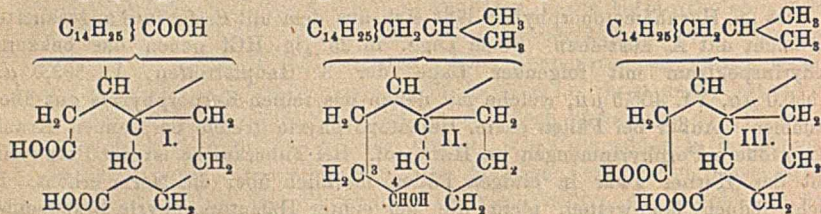
GUGGENHEIM.

O. Schumm, *Über die natürlichen Porphyrine*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 119. 139; C. 1922. III. 303) Porphyrinbest. im Harn gesunder Erwachsener bei fleisch- bzw. bluthaltiger u. fleischarmer Ernährung ergaben, daß der Porphyrin-gehalt stark schwankt. Er ist auch bei relativ hohem Gehalt sehr gering u. wahrscheinlich in hohem Grade vom Gehalt der Nahrung an Blutfarbstoff abhängig. Das aus dem Harn Gesunder abgeschiedene Porphyrin ist durchaus verschieden von dem patholog. Urinporphyrin FISCHERS (Ztschr. f. physiol. Ch. 96. 148; C. 1916. I. 1070) mit 7 Carboxylgruppen, stimmt dagegen mit dem Kotporphyrin $C_{36}H_{30}N_4O_8$ (FISCHER, Ztschr. f. physiol. Ch. 98. 14; C. 1917. II. 539) mit 3 Carboxylen überein. Das „n. Harnhämotoporphyrin“ läßt sich aus dem mit Essigsäure angesäuerten Harn leicht mit Ä. ausziehen. Seine Lsgg. in 25%ig. HCl geben das bekannte Porphyrinspektrum mit folgender Lage der 3 Hauptstreifen, I. 593,0 $\mu\mu$, III. 550,0 $\mu\mu$, VI. 405,5 $\mu\mu$, welche mit denen des reinen Kotporphyrins gut übereinstimmen. Außer bei Fällen chem. Hämatorporphyrie treten bei keinen Krankheiten größere Porphyrinmengen im Harn auf. Bei Tuberkulose ist der Porphyrin-gehalt des Harnes zwar in einigen Fällen merklich über die Norm erhöht. Er erreicht jedoch bei weitem nicht die bei echter Hämatorporphyrie bestehenden Werte. Das im Tuberkuloseharn u. in anderen patholog. Harnen enthaltene Porphyrin ist wie dasjenige des n. Harns Kotporphyrin. Auch die etwas beträchtlichere Porphyrinausscheidung bei Pb-Vergiftung besteht ausschließlich aus Kotporphyrin. Zur Isolierung des Porphyrins wird der Harn mit etwa 0,3—0,5% Eg. angesäuert u. mit dem gleichen Volumen Ä. 2mal ausgeschüttelt. Die äth. Extrakte werden mit W. gewaschen, filtriert u. eingedampft. Zur spektrometr. Unters. wird der Rückstand in 25—26%ig. HCl gel., eventuell wird er vorher zur Reinigung in $\frac{1}{10}$ -n. KOH gel. u. durch Ansäuern mit Essigsäure wieder abgeschieden.

Bei einem Falle ausgeprägter kongenitaler Hämatorporphyrie wurde bei 9 innerhalb der letzten $6\frac{1}{2}$ Jahre ausgeführten Prüfungen im frischen Blutserum jedesmal ein Gehalt an Porphyrin u. Hämatin festgestellt. Das Serum enthielt regelmäßig in sehr geringer Menge Oxyhämoglobin, bei den 5 letzten Unters. reichlich Bilirubin. Dagegen konnten Methämoglobin u. Sulfhämoglobin, sowie Porphyrinogen niemals nachgewiesen werden. Der Gehalt an Porphyrin u. Hämatin weist beträchtliche Schwankungen auf. Bei mehrtägigem Stehen des Blutserums konnte eine Zunahme des Porphyringehaltes nicht festgestellt werden, auch zeigte sich keine Neubildung von Porphyrin beim Stehen einer Aufschwemmung der Erythrocyten in physiolog. Salzlsg. Der Gehalt des Blutes an roten Blutkörperchen u. Blutfarbstoff hat (trotz vorübergehender Besserungen) seit 1911 sehr stark abgenommen. Bei anderen Krankheiten, auch solchen mit hochgradigem Blutzerfall, sowie bei Gesunden konnte im Blutserum nie Porphyrin nachgewiesen werden. Der einfache spektroskop. Nachweis von Porphyrin im Blutserum kann verschärft werden, indem man von Mischungen aus HCl u. Serum von bestimmtem HCl-Gehalt spektrograph. Aufnahmen macht u. so den den Porphyrinen in salzsaurer Lsg. eigentümlichen Violetttstreifen genau bestimmt. Das Verf. erwies sich auch bei geringem Porphyringehalt als zuverlässig, selbst wenn das Serum beträchtliche Mengen von Oxyhämoglobin, Methämoglobin, Hämatin oder Bilirubin enthielt. Bei der Prüfung von Blutserum auf Porphyrin ist besonders auf das Vorhandensein

des Absorptionsstreifens auf 539 $\mu\mu$ zu achten, ferner des zarten Streifens auf ungefähr 615. Der Porphyrinstreifen auf 539 fällt fast zusammen mit dem 2. Adsorptionsstreifen des Oxyhämoglobins (auf 542). Ersterer verschwindet jedoch nicht durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Ist gleichzeitig Hämatin vorhanden, so erscheint nach $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ der erste Streifen des entstehenden Hämochromogens auf etwa 559 neben dem Porphyrinstreifen auf 539. (Ztschr. f. physiol. Ch. 126. 169–202. Hamburg.) Gv.

A. Windaus und Th. Riemann, *Überführung von Koprosterin in Isolithobiliansäure*. Aus der WIELANDSchen Formel für die Isolithobiliansäure (I.) u. der WINDAUSschen Formel für Koprosterin (II.) ergibt sich die Möglichkeit einer Überführung von II. in I., wenn die Bindung zwischen C-Atom 3 u. 4 oxydativ aufgespalten ist u. in der so gebildeten Dicarbonsäure, $\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{O}_4$ (III.) (WINDAUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1724; C. 1916. II. 467) die Isobutylgruppe in eine COOH-Gruppe übergeführt wird. Diese Überführung gelang den Vf., wodurch die angenommenen Formeln eine Bestätigung finden u. bewiesen wird, daß es derselbe Ring ist, der im Koprosterin die OH-Gruppe trägt u. bei der B. der Isobiliansäure aufgesprengt wird. — 4 g der Säure $\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{O}_4$ werden in 80 ccm h. Eg. im



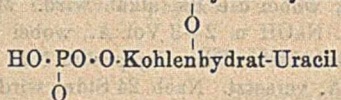
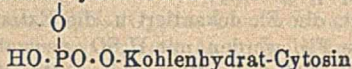
Laufe von 10 Stdn. mit 8 g CrO_3 in wenig konz. Essigsäure erhitzt. Man versetzt mit wss. SO_2 u. extrahiert mit Ä. Die zur Trockne gedampfte äth. Lsg. wird in 10%ig. KOH gel. u. durch Zugabe von 25%ig. NaOH das wenig l. Na-Salz der unangegriffenen Dicarbonsäure abgeschieden. Aus dem Filtrat wird nach dem Ansäuern mit Ä. ein schwer trennbares Säuregemisch extrahiert. Die grüne, essigsaure, wss. Mutterlauge wird konz., mit 10%ig. KOH bis zur Abscheidung des $\text{Cr}(\text{OH})_3$ erwärmt, filtriert, angesäuert u. mit Ä. extrahiert. Dieser hinterließ Kristalle von Isolithobiliansäure, F. 226°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 126. 277–80. Göttingen.) GUGGENHEIM.

E. Salkowski, *Über die Hydrolyse von Eiweißkörpern mit starker Schweißsäure*. Hornsubstanz, Eiweißstoffe u. Leim lassen sich durch 2–3-std. Erhitzen mit einer H_2SO_4 , die in 100 ccm ca. 73,6 g H_2SO_4 enthält (Gemisch von 2 Vol. H_2SO_4 + 3 Vol. H_2O) ohne wesentliche B. von Huminsubstanzen total hydrolysieren, wenn man auf 1 Teil Substanz 3 Vol.-Teile der so verd. H_2SO_4 anwendet. Während das Hydrolysat fast den gesamten S der Hornsubstanz noch enthält, sind die aromat. Bestandteile vollständig zerstört. Letzteres gilt auch für Eiweiß u. Casein. Ferner findet man in der Reaktionsfl. ca. 1,9% NH_3 bezogen auf das Gewicht der angewandten Hornsubstanz. Außerdem entstehen bei diesem Abbauf. regelmäßige Prodd., die FEHLINGSche Lsg. reduzieren. Als Zucker berechnet betragen diese Prodd. etwa 12–13% bezogen auf die aschefreie Trockensubstanz des Hydrolysats, beim Leim nur 7,6%. Sie sind teilweise durch Phosphorwolframsäure fällbar. Sie enthalten ferner Brenztraubensäure in einer Menge von 1% u. weniger. Sie wurde als Jodoform bestimmt. Sonst scheinen sich nur Spuren von aliph. Aldehyden u. Furfurol zu bilden. Die nach diesem Verf. auftretenden aliph. Aminosäuren wurden nicht untersucht. (Biochem. Ztschr. 133. 1–20. 1922. Berlin, Patholog. Inst. d. Univ.) OHLE.

Walter Jones und M. E. Perkins, *Die durch die Wirkung von gekochtem Pankreas auf Hefenucleinsäure gebildeten Nucleotide*. (Vgl. JONES, Journ. Biol.

Chem. 50. 323; C. 1922. I. 991.) Die Verarbeitung des früher erhaltenen Nucleotidgemenges führte durch Benutzung der verschiedenen Fällbarkeit der NH_4 -Salze mit A. u. fraktionierte Krystallisation der Brucinsalze zur Isolierung folgender Nucleotide: *Adeninnucleotid*, ident. mit demjenigen von JONES u. KENNEDY (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 12. 253; C. 1919. III. 20) u. JONES u. ABT (Amer. Journ. Physiol. 50. 574; C. 1920. III. 844). — *Guaninnucleotid*, ident. mit den von JONES u. RICHARDS (Journ. Biol. Chem. 17. 71; C. 1914. I. 1438); *saures Brucinsalz*, $\text{Brucin-PO(OH) \cdot O \cdot C}_6\text{H}_8\text{O}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{ON}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, aus der Mutterlauge des in

$(\text{OH})_2\text{PO} \cdot \text{O}$ -Kohlenhydrat-Guanin



$(\text{OH})_2\text{PO} \cdot \text{O}$ -Kohlenhydrat-Adenin.

wss. A. erhaltenen neutralen Salzes mit $2\frac{1}{2}$ Voll. absol. A., krystallin., ll. in W., sauer gegen Phenolphthalein, nicht gegen Methylorange. Das krystallin. Nucleotid von LEVENE (Journ. Biol. Chem. 40. 171. 423; C. 1920. III. 668. 716) konnte nicht aufgefunden werden. — *Cytosinnucleotid*, als ident. mit dem von THANNHAUSER u. DORFMÜLLER (Ztschr. f. physiol. Ch. 104. 65; C. 1919. I. 956) angesprochen; *Bleiammoniumsals* (?), Büschel langer, durchsichtiger Prismen. — *Uracilnucleotid*, nur als Brucinsalz (vgl. LEVENE, Journ. Biol. Chem. 33. 229; C. 1919. I. 29) isoliert. — Für die Hefenucleinsäure wird auf Grund dieser Spaltung nebenstehende Formulierung angenommen. (Journ. Biol. Chem. 55. 557—65. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) SPIEGEL.

Walter Jones und M. E. Perkins, *Die Bildung von Nucleotiden aus Hefenucleinsäure durch die Wirkung von Natriumhydroxyd bei Zimmertemperatur*. (Vgl. STEUDEL u. PEISER, Ztschr. f. physiol. Ch. 120. 292; C. 1922. III. 925. LEVENE, Journ. Biol. Chem. 55. 9; C. 1923. I. 851.) Nucleinsäure wurde in W. suspendiert, vorsichtig mit NaOH versetzt, bis alles zu einer lackmusneutralen Lsg. gel. war, dann noch mit soviel, daß ca. 1% NaOH im Überschuß war. Unter diesen Umständen wurde die Nucleinsäure in wenigen Stdn. bei Zimmertemp. völlig gespalten, ohne daß Phosphorsäure oder Purinbasen frei wurden, aber unter ständiger Minderung der Alkalinität (Phenolphthalein). Im Anfang gibt die Lsg. mit H_2SO_4 u. HCl dichte Ndd., nach ca. $\frac{1}{2}$ der zur völligen Zers. nötigen Zeit nur noch mit HCl, nach 3—4 Stdn. auch mit dieser nicht mehr. Wird zu der neutralen Lsg. der Nucleinsäure nur ca. 0.5% Alkali gegeben, so tritt auch in langer Zeit keine Spaltung ein. Bei 1% können aus dem Prod. Mononucleotide leicht u. rasch in einer Menge isoliert werden, die das Verf. als quantitativ erscheinen läßt. Dabei wurde ohne Anwendung von Brucin überraschend viel *Cytosinnucleotid* gewonnen. (Journ. Biol. Chem. 55. 567—68. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) SPIEGEL.

Thomas Slater Price, *Bestimmung des isoelektrischen Punktes der Gelatine. Eine Kritik der Methode von Patten und Kellem*. Vf. weist darauf hin, daß PATTEN u. KELLEM (Journ. Biol. Chem. 42. 363; C. 1920. III. 717) bei verschiedenen Gelatinesorten verschiedene isoelektr. Punkte nur infolge nicht richtiger graph. Darst. finden konnten. Es ist wohl angängig, auf die Ordinaten die logarithm. Werte für die $[\text{H}^+]$ aufzutragen, nicht aber, wie PATTEN u. KELLEM das getan haben, in gleicher Weise die negativen Exponenten der Normalitäten des ganzen Systems auf der Abszissenachse darzustellen. (Journ. Chem. Soc. London 123. 410 bis 412. Lab. d. Brit. Photograph. Research Assoc.) HABERLAND.

W. Sawjalow, *Zur Kenntnis der Chondroitinschwefelsäure*. Als erstes Prod. der Hydrolyse von *Chondroitinschwefelsäure* erscheint das *Chondran*, $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{NO}_{16}$, welches in Form seines Tetrabenzoates dargestellt wurde. *Chondroitin*, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{NO}_9$,

wurde als Tribenzoat, *Chondrosin*, $C_{14}H_{18}NO_8$, als krystallinisches Phenylhydrazid dargestellt. Sowohl Chondroitin-, als auch Chondrosinpräparate enthalten mehr oder weniger W., welches in den nicht hygroskop. Verb. dieser Körper (Benzoat, Phenylhydrazid) fehlt. Daher wurden deren Formeln auf Grund der Analyse der nicht hygroskop. Verb. korrigiert. Beim Erwärmen des Chondrosins mit Barytwasser bildet sich *Chitonsäure*, bei der Oxydation mit HNO_3 *Isozuckersäure*. Hieraus folgt, daß im Chondrosin Chitose oder ein anderer Chitonsäure gebender Komplex enthalten ist. Unter den Hydrolyseprodd. des Chondrosins findet sich eine Base, C_7H_9N , unter denen der Chondroitinschwefelsäure eine biureter Körper, $(C_6H_5NO_2)_2Cu$. — *Chondroitinschwefelsäure*, $C_{32}H_{37}S_2N_5O_{31} + xH_2O$ (?). Zerkleinerte Rinderknorpel werden 3 Tage mit Kalkmilch digeriert, die Fl. dekantiert u. die Extraktion in der gleichen Weise 3-mal wiederholt. Die Fl. werden mit H_2SO_4 neutralisiert, nach 24 Stdn. vom Nd. dekantiert u. gekocht, wobei die Rk. alkal. wird. Man neutralisiert, konz., versetzt mit $\frac{1}{5}$ Vol. 40%ig. NaOH u. 2–3 Vol. A., wobei sich das Ca-Salz der Chondroitinschwefelsäure ausscheidet. Der abgepreßte Nd. wird in W. gel., mit Essigsäure angesäuert u. mit A. versetzt. Nach 24 Stdn. wird die Fl. abgehebert, der Nd. nochmals mit A. u. darauf mit Ä. digeriert. Die so erhaltene rohe Chondroitinschwefelsäure wurde gereinigt, durch Fällen aus wss. Lsg. mit Eg. oder durch Ausfällen einer alkal. Lsg. mit A. oder über das Pb-Salz. Die Analysen stimmten auf die Formeln $C_{33}H_{76}N_2S_2O_{40}Ca$ oder $C_{30}H_{102}N_2S_2O_{46}Ca_4$ oder $C_{32}H_{85}N_2S_2O_{44}Ca$. Entgegen anderen Forschern wurden in diesen Formeln je 2 N. u. S-Atome angenommen, weil dem Chondran die Formel $C_{35}H_{76}NO_{18}$ zukommt u. weil ein die Biuretkr. gebendes Spaltprod. isoliert werden konnte. — *Chondran*, eine 10%ig. Lsg. der Chondroitinschwefelsäure wird $\frac{1}{2}$ Stde. mit 2% H_2SO_4 gekocht, mit $Ba(OH)_2$ oder NaOH neutralisiert u. das Filtrat bezw. die Lsg. nach SCHOTTEN-BAUMANN benzoiliert. Nach Aufarbeitung bleibt eine harzige, amorphe, kolophonumartig riechende Substanz. Die Zus. stimmt auf ein Tetrabenzoat, $C_{60}H_{52}NO_{20}$. Bei den Verss. zur Spaltung des Tetrabenzoats konnte unverändertes Chondran nicht isoliert werden. Dagegen eine Pb-Verb. $C_{25}H_{27}NO_{14}Pb_{16}$. Derselbe Stoff wurde auch aus den Hydrolyseprodd. der Chondroitinschwefelsäure ohne vorhergehende Benzoilierung erhalten. Unter anderen Verseifungsbedingungen wurden Prodd. von der Zus. $(C_{11}H_{14}NO_9)_4Pb_5$ oder $C_{11}H_{16}NO_9Ca + H_2O$ isoliert. — *Chondroitin*, $C_{19}H_{20}NO_9$. Das Tribenzoat dieser Verb., $C_{40}H_{32}NO_{12} \cdot HCl$, bleibt bei der Darst. des Chondrosins als in Ä. unl., krümelige Verb. zurück. Nach Verseifung konnte das freie Chondroitin, $C_{16}H_{23}NO_{14}$, isoliert werden. — *Chondrosinphenylhydrazid*, $C_{28}H_{38}N_2O_8$, Ca-freie Chondroitinschwefelsäure wird in 10%ig. Lsg. mit 10% H_2SO_4 2 Stdn. gekocht. Mit Baryt neutralisiert, filtriert, konz., mit Tierkohle entfärbt, zum Sirup eingeengt u. mit Phenylhydrazinchlorhydrat oder -acetat erwärmt. Man gießt die Fl. von einer öligen, zum Teil krystallisierten Abscheidung ab u. verd. mit W., wobei sich ein krystallisierter Nd. abscheidet. Das Öl wird in A. gel. u. liefert beim Verdünnen mit W. ebenfalls einen krystallisierten Nd., der aus h. W. in lichtgelben büscheligen Krystallen, F. 154° , krystallisiert. Das der Verb. zugrundeliegende *Chondrosin* entspricht der Zus. $C_{14}H_{18}NO_8$. Zu seiner Darst. kocht man eine 10%ig. Lsg. von Chondrosinschwefelsäure 2 Stdn. mit 2% HNO_3 , neutralisiert mit $BaCO_3$, filtriert, konz. u. fällt mit A. Der Nd. wird aus W. + A. umgefällt. Die Analysen entsprechen der Formel $C_{14}H_{17}NO_8 + 5H_2O$. Die gleiche Verb. wird erhalten, wenn man eine 10%ig. Lsg. von Chondrosinschwefelsäure mit 10% H_2SO_4 2 Stdn. kocht, die H_2SO_4 mit $BaCO_3$ entfernt u. das Chondrosin über das Pb-Salz isoliert. — *Chondrosinsulfat*, $C_{14}H_{20}NO_{13} \cdot H_2SO_4$. Man kocht eine 10%ig. Lsg. von Chondrosinschwefelsäure 3 Stdn. mit 2% HNO_3 , dann $\frac{1}{2}$ Stde. mit 10% HNO_3 , fällt die Fl. mit 2 Vol. A. u. 10 Vol. Ä., trennt den sirupösen Nd. ab u. wäscht ihn mit A. u. Ä. — *Chitonsäure*, $C_6H_{10}O_6$. Chondrosin

wird mit Barytwasser auf 40° erwärmt u. mit Cinchonin neutralisiert. Es erfolgt Abscheidung eines kristallisierten Cinchoninsalzes, $C_{25}H_{31}N_2O_7$. — *Isozuckersäure*, aus Chondrosin mit HNO_3 (D. 1,2), über das Ca- u. das Cinchoninsalz (F. 208°). — *Base* C_7H_9N . Man befreit das Filtrat vom Ba-Nd., der bei der Zers. des Chondroitins mit Barytwasser entsteht, mit CO_2 von Ba u. fällt das Filtrat mit Phosphorwolframsäure bei Ggw. von H_2SO_4 . Der Nd. wird zerlegt, mit HCl angesäuert, konz. u. mit $PtCl_4$ u. A. versetzt. Der gelbe Nd. entspricht der Zus. $(C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$. Die gleiche Base konnte auch nach dem Kochen der Chondroitinsäure mit 3% HNO_3 isoliert werden. Es wird angenommen, daß die Spaltung des Chondrosins nach folgender Gleichung verläuft: $C_{14}H_{21}NO_9 = C_8H_{10}O_5 + C_7H_9N + CO_2 + H_2O$. — *Biuret Substanz*, $(C_6H_9NO_4)_2Cu$, Chondrosinsulfat wird mit CuO gekocht, das Filtrat mit A. gefällt u. der Nd. mit A. u. Ä. gewaschen. Die wss. Lsg. gibt mit NaOH rote Biuretrk. (Ztschr. f. physiol. Ch. 126. 219—49. Sofia) GUGGENHEIM.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

A. Kiesel, *Mannit aus Orobanche Cumana*. Aus dem A.-Extrakt von 2400 g Orobanchepflanzen werden 13,26 g *Mannit* isoliert, dessen Identität in üblicher Weise festgestellt werden konnte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 126. 257—60. Saratow.) GUGGENHEIM.

N. Wattiez, *Die Blausäureglucoside. Beitrag zum Studium der freien Blausäure in den Pflanzen mit Blausäureglucosiden*. Direkte Best. der HCN nach Dest. gab stets geringere Mengen als die Best. des Gehaltes an Blausäureglucosid nach BOURQUELOT. Die Ansicht, daß freie HCN in den betreffenden Pflanzen (*Prunus laurocerasus*, *Pr. persica*, *Sambucus nigra*) nicht vorhanden sei, wird dadurch bestätigt. (Ann. et bull. de la soc. roy. des sciences méd. et natur. de Bruxelles 1922. 70—77; Ber. ges. Physiol. 16. 211—12. Ref. BRUNSWIK.) SPIEGEL.

Alexander J. Schaffer, Caspar Folkoff und S. Bayne-Jones, *Über die Anwesenheit von Nucleinsäure in Bakterien*. (Eine vorläufige Mitteilung.) Aus *B. coli*, auf synthet., von Purinen u. Pyrimidinverb. freiem Nährboden gezüchtet, wurde ein Purin vom ungefähren Gehalt an P (zur Hälfte leicht abspaltbar) der pflanzlichen Nucleinsäuren gewonnen. Es enthält Guanin, aber keine Pentosegruppe. (Bull. of the JOHNS HOPKINS Hosp. 33. 151. 1922. Baltimore; Ber. ges. Physiol. 16. 276. Ref. KUCZYNSKI.) SPIEGEL.

R. J. Anderson, *Zusammensetzung von Maispollen. II. Über gewisse Lipide, einen Kohlenwasserstoff und Phytosterin, die in den Pollen von weißem Flintmais vorkommen*. (I. vgl. ANDERSON u. KULP, Journ. Biol. Chem. 50. 433; C. 1922. III. 1079.) Aus alkoh. u. äth. Extrakten des Pollens wurden isoliert: *Phytosterinpalmitinsäureester*, F. 88—88,5. Die Verseifung lieferte ein Phytosterin vom F. 122° u. eins vom F. 136,5°, Acetylderiv. F. 101°. — *n.-Nonakosan*, $C_{29}H_{58}$, F. 63—64°. — *Alkohol* $C_{29}H_{58}O$, F. 136°, nicht identifiziert. — *Phosphatid* mit 4,09% P. — Das mit absol. A. extrahierte Fett enthielt 25% Unverseifbares, Mischung von Phytosterinen von FF. 121—154°, Acetylderiv. des letzten 134°. Der äth. Extrakt enthielt 14% $C_{29}H_{58}$ u. 4,4% Phytosterin vom F. 125—126°. Die isolierten Phytosterine waren sämtlich frei von Krystallw. u. opt.-inakt. (Journ. Biol. Chem. 55. 611—28. Geneva, New York Agric. Exp. Stat.) SPIEGEL.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

W. F. Gericke, „*Magnesiumschädigung*“ bei in Nährlösungen gewachsenen Pflanzen. Bei in Nährlsgg. mit verhältnismäßig hoher Mg-Konz. wachsenden Pflanzen sterben die Blattspitzen ab. Nachträglicher Zusatz von l. Ca-Salzen zur

Nährslg. wirkt oft günstig. Von Mg-Salzen wirkten nur Nitrat u. Sulfat schädigend, Phosphat nicht. Ähnlich wie jene wirkten K-Salze (Phosphat schwach), Ca-Salze nicht. Es wird die Frage diskutiert, ob für die „Magnesiumschädigung“ Ca-Mangel oder die Bedeutung des P in Betracht kommt. (Botan. gaz. 74. 110—13. 1922. Berkeley, Univ. of California; Ber. ges. Physiol. 16. 209. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

William J. Robbins, *Die Wirkung von Hefeautolysat und Pepton auf das Wachstum von abgeschnittenen Maiswurzelspitzen in der Dunkelheit.* (Vgl. Botan. gaz. 73. 376; C. 1923. I. 106.) Gibt man der Nährslg. kleine Mengen Pepton oder Hefeautolysat zu, so kommt das Wachstum erst in späterer Generation zum Stillstand. (Botan. gaz. 74. 59—79. 1922; Ber. ges. Physiol. 16. 219. 1923. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

J. J. Willaman und F. E. Davison, *Biochemie von Pflanzenkrankheiten.* IV. *Direkte Untersuchung von durch Sclerotinia cinerea zersetzten Pflaumen.* (III. vgl. WILLAMAN u. SANDSTROM, Botan. gaz. 73. 287; C. 1922. III. 1202.) Das der Fäulnis unterworfenen Gewebe zeigt erhöhten Gehalt an Asche, CaO, N u. Ä-Extrakt. Widerstandsfähige Pflaumensorten haben weit höheren Rohfasergehalt als andere. Asche, N, CaO u. Ä-Extrakt sind bei jenen geringer, aber nicht so gering, um einen begrenzenden Faktor bzgl. Ernährung des eindringenden Parasiten zu bilden. Mit fortschreitender Reife der Frucht nehmen Asche, N u. Ca ab, wahrscheinlich infolge Speicherung von Kohlenhydraten u. Säuren. (Botan. gaz. 74. 104—9. 1922; Ber. ges. Physiol. 16. 220. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

Knut Sjöberg, *Beiträge zur Kenntnis der Amylase in Pflanzen.* I. *Über die Bildung und das Verhalten der Amylase in lebenden Pflanzen.* (Vgl. Fermentforschung 4. 97; C. 1921. I. 153.) Die Verss. wurden mit getrockneten Pflanzenteilen ausgeführt, die ohne weitere Vorbehandlung mit feinem Seesand u. wenig W. zu einem gleichmäßigen Brei verrieben u. mit Phosphatlg. bekannter [H⁺] sowie der Stärkelsg. versetzt u. auf 100 cem aufgefüllt wurden. Sterilisationsmittel Toluol. Wie durch Vorverss. mit Phaseolusblättern festgestellt wurde, kommt als Endprod. des Stärkeabbaus durch die Amylase der Pflanzenblätter prakt. nur Maltose in Frage. Die Wirksamkeit der verschiedenen Pflanzenamylasen läßt sich innerhalb weiter Grenzen durch die Formel von EULER u. SVANBERG $Sf = \frac{k \cdot g \text{ Substrat}}{g \text{ Präparat}}$ ausdrücken. Das Optimum der [H⁺] liegt für sämtliche Pflanzenamylasen zwischen pH 5,0—5,4. Etwa die gleiche Rk. zeigen auch die Preßsäfte aus Pflanzenteilen bei der elektrometr. Best. oder die Querschnitte durch Pflanzenteile in Berührung mit entsprechenden Indicatoren.

Bei der Keimung von Phaseolussamen u. während der ersten Entw. der Pflanze findet eine sehr starke Amylasebildung in allen Teilen der Pflanze statt bis zu einem Werte, der ungefähr 1000mal größer als der ursprüngliche ist. Die höchsten Werte wurden in den Knospen u. jungen Blättern gefunden. Die Amylasewrkg. in Knospen u. Blättern einer Reihe von Bäumen (Laub- u. Nadelhölzer) bei verschiedenen Jahreszeiten ist meist beträchtlichen, jedoch nicht regelmäßigen Schwankungen unterworfen. Das Maximum der Enzymwrkg. findet man auch hier in den jungen Blättern. Die Veränderungen der Amylasewrkg. im Verlauf eines Tages lassen keine Regelmäßigkeiten erkennen. — Wenn Algen in Nährslgg. kultiviert werden, welche Stärke, Ca-Tartrat u. Ca-Lactat enthalten, nimmt die Amylasemenge zu, in Lsgg. von Rohrzucker, Lactose, Maltose, Glucose u. Galaktose dagegen ab. Enthält die Nährslg. nur anorgan. Verbb., so übt sie keinen Einfluß auf die Amylase aus. — Phaseoluspflanzen, die in Nährslgg. kultiviert werden, weisen dagegen nur sehr kleine Veränderungen in ihrer Amylasewrkg. auf. — Zwischen Amylasewrkg. u. Stärke- bzw. Zuckermenge besteht keine gesetzmäßige Beziehung, ebenso wenig

zwischen Amylase u. Wassergehalt. — Rohrzucker u. Stärke standen in allen untersuchten Pflanzen im umgekehrten Verhältnis zueinander, eine Bestätigung der Annahme SCHROEDERS (Biochem. Ztschr. 130. 165; C. 1922. III. 1175), daß Rohrzucker aus Stärke gebildet wird. — Das Enzym scheint nicht diffusibel zu sein, da in Wasser eingetauchte Pflanzen im unteren Stielende selbst nach 24 Stdn. keine Abschwächung ihres diastat. Vermögens erkennen ließen. (Biochem. Ztschr. 133. 218—93. 1922. Stockholm, Biochem. Lab. d. Hochsch.) OHLE.

Knut Sjöberg, *Beiträge zur Kenntnis der Amylase in Pflanzen. II. Die Temperaturempfindlichkeit der Amylase von Phaseolus vulgaris.* (I. vgl. vorst. Ref.) Zur Herst. der Enzympräparate wurden Keimpflanzen von 7—10 cm Höhe verwendet, die den maximalen Amylasegehalt aufweisen. Ca. 100 g der von den Wurzeln befreiten Pflanzen wurden mit Seesand u. 50 ccm W. zu einem gleichmäßigen dicken Brei verrieben u. einige Tage unter Toluol der Autolyse überlassen. Die davon abgepreßte u. filtrierte Fl. wurde 24 Stdn. in Kollodiumhüllen dialysiert u. aufs neue filtriert. Ausbeute 100 ccm Fermentlg., die zu den Verss. verwendet wurde, da eine weitere Reinigung durch längere Dialyse oder Adsorptionsmethoden zu verlustreich war. Die Werte für Sf dieser Präparate zeigen keine großen Schwankungen (20,7—39,0). Für die Unters. der Verkleisterungsgewindigkeit wird die Jodmethode von WOHLGEMUTH (Biochem. Ztschr. 9. 1), für die Best. des Verzuckerungsvermögens die Reduktionskraft der gebildeten Maltose gegenüber alkal. Cu-Lsg. verwendet.

Die Unters. des Verzuckerungsvermögens. Das Optimum der $[H^+]$ für diese Eigenschaft liegt bei 40° u. bei Verwendung von Phosphatpuffer bei $p_H = \text{ca. } 5,2$, stimmt also mit dem der Malzamylyase überein. — Die Best. des Temperatur-

koeffizienten (A) der Rk. nach der Formel von ARRHENIUS $k_2 = k_1 \cdot e^{\frac{A(T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}}$ ergab bedeutend kleinere Werte als für die Malzamylyase, aber ebenfalls eine Abnahme von A mit steigender Temp. Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit liegt bei ca. 40° . Der Koeffizient A hat im Gebiet $0-20^\circ$ die Werte ca. 10000, $20-30^\circ$ 9400, $30-40^\circ$ 6700. Die Temperaturempfindlichkeit ist am geringsten bei p_H 6—7°. Beim Erhitzen auf $55-60^\circ$ wird das Enzym beinahe vollständig zerstört u. wird bereits bei 40° bei allen Aciditäten deutlich geschwächt. Besonders empfindlich ist es gegen alkal. Rk. Die Inaktivierung geht bei steigender Temp. sehr schnell vor sich u. kann im großen u. ganzen als eine lineare Funktion betrachtet werden. Bei der nach der Erhitzung optimalen $[H^+]$ ($p_H = 6,5$) sinkt die Inaktivierungskonstante, definiert durch die Gleichung $k_c = \frac{1}{t} \ln \frac{E}{E-y}$, bei

fortgesetzter Erhitzung nach u. nach wie bei der Malzamylyase, im saureren Gebiet dagegen beginnt die Inaktivierung mit großer Geschwindigkeit, bis nach 20—30 Minuten ein bestimmter Betrag an Enzym erreicht ist, der weiterhin nicht mehr verändert wird. Dieser konstante Wert ist für jede $[H^+]$ verschieden. Die Inaktivierung folgt also nicht dem Verlauf einer monomolekularen Rk. Die Inaktivierungskonstante nimmt mit steigender Temp. schnell zu, besonders von 50° an. Der Temperaturkoeffizient (A) der Inaktivierungskonstanten erreicht seine höchsten Werte bei ca. p_H 7,5. Er ist bedeutend kleiner als die für Saccharase ermittelten Temperaturkoeffizienten, u. die größte Temperaturstabilität der Bohnenamylyase ist weiter nach der alkal. Seite verschoben als bei der Malzamylyase. NaCl übt auf das Verzuckerungsvermögen keinen Einfluß aus.

Das Verschwinden der Stärkerk. Die für den Einfluß der Acidität auf das Verschwinden der Stärkerk. unter der Einw. der Bohnenamylyase entworfene Kurve läuft der für das Verzuckerungsvermögen gefundenen parallel, ist jedoch nach größeren p_H -Werten verschoben. Sie erreicht 0 erst bei $p_H = 10$. Das

Optimum ist breiter als das für das Verzuckerungsvermögen u. beginnt bei demselben p_H wie dieses. Der Temperaturkoeffizient A ist zwischen 20 u. 40° nahezu konstant; 9500. Durch 1-std. Erwärmen auf höhere Temp. wird das Stabilitätsmaximum nach der alkal. Seite gerückt. Es liegt dann bei p_H 6,5—7. Die sogenannte Tötungstemp. (EULER) liegt für p_H 7 bei 45° wie für das Verzuckerungsvermögen. Die Konz. des Enzyms kann sehr variieren, ohne daß sich der Grad der Hitzeinaktivierung ändert. Der zeitliche Verlauf der Inaktivierung entspricht hier im allgemeinen dem einer monomolekularen Bk.; bei p_H 6,5 schwankt $k_c \cdot 10^4$ um 20 herum. Bei 50° ist die Enzymwrkg. bei allen $[H^+]$ aufgehoben. Die Temperaturkoeffizienten der Inaktivierung sind hier von derselben Größenordnung wie für das Verzuckerungsvermögen. Die Werte variieren etwas mit der $[H^+]$ u. haben ihr Maximum bei p_H 7. NaCl übt im Gegensatz zu den Beobachtungen beim Verzuckerungsvermögen bereits von einer Konz. von 0,125% an einen hemmenden Einfluß aus, der von der Acidität abhängig ist u. bei p_H 7 am schwächsten ist. — Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß die beiden Phasen der Stärkespaltung durch die Bohnenamylase augenscheinlich von 2 verschiedenen Fermenten katalysiert werden. (Biochem. Ztschr. 133. 294—330. 1922. Stockholm, Biochem. Labor. der Hochschule.)

OHLE.

J. Morgenroth und R. Schnitzer, *Zur chemotherapeutischen Biologie der Mikroorganismen. II. Weitere Beobachtungen über chemotherapeutische Antisepsis und Zustandsänderungen der Streptokokken.* In Bestätigung früherer Ergebnisse (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 97. 77; C. 1923. I. 461) zeigten neue Vers., daß die vergrüneten Stämme, verglichen mit ihren entsprechenden hämolyt. Kulturen, stets einen Rückgang der spezif. Empfindlichkeit gegenüber Rivanol erleiden. Verschiedene Verdünnung der Einsaat spielt keine Rolle. Die Empfindlichkeit gegen Rivanol ist bei Streptokokken im grünen Zustande stets herabgesetzt. Der Rückgang umfaßt Werte von $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$, der Empfindlichkeit der entsprechenden hämolyt. Stämme. Die Empfindlichkeit grünwachsender Streptokokken gegen Vuzin ist nicht gleichsinnig verändert. Die Stämme werden teils nur mäßig schlechter beeinflußt als ihre hämolyt. Ursprungskulturen ($\frac{1}{2}$), teils ist die Wrkg. des Vuzins auf beide Stämme gleich. Einzelne grünwachsende Streptokokken werden besser beeinflußt als im hämolyt. Zustand. Auch im subcutanen Desinfektionsvers. an der Maus steht die Wrkg. des Rivanols auf vergrünte Stämme hinter der auf die entsprechenden hämolyt. zurück. Verschiedene Stämme werden verschieden gut beeinflußt. Schlechtere Beeinflußbarkeit entsprach auch geringerer Pathogenität der betreffenden Streptokokken für Mäuse. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 99. 221 bis 244. Berlin.)

BORINSKI.

W. Borchardt, *Weitere biologische Beiträge zum d'Herelleschen Phänomen.* (Vgl. Klin. Wchschr. 2. 295; C. 1923. I. 969.) Vf., der die Befunde von PUTTER u. VALLEN (Klin. Wchschr. 2. 339; C. 1923. I. 1400) bisher nicht bestätigen konnte, bringt weitere Beweise dafür, daß *aktiviertes Trypsin* das Phänomen auszulösen vermag. Keimfrei gemachter, nicht filtrierter Duodenalsaft eines n. Hundes nach 24std. Hungern erwies sich bei FLEXNER-, Ruhr- u. Typhusbacillen wirksam, ein gallenfreier Anteil noch schneller als ein gallehaltiger. Bei einem operierten Tiere, dessen Duodenalsaft gänzlich frei von Pankreassekreten, aber gallehaltig war, zeigte er sich bakteriolyt. unwirksam. (Klin. Wchschr. 2. 791—92. Hamburg, Krankenh. St. Georg; Physiol. Inst. d. Univ.)

SPIEGEL.

Tai Watanabe, *Desinfektionsversuche mit Bakteriophagen.* Im allgemeinen steht die Widerstandskraft der Bakteriophagen gegen Wärme u. Desinfektionsmittel zwischen denen von Bakterien u. Bakteriosporen. Doch sind Shigabakteriophagen gegen Säuren meist empfindlicher als Shigabacillen, ein Staphylokokkenbakteriophage gegen Wärme empfindlicher als der zugehörige Coccus. Die Resistenz ist verschieden

bei den einzelnen Bakteriophagen, u. zwar nicht nur bei denen, die sich gegen bestimmte Bakterienarten richten, sondern auch bei Teilbakteriophagen, die sich aus einem natürlichen Mischbakteriophagen isolieren lassen. Jene „Elementarbakteriophagen“ haben, soweit sie nach den bisherigen Methoden trotz verschiedener Herkunft als zusammengehörig erwiesen werden können, übereinstimmende Resistenz. Es scheint möglich, bei ihnen durch abgestufte Einw. der Schädigungen eine Abschwächung der Vermehrungsintensität (Virulenzabnahme) zu erreichen. (Arch. f. Hyg. 92. 1—30. Prag, Hyg. Inst. d. Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

Heinrich Lüers und Karl Schuster, *Zur Kolloidchemie der Hefeproteine*. Unter den N-Substanzen des Hefezellsafts ist das *Cerevisin* von P. THOMAS ein Albumin, das *Zymokasein* von R. FODOR ein Phosphorprotein. Der isoelekt. Punkt des Cerevesins liegt bei $2,6 \cdot 10^{-5}$. Diese Konstante, sowie das sonstige Verh. reihen dieses Pilzprotein in die Gruppe der tier. u. pflanzlichen Albumine ein. Die Quellungsverhältnisse des Zymokaseins in Säuren u. Säure-Neutralsalz-Lsgg. zeigen weitgehende Analogie mit dem tier. Kasein. (Kolloid-Ztschr. 32. 334—37. München.) LIESEGANG.

M. Tinti, *Der Einfluß der Temperaturerhöhungen auf die Oberflächenspannung bei verschiedenen Bakterienarten*. Nachprüfung der Angaben von GILDEMEISTER (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 83. 497; C. 1920. I. 90) ergab vielfache Abweichungen, auch z. B. unter verschiedenen *Typhusstämmen* u. selbst bei demselben Stamme wechselnde Ergebnisse. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 36. 337—47. Greifswald, Hygieneinst. d. Univ.) SPIEGEL.

3. Tierchemie.

Günther Lehmann, *Die Messung der Pufferung*. Für biochem. Rkk. ist außer der $[H^+]$ auch der Pufferungsgrad des Mediums von Wichtigkeit. Zur Messung desselben schlägt Vf. vor, die Reaktionsänderung zu benutzen, die eine Lsg. auf Zusatz von HCl bzw. NaOH von bestimmter Normalität ($\frac{1}{100}n$) erfährt. Wie sich durch graph. Darst. leicht zeigen läßt, ist der Pufferungsgrad (Pg) numer. gleich dem cotg. des Neigungswinkels der Sehne, die die beiden Bezugspunkte der Titrationskurve miteinander verbindet, daher $Pg = \frac{b}{PH_1 - PH_2}$, worin b die Menge der zu 10 ccm Pufferlsg. zugesetzten HCl bzw. NaOH bedeutet. Durch Übergang zu den Differentialen kommt man von dieser Gleichung zu dem von MICHAELIS aufgestellten Ausdruck für die Pufferung. $P = \Delta L / \Delta PH$. — Will man 2 Lsgg. von verschiedenem pH so mischen, daß die Mischung ein bestimmtes pH hat, so sind die dazu erforderlichen Mengen der beiden Lsgg. umgekehrt proportional denjenigen Mengen an HCl bzw. NaOH gleicher Normalität, die man zu den Ausgangslsgg. zusetzen muß, um das gewünschte pH zu erhalten. Umgekehrt kann der Pufferungsgrad von Lsgg., bei denen der Gebrauch von Farbindicatoren nicht möglich ist, durch Mischen mit einer bekannten gepufferten Lsg. gefunden werden. Das gleiche Verf. läßt sich auch zur Messung der Pufferungspotenz des Gewebes verwenden. — Die früher von ATZLER u. LEHMANN (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 190. 118; C. 1922. I. 219) bei der Durchströmung von Fröschen mit verschieden stark gepufferten Lsgg. erhaltenen Resultate lassen sich unter Verwendung des Pufferungsgrades graph. darstellen u. liefern dabei ein Kurvenpaar, das sich einer durch den Punkt pH 6,2 parallel zur Pg-Achse gezogenen Geraden beiderseitig anschmiegt, d. h. bei einem $Pg = \infty$ müßte bereits eine geringe Erhöhung oder Erniedrigung von pH eine Kontraktion der Gefäßwände herbeiführen. Andererseits läßt sich daraus ableiten, daß beim $Pg = 0$ überhaupt keine Kontraktion mehr eintreten würde. (Biochem. Ztschr. 133. 30—45. 1922. Kaiser WILHELM-Inst. für Arbeitsphysiologie.) OHLE.

P. A. Levene und Ida P. Rolf, *Lysolecithine und Lysokephaline*. Nach DELEZENNE u. FOURNEAU (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 421; C. 1914. II. 52) ist das bei Einw. von Cobragift auf Eigelb durch partielle Hydrolyse entstehende Prod. (*Lysolecithin*) Palmityllecithin. Vff. zeigen, daß dieses Prod. ebenso komplex ist wie das Ausgangsmaterial, daß nur die ungesätt. Fettsäuren fehlen. Die vollständige Spaltung lieferte Stearin- u. Palmitinsäure, Cholin u. Aminoäthanol. Das Prod. ist also ein Gemisch mehrerer Verb., für welche die Bezeichnungen Lysolecithine u. Lysokephaline vorgeschlagen werden. (Journ. Biol. Chem. 55. 743—49. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

H. Studel und Satoru Nakagawa, *Über die Nucleinsäuren der Pankreasdrüse*. Vff. bestimmten den P- u. Purinbasengehalt in den Pankreasrückständen, welche sich bei der Darst. von Nucleoprotein Hammarsten ergeben. Aus den P- u. N-Bestat. berechnet sich, daß rund nur 50% des in den Rückständen enthaltenen P in Form von Thyminucleinsäure $C_{43}H_{69}O_{83}N_{15}P_4$ enthalten ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 126. 250—56. Berlin.) GUGGENHEIM.

4. Tierphysiologie.

Alexander Palladin und Anna Kudrjawzew, *Über den Einfluß der Abkühlung auf das Muskelkreatin*. Die Kaninchen, deren Muskulatur sich unter n. Verhältnissen durch einen sehr konstanten Kreatingehalt auszeichnet, wurden solange in ein k. Bad getaucht, bis ihre Körpertemp. auf 30° gesunken war, u. nach 12 bis 24-std. Belassen bei 8—12° getötet. Dabei stieg der Kreatingehalt der Muskulatur beträchtlich an u. erreichte mit ca. 0,63% sein Maximum nach ca. 12 Stdn., um danach wieder allmählich abzusinken; nach 48 Stdn. ist der Kreatingehalt zur Norm zurückgekehrt. Da bei herabgesetzter Körpertemp. der Muskeltonus gesteigert ist, läßt sich aus diesen Ergebnissen ein Zusammenhang zwischen Muskeltonus u. Kreatinbildung herleiten. (Biochem. Ztschr. 133. 89—95. 1922. Charkow, Physiolog. chem. Lab. d. Univ.) OHLE.

Helen Miller Noyes, Kanematsu Sugiura und K. George Falk, *Untersuchungen über Enzymwirkung. XXII. Die lipolytischen Wirkungen verschiedener Gewebs- und Tumorextrakte bei verschiedener Wasserstoffionenkonzentration*. (XXI vgl. FALK u. MC GUIRE, Journ. Biol. Chem. 54. 655; C. 1923. I. 690.) Ein Überblick über die bisherigen Verss., das Optimum der $[H^+]$ für Lipasewrkg. zu bestimmen, zeigt unbefriedigende Ergebnisse. Die eigenen Verss. der Vff. mit Extrakten aus verschiedenen Tumoren u. Geweben u. verschiedenen Estern ergaben ständiges Ansteigen mit Abnahme der $[H^+]$ bis $p_H = 9$. Nach längerem Stehen der Extrakte bei verschiedenem $[H^+]$ (Inaktivierung der Lipase) fanden sich übereinstimmend Optima für p_H ca. 6—7. Die Schwierigkeit, das Optimum der Lipasewrkg. zu bestimmen, beruht auf der gleichzeitigen Inaktivierung durch die jeweilige $[H^+]$ u. deren meist im Verlaufe der Rk. eintretender Änderung. Gegenüber verschiedenen Estern bestehen keine merklichen Differenzen. (Journ. Biol. Chem. 55. 653—69. New York, ROOSEVELT Hosp.; Memorial Hosp.) SPIEGEL.

Robert A. Kehoe, *Die Aktivierung eines durch Schwermetallsalze vergifteten Enzyms*. Speichel gibt mit $HgCl_2$ Ndd., die durch verschiedenste Neutralsalze oder alkal. Salze in homogene, opalescente Fl. verwandelt werden, dabei die Diastase wieder wirksam werden lassen. Bas. Radikale wirken in der Reihenfolge NH_4 , Sr, Ca, K, Na, Mg, Säureradikale in der Reihe Br, J, Cl, CNS, NO_3 , SO_4 , Citrat. Acetate u. Carbonate wirken wenig oder gar nicht. Salze von Ca, Sr, Ba geben sekundäre Fällungen (Sulfate?). Bei der Reaktivierung, deren Schnelligkeit u. Grad von der Konz. der inaktivierenden u. der reaktivierenden Substanz abhängt, wird das Schwermetall aus der Verb. mit den Speichelsubstanzen verdrängt u. in l. diffusible Form übergeführt. $AgNO_3$ gibt ähnliche Resultate, erfordert zur Reakti-

vierung höhere Salzkonz. Pb-Salze sind unwirksam. Auch *Pepsin* läßt sich nach $HgCl_2$ -Vergiftung reaktivieren. (Journ. of laborat. and clin. med. 7. 736—42. 1922; Ber. ges. Physiol. 16. 271. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

B. J. Holwerda, *Über die Aktivierung des Labzymogens*. Die Aktivierung des Profermentes geht in 10%ig. NaCl-Lsg. bei 25° bei einer Acidität von $p_H = 4,7-5$, bei 37° bei $p_H = 5,1-5,3$ am besten vorstatten. Infolge des Salzfehlers bei den elektrometr. p_H -Bestst. sind diese Zahlen nur von relativer, nicht absol. Bedeutung. Diese optimale Acidität schadet dem Ferment jedoch bei zu langer Aufbewahrung. Es ist daher empfehlenswert, Lablsgg. bei einer Acidität von $p_H = 5,3-6,3$ aufzubewahren. (Biochem. Ztschr. 134. 381—89. 1922. Hoorn, Reichsversuchsstation.) OHLE.

Marie Parhon, *Über den Eisengehalt des Blutes bei schilddrüsenlosen Tieren*. Bei Hammeln, denen im Alter von 6 Wochen die Schilddrüse exstirpiert war, sank der Fe-Gehalt des Blutes um ca. $\frac{1}{6}$, wohl im Zusammenhang mit der verminderten Oxydation im Körper. (Endocrinol. e patol. constituz. 1. 39. 1922. Jassy; Ber. ges. Physiol. 16. 247. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

O. Ehrenthel und W. Weis-Ostborn, *Untersuchungen über Eiweiß und Lipoid mit Hilfe der Saponinhämolyse*. (Vgl. LUGER, WEIS-OSTBORN u. EHRENTHEIL, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 36. 17; C. 1923. I. 1247.) Schwangerschaftssera hemmen im allgemeinen, entsprechend dem erhöhten Cholesteringehalt, die Saponinhämolyse stärker als n. Sera, zum Teil aber in geringerem Grade als Sera mit niedrigerem Cholesteringehalt. Mit Ä. ausgeschütteltes Serum vermag die Hemmung, welche die daraus gewonnene Lipoidaufschwemmung bewirkt, teilweise aufzuheben. Derartig wirken gegenüber der Hemmung durch Cholesterin auch Albumin, Globulin, Stärkekleister u. Mastixemulsion, wobei die molekulare Verteilung des Lipoids im Eiweiß eine Rolle zu spielen scheint. In gewissen, sehr niedrigen Serumkonz. fördert Serum die Saponinhämolyse ähnlich wie Lecithin. Bei der Beeinflussung dieser Hämolyse durch Menschenserum dürfte es sich daher neben der (hauptsächlichen) Cholesterin- auch um geringe Lecithinwrkg. handeln. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 36. 356—67. Wien, II. med. Klin.) SPIEGEL.

Marcel Landsberg, *Studien über den Aminostickstoffgehalt im Blutserum des Menschen*. Das Verhältnis von Eiweiß zu Amino-N des Gesamtserums, vom Vf. als E.-Q. bezeichnet, ist beim. n. Menschen konstant u. von der Nahrung nicht beeinflusst, zeigt dagegen bei gewissen patholog. Zuständen Veränderungen, die in innigem Zusammenhange mit dem Verhältnis zwischen Globulinen u. Albuminen stehen. (Wien. Arch. f. inn. Med. 4. 235—46. 1922. Warschau, Univ.; Ber. ges. Physiol. 16. 249. Ref. HIRSCH.) SPIEGEL.

Edwin F. Hirsch, *Wasserstoffionenstudien*. VI. *Änderungen der Wasserstoffionen bei der Präcipitation von Menschenserum durch Immuneserum*. (V. vgl. HIRSCH u. WILLIAMS, Journ. of infect. dis. 30. 664; C. 1923. I. 178.) Wie bei der spezif. Agglutination (vgl. Journ. of infect. dis. 30. 651; C. 1923. I. 178), nimmt auch bei der Immunpräcipitation die Alkalinität zu. (Journ. of infect. dis. 30. 666—69. 1922. Chicago, St. LUKE'S Hosp.; Ber. ges. Physiol. 16. 141. Ref. PUTTER.) SP.

Noble P. Sherwood, *Die Wirkung des Harnstoffs auf Immunreaktionen*. Harnstofflsgg. behindern die Vereinigung des Komplements mit dem Amboceptor-Zellkomplex, nicht die Vereinigung von Zelle u. Amboceptor. Jene Behinderung ist für die von verschiedenen Spendern stammenden Komplemente quantitativ verschieden, am stärksten bei Menschen-, am schwächsten bei Meerschweinchenkomplement. Intravenöse Injektion wirkt bei Kaninchen leicht harntreibend, aber nicht komplementvermindernd. Wiederholte Injektionen führen zu Leukopenie mit

folgender Leukocytose u. Komplementverarmung. (Journ. of infect. dis. **31**. 252—55. 1922. Lawrence, Univ. of Kansas; Ber. ges. Physiol. **16**. 281. Ref. SELIGMANN.) SP.

J. Supniewski, *Komplement und H-Ionen*. Im Anschluß an die Vorstellung von HIRSCHFELD(?) u. KLINGER, daß Komplementtätigkeit an einen bestimmten labilen Zustand der Globuline gebunden sei, untersuchte Vf. die hämolyt. Fähigkeiten frischen Serums bei verschiedener [H]. In physiol. NaCl-Lsg. erfolgt mit Meerschweinchenkomplement auch an nicht sensibilisierten Hammelerythrocyten völlige Hämolyse bei p_H 3,6—4,0, durch Hypertonie gehemmt, in isoton. Saccharose-lsg. bei p_H 6,0—7,0, durch Hypertonie nicht gehemmt, wohl aber durch Ggw. freier Ionen („saure“ Komplementhämolyse); mit Kaninchenblut tritt diese Art Hämolyse weniger, mit Menschen- oder Meerschweinchenblut gar nicht auf, bei Benutzung verschiedener Puffer (Tartrat, Lactat, Phosphat, Ammonium) bei gleichem p_H . Die spezif. Hämolyse hat ihr Optimum in NaCl bei p_H 7,0, in Saccharose bei p_H 9,0, in Ggw. des Amboceptors ist also der für die Hämolyse notwendige Zustand der Globuline durch andere H-Menge regulierbar.

Präcipitation von Meerschweinchen Serum erfolgt bei p_H ca. 3,6, dem für die saure Hämolyse notwendigen Punkt; die in der Nähe des isoelekt. Punktes auftretenden neuen Oberflächen dürften danach für Hervorrufung der Hämolyse maßgebend sein. Hammelerythrocyten agglutinieren in Saccharoselsgg. bei p_H 3,4—3,8, sensibilisierte bei 4,8—5,0; Meerschweinchenerythrocyten bei 3,8—4,0, Menschenerythrocyten bei 3,2—3,4, Kaninchenerythrocyten bei 3,4—4,0. Elektrolyten, nicht aber Hypertonie, hemmen diese Agglutination. (Przeglad epidemj. **2**. 55—76. 1922. Warschau, Inst. f. Serumforsch.; Ber. ges. Physiol. **16**. 141. Ref. HIRSZFELD.) SP.

Andreas Hupbaner, *Über Reaktionen nach der Immunisierung von Pferden mit Schweinerotlauf-Bouillonkulturen*. Zur Herst. der Bouillonkulturen soll Bouillon aus Pferdefleisch oder Pferdeblutkuchen benutzt werden, da bei Benutzung von auf Rindfleischbouillon gewonnenen Kulturen bei den Pferden heftige Rkk. eintreten. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie **I**. **36**. 348—55. Impfstoffinst. KRÍŽEVCI [S. H. S.] SPIEGEL.

Hugo Hecht, *Das Komplement als Funktion physikalisch-chemischer Faktoren. Seine Beziehungen zum Fieber, Anaphylaxie, Narkose und Rausch*. Vf. begründet durch eigene Verss. u. vorliegende Erfahrungen die folgenden Sätze: Die Komplementfunktion ist an einen ganz bestimmten physikal.-kolloidchem. Zustand des Serums geknüpft, der seinen Ausdruck in einer Reihe von Erscheinungen (Oberflächenspannung, Leitfähigkeit, Viscosität, Dispersion usw.) findet. Sie tritt nur bei einer gewissen Teilchengröße der Kolloide u. Ggw. von Elektrolyten in Erscheinung. Jede bedeutendere Änderung von Teilchengröße u. Elektrolyten setzt sie außer Wirksamkeit (inaktiver Zustand). Die Wirksamkeit kann, da es sich bei diesen Änderungen meist um reversible Vorgänge handelt, wieder hergestellt werden, um so sicherer, je geringer die Abweichung vom n. optimalen Zustande ist u. je rascher die Reaktivierung einsetzt. Bei bedeutenden Änderungen in der Dispersität u. längerer Dauer dieses Zustandes bleibt die Komplementfunktion dauernd aufgehoben. Alle Inaktivierungsarten sind mit Störung des chem.-physikal. Gleichgewichts verknüpft, alle Konservierungsverff. beruhen auf reversibler Änderung nur des physikal. Zustandes; die kolloidchem. Komponente der Komplementfunktion ist sehr labil. — Die Funktion tritt nur in Erscheinung bei Zusammenwirken mehrerer Faktoren, von denen am besten gekannt das Globulinkolloid (Mittelstück), Albumin + Lipoidkolloid (Endstück) u. Elektrolyt (NaCl u. CaCl₂). Änderung im physikal.-chem. Zustand eines dieser Faktoren inaktiviert die gesamte Komplementfunktion. — Die kleinste Einheit der Komplementfunktion stellt ein Mehrfaches der Eiweißmoleküle dar. — Vorgänge, wie Fieber, Anaphylaxie, Narkose, Rausch, von einer Änderung der Komplementfunktion begleitet, lassen sich letzten Endes

auf eine Störung des physikal.-chem. Gleichgewichts im Serum zurückführen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie I. 36. 321—37. Prag.) SPIEGEL.

F. Eisenberger, *Anaphylaxiestudien über Proteinkörper der Milch*. Der Vers., durch physikal. Eingriffe die anaphylaktogene Komponente des Milcheiweißes auszuscheiden, mißlang. Casein-NH₄-Lsgg. verloren durch Erhitzen nicht den anaphylaktogenen Charakter. Dieser kommt auch dem Molkeneiweiß in hohem Grade zu, das keine Schutzwirkg. gegenüber Casein-NH₄-Lsg. besitzt. Gegenüber dieser wirken heterologe Eiweißarten weder präparierend noch shockauslösend, sie wirkt also streng spezif. Die Symptome der Caseinanaphylaxie werden eingehend geschildert. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie I. 36. 291—311. München.) SPIEGEL.

Ubaldo Sammartino, *Über Eiweißkörper im Harn bei Amyloidose der Niere und bei der Brightschen Nierenerkrankung*. Die Zus. der bei den beiden Nierenerkrankungen im Harn ausgeschiedenen Eiweißstoffe ist merklich verschieden, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

	Albumin aus	
	BRIGHTscher Niere	Amyloidnieren
Ammoniak-N	7,79%	8,78%
Melanin-N	2,72 „	3,19 „
Arginin-N	11,72 „	10,77 „
Histidin-N	4,15 „	4,78 „
Cystin-N	0,08 „	0,33 „
Lysin-N	14,32 „	12,12 „
Amino-N des Filtrats der Basen	58,40 „	60,63 „
Nicht-Amino-N des Filtrats der Basen (Prolin, Oxyprolin, 1/2 Tryptophan)	1,94 „	0,79 „

Bei den oben angegebenen Werten ist die Löslichkeit der Aminosäuren berücksichtigt. (Biochem. Ztschr. 133. 85—88. 1922. Wien, L. SPIEGLER-Stiftung.) OHLE.

Gabriel Bertrand und B. Benzon, *Über die Bedeutung des Zinks bei der Ernährung der Tiere. Untersuchungen an Mäusen*. (Vgl. BERTRAND u. VLADESCO, C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 176; C. 1922. III. 186.) 3 Wochen alte junge Mäuse wurden mit einer sorgfältig aus gereinigten organ. Nahrungsmitteln u. anorgan. Salzen zusammengesetzten Nahrung in 2 Gruppen gefüttert. Der Nahrung der einen Gruppe wurden kleine Mengen ZnSO₄ zugesetzt. Die Tiere gingen bei dieser Ernährung in etwa 10—30 Tagen zugrunde, stets aber lebten diejenigen, deren Nahrung Zn zugesetzt war, länger als die Tiere ohne Zn. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 289—92. 1922.) ARON.

H. Steenbock, Mariana T. Sell und E. M. Nelson, *Vitamin B. I. Eine modifizierte Technik bei der Verwendung der Ratte zu Bestimmungen von Vitamin B*. (Vgl. STEENBOCK, NELSON u. HART, Amer. Journ. Physiol. 58. 14 u. Journ. Biol. Chem. 51. 63; C. 1922. III. 1232 u. 281.) Wenn die Ratten in Käfigen derart gehalten werden, daß sie ihre Exkremente nicht mehr verzehren können, gebrauchen sie mindestens 2 mal soviel Vitamin B in der Nahrung als bei der gewöhnlichen Tierhaltung. Von den üblichen Körnerfrüchten muß unter diesen Bedingungen mindestens 60% in der Nahrung enthalten sein, damit junge Ratten genug Vitamin B bekommen. (Journ. Biol. Chem. 55. 399—410. Wisconsin.) ARON.

H. Steenbock, Mariana T. Sell und J. H. Jones, *Vitamin B. II. Speicherung von Vitamin B bei der Ratte*. Werden junge Ratten verschiedenen Alters auf eine vitaminarme Kost gebracht, so sterben sie alle nach ungefähr gleich langer Zeit (etwa 50 Tagen). Je älter die Tiere aber sind, desto größer ist der Gewichtsverlust. Vorher Vitamin B-reich gefütterte Tiere leben, wenn sie auf eine vitaminarme Kost kommen, nicht länger als weniger Vitamin B-reich gefütterte, die vitamin-

reich gefütterten Tiere nehmen nur anfänglich mehr an Gewicht zu. Dies spricht gegen eine Speicherung von Vitamin B bei der Ratte. (Journ. Biol. Chem. 55, 411—19. Wisconsin.) ARON.

Hartley Embrey, *Das antiskorbutische Vitamin in einigen orientalischen Früchten und Gemüsearten*. Von Pomelo (*Citrus maxima*), Gurken, Chico (*Achras sapota*) u. Guava (*Psidium guajava*) genügten 10 g, von Bananen 15 g täglich, um Meer-schweinchen 7—9 Wochen vor Skorbut zu schützen. Ebenso viel war von den Blättern der Kangkong (*Ipomoea reptans*) u. der Camote (*Ipomoea batatas*) erforderlich. (Philippine Journ. of Science 22, 77—82. Peking.) ARON.

J. Chevalier, *Die Vitamine und die Ernährungspraxis*. Die Bedeutung der Vitamine für die Ernährung in biolog. u. medizin. Hinsicht wird erörtert. (Bull. Sciences Pharmacol. 30, 136—43.) DIETZE.

Kiyoshi Morinaka, *Über die anorganischen Bestandteile des Körpers bei Avitaminose*. Während der Aschengehalt des Körpers bei der Avitaminose steigt (Versuchstiere: Mäuse), entspricht der Wassergehalt im großen u. ganzen dem des n. Tieres. Mg u. Ca ist gegen den n. Organismus vermehrt, K u. P vermindert. (Biochem. Ztschr. 133, 63—66. 1922. Berlin, Pathol. Inst. d. Univ.) OHLE.

R. Goiffon, *Stickstoffernährung und organische Säuren des Harns*. Der Gehalt des Harns an organ. Säuren schwankt mit dem N-Gehalt der Nahrung, wobei das Verhältnis organ. Säuren : Harnstoff, bei demselben n. Individuum annähernd konstant, bei verschiedenen wechselt. Wenn man die Untersuchungsperson nicht bei gleichmäßiger N-Nahrung hält, muß man auf Veränderungen dieses Faktors, nicht auf solche des absol. Gehaltes an organ. Säuren achten, um andere Ursachen für Änderung der Ausscheidung zu erkennen. So geht bei chirurg. Acidosen die Änderung dieses Verhältnisses mehr derjenigen der Acetonkörperausscheidung parallel als die des absol. Gehaltes. (C. r. soc. de biologie 88, 1033—34. Paris, Clin. de therap. chirurg. P. DUVAL.) SPIEGEL.

T. Addis und D. R. Drury, *Die Menge der Harnstoffausscheidung*. VII. *Die Wirkung verschiedener anderer Faktoren als Blutharnstoffkonzentration auf die Menge der Harnstoffausscheidung*. (VI. vgl. DRURY, Journ. Biol. Chem. 55, 113; C. 1923. I. 1237.) Unabhängig von der Konz. des Harnstoffs im Blute wird seine Ausscheidung vermehrt durch perorale Zufuhr von Milch, Kaffein u. Glutaminsäure, vermindert durch körperliche Anstrengung, durch Pituitrin u. größere Mengen Adrenalin. (Journ. Biol. Chem. 55, 629—38. San Francisco, STANFORD Univ. med. school.) SPIEGEL.

T. Addis und D. R. Drury, *Die Menge der Harnstoffausscheidung*. VIII. *Die Wirkung von Veränderungen im Harnvolumen auf die Menge der Harnstoffausscheidung*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Verss. bei bekannter Konz. des Harnstoffs im Blute zeigten, daß Änderungen im Harnvol., durch Entziehung oder vermehrte Zufuhr von W. herbeigeführt, die Menge der Harnstoffausscheidung nicht merklich beeinflussen. (Journ. Biol. Chem. 55, 639—51. San Francisco, STANFORD Univ. med. school.) SPIEGEL.

Yoshizumi Hijikata, *Über den Einfluß der Fäulnisprodukte auf den Zellstoffwechsel*. I. Mitteilung. Phenol u. die Kresole haben in nicht vergiftenden Gaben bei wohlgenährten Kaninchen keinen Einfluß auf die N-Verteilung im Harn, bewirken im Hunger geringes Mehr an Gesamt-N, Harnstoff, NH_3 - u. Aminosäure-N. Indol u. Skatol machen im Hunger über das Maß der zugeführten N-Menge hinaus geringen Anstieg von Harnstoff-, NH_3 - u. Aminosäure-N, bei Ernährung anscheinend Sinken der Gesamt-N- u. Harnstoffausscheidung (Störung der Eiweißausnutzung infolge verminderter Freßlust?). (Vgl. Journ. Biol. Chem. 51, 141; C. 1922. III. 71.) (Acta scholae med. univ. imp. Kyoto 4, 215—49. 1921. Kyoto, Med.-chem. Inst. d. Univ.; Ber. ges. Physiol. 16, 78. Ref. KAPFFHAMMER.) SPIEGEL.

L. Hédon, Cristol und Nikolitch, *Einfluß des Peptonshocks auf die Harnsäureausscheidung des Hundes*. Intravenöse Injektion von WITTE-Pepton erhöht den Harnsäurespiegel des Plasmas beträchtlich ohne Verschiebung des Verhältnisses freier: gebundener Harnsäure. In den Körperchen fand sich teils eine Vermehrung, teils eine Verminderung der Gesamtharnsäure. Stets starke Leukopenie. Ohne Zusammenhang mit der Harnsäureausscheidung ändert sich auch die Leukocytenformel u. die Gerinnbarkeit. Die Vermehrung der Gesamtharnsäure im Plasma ist vielleicht durch Peptonwrkg. auf die Leber verursacht. (C. r. soc. de biologie 88. 852—54.) WOLFF.

Vittorio Scaffidi, *Untersuchungen über die Bedeutung der Leber bei der Harnsäuresynthese. — Wirkungen der Unterdrückung der Leberfunktion auf die Bildung von Harnsäure, der Purinbasen, des Harnstoffes*. An Enten, denen teils die Lebern entfernt, teils sämtliche Gefäße unterbunden waren, fand Vf. viel geringeres Sinken der Harnsäureausscheidung, als MINKOWSKI bei entlebten Gänsen angab. (Arch. di scienze biol. 3. 424—35. 1922. Palermo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 16. 235. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Robert Weiß und Frieda Klein, *Das Verhalten der Kohlensäureausscheidung und der Blutkohlensäure nach Traubenzuckerzufuhr bei Kaninchen*. Die nach Zufuhr von Traubenzucker beim Tier beobachtete CO₂-Ausscheidung ist in kurzfristigen Verss. nicht von einer entsprechenden Erhöhung im Blut-CO₂-Spiegel begleitet. Die Zufuhr von Traubenzucker muß also die Calorienproduktion erhöhen. (Ztsch. f. d. ges. exp. Medizin 32. 387—95. Prag.) LEWIN.

Paul Levi-Grailsheim, *Theoretische und experimentelle Untersuchungen über Bilirubin und Fibrinogen im Blut*. Nach dem gegenwärtigen Stande der Forschung muß das Fibrinogen in der Leber gebildet werden, nachdem es als Profibrinogen aus Knochenmark u. Milz ausgeschieden wird, u. zwar als wesentlicher Bestandteil des Eiweißfaktors des Bilirubins. Einschlägige Verss. mit Leberextrakt sollten dartun, daß aus Serum, dessen Bilirubin verzögerte Diazork. gab, Fibrinogen abspaltet. In Bestätigung dieser Voraussetzung wird festgestellt, daß Gallenfarbstoff nicht in der Lebergalle entsteht, sondern wahrscheinlich im Reticuloendothelapparat. Der mit dem Eiweißkomplex des Hämoglobins noch belastete Gallenfarbstoff bedingt eine verzögerte Diazork. Die Lebergalle spaltet durch ein Endoferment Bilirubin aus dem Eiweißrest ab. Letzterer wird in der Leber in Fibrinogen umgewandelt. Das so freigewordene Fibrinogen wird in den Kreislauf zurückgesandt, wobei wahrscheinlich die Bedingungen zur B. der Gallensäuren gegeben werden. Der Bilirubineiweißkomplex ist nicht harnfähig, wird also bei insuffizienter Leberfunktion retiniert. Die prompte Diazork. ist kein Indicator für das Vorhandensein von rückgestautem Bilirubin. Bei Leukocytosen u. bei Vorhandensein proteolyt. heterogenen Ferments wird der Bilirubin-Eiweißkomplex außerhalb der Leber gespalten. Dann findet sich prompte Diazork. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 32. 468—85. Berlin.) LEWIN.

8. Hirsch, *Röntgenologische Untersuchungen zur Frage der Einwirkung von Mineralsalzen und natürlichen Wässern auf die Darmmotilität. I. Über die Wirkung sogenannter abführender Wässer*. Der Dünndarmtransport u. die Passage im proximalen Kolonabschnitt war beschleunigt. Die erste Phase der Wrkg. besteht in gesteigerter Dünndarmperistaltik, die zweite in Tonusdämpfung mit Stagnation im Kolon. Man kann auch zwischen der motorisch-neurotopen u. der sekretorisch-chemisch-physikalischen Wrkg. unterscheiden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 32. 307—18. Frankfurt a. M.) LEWIN.

William Salant und A. E. Livingston, *Über den Einfluß von Jod und Jodnatrium auf die Zirkulation*. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 41. 21; C. 1922. III. 75.) Durchströmung des isolierten Froschherzens mit verd. J-Lsgg. bewirken Unregel-

mäßigkeit des Herzschlags u. als Nachwrkg. Depression. Höhere Konz. führen schließlich zum diastolischen Stillstand. Die Toxicität des J wird durch *Olivennöl* abgeschwächt. Intravenös injiziert bewirkt J auch bei Katzen eine ausgesprochene Depression im Kreislauf, bei Hunden aber nicht. NaJ ist weniger giftig als J. Zusatz von $\frac{1}{3}\%$ ig. NaJ-Lsg. zur RINGERSchen Fl. verursachte nur geringe Depression, doch keine Nachwrkg. Intravenös injiziert hatte NaJ keinen Effekt auf die Zirkulation. Die Wrkg. des molekularen J führen Vff. auf die Bindung an ungesätt. *Fettsäuren* im Froschherzen zurück. Danach würde sich die ausgesprochene J-Wrkg. bei der Katze auf die Ggw. größerer Mengen ungesätt. *Fettsäuren* im Herzen zurückführen lassen. Auch könnte man annehmen, daß das Blutserum der Katze weniger *Lipoide* enthält als das des Hundes. Die Wrkg. des NaJ am Froschherzen erklärt sich aus einer physikal. Wechselwrkg. zwischen dem NaJ u. den Lipoiden des Herzens. Diese Wrkg. tritt bei intravenöser Injektion nicht zutage, weil die Ausscheidung des NaJ sehr schnell erfolgt. (Amer. Journ. Physiol. 41. 234—49. 1922. Washington D. C.) LEWIN.

Kwanichiro Okushima, *Über den Wirkungsmechanismus der Salze der aliphatischen Säuren*. Eingehendere Unters. der Wrkkg. von Salzen der *Milch-, Butter- u. Isovaleriansäure* auf das isolierte Froschherz u. den isolierten Kaninchendarm (Tonuszunahme, besonders dauerhaft beim Butyrat). Im Gegensatz zu Salzen der aromat. Säuren ist die Wrkg. der aliphat. nicht an die Ionenform der Säurekomponenten gebunden. (Acta scholae med. univ. imp. Kyoto 4. 451—61. 1922. Kyoto, Pharmakol. Univ.-Inst.; Ber. ges. Physiol. 16. 147. Ref. OPPENHEIMER.) SP.

Karl Mayer, *Entgiftungsversuche*. Antagonismus von *Cocain* u. *Ca* wurde an Meerschweinchenuterus, Kaninchendarm u. Froschherz sowie am gesamten Kalt- u. Warmblüterorganismus festgestellt u. wird, wofür Verss. an Lecithin-suspensionen sprechen, auf Zustandsänderung der *Lipoide* bezogen. Intravenöse CaCl_2 -Injektion hat sich bei schwerer *Cocain*vergiftung gut bewährt. (Schweiz. med. Wochenschr. 52. 835—38. 1922. Basel, Pharmakol. Lab. SANDOZ; Ber. ges. Physiol. 16. 148. Ref. SPIRO.) SPIEGEL.

Hanns Neumaerker, *Zur Frage der Muconsäurebildung aus Benzol im tierischen Organismus*. In Wiederholung der Verss. MORIS (Journ. Biol. Chem. 35. 341; C. 1919. I. 388) wurde festgestellt, daß die *Muconsäure* nach subcutaner Verabreichung vom Kaninchen zu ca. 61% unverändert im Harn ausgeschieden wird. Nach subcutaner Verabreichung von 1—3 g *Bzl.* pro Woche konnte jedoch im Harn keine *Muconsäure* nachgewiesen werden. Letztere stellt demgemäß nur ein nebensächliches Umwandlungsprod. des *Bzl.* dar. Zur Isolierung der *Muconsäure* wurde der konz. Harn bei kongosaurer Rk. mit Essigester im LINDSchen App. extrahiert. Dem Extrakt wurde die *Muconsäure* mit Sodalsg. entzogen u. durch Ansäuern wieder ausgefällt. Es gelang nicht, die *Muconsäure* aus dem Harn als wl. Pb-Salz abzuscheiden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 126. 203—9. Tübingen.) GU.

J. Gautrelet, *Mechanismus der blutdruckerniedrigenden Wirkung des Nigrosins*. Die durch *Nigrosin* hervorgerufene Blutdrucksenkung (C. r. soc. de biologie 87. 150; C. 1922. III. 969) beruht wahrscheinlich auf einer durch diese Substanz anfangs verursachten leichten Übererregbarkeit des vasomotor. App., die sich aus der Nierenkonstriktion ergibt, in der Hauptsache aber auf Erregung des Parasympathicus, besonders der Vasodilatoren zentral u. peripher. Beim n. hypovagoton. Kaninchen tritt die Blutdrucksenkung nicht ein. (C. r. soc. de biologie 88. 859—63. Paris.) WOLFF.

Muneji Akamatsu, *Über die Pharmakologie des Phloroglucins*. *Phloroglucin* hat Interesse als Stammsubstanz der Gifte der Filixgruppe. Am isolierten Froschherzen machen 0,5% Herabsetzung der Huhhöhen u. diastol. Stillstand, 0,3% gelegentlich anfängliche Steigerung, an überlebenden Gefäßpräparaten 0,1% Erweite-

zung, an isolierter Regenwurmmuskulatur 0,08% Tonussteigerung, am Kaninchenuterus u. -darm 0,02% Tonus- u. Rhythmussteigerung, am Rattenuterus nur Hemmung. Die Erregbarkeit des Froschgastrocnemius wird durch starke ($> 0,1\%$, i.g.) Lsg. herabgesetzt. (Acta scholae med. univ. imp. Kyoto 4. 463—69. 1922. Kyoto, Pharmakol. Univ.-Inst.; Ber. ges. Physiol. 16. 295—96. Ref. FROMHERZ.) SP.

Kwaniohiro Okushima, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirksamkeit der Ester und der Salze der aromatischen Säuren*. Die Giftigkeit der Äthylester am isolierten Froschherzen ist bei *Salicylsäure* = der des Na-Salzes, bei *Zimtsäure*, *Benzoessäure* u. *p-Brombenzoessäure* doppelt so groß. Am Nervenmuskelpräparat u. am ganzen Frosch besteht letzteres Verhältnis auch für *Salicylsäure*. Bei der Maus sind die Ester weniger wirksam als die Salze, offenbar zufolge schwererer Resorption. (Acta scholae med. univ. imp. Kyoto 5. 1—8. 1921. Kyoto, Pharmakol. Univ.-Inst.; Ber. ges. Physiol. 16. 290. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

H. V. Gibson und Edward A. Doisy, *Eine Mitteilung über die Wirkung einiger organischer Säuren auf die Harnsäureausscheidung beim Menschen*. *Milchsäure* vermindert, *Brennstraubensäure* steigert (wie Alanin) die Harnsäureausscheidung, beide als Na-Salze. (Journ. Biol. Chem. 55. 605—10. St. Louis, WASHINGTON Univ. school of med.) SPIEGEL.

Carl P. Sherwin und James H. Crowde, *Entgiftung im Organismus des Huhns*. *Phenyllessigsäure* wurde als *Phenacetornithursäure* wiedergefunden, nach 3 g *Benzaldehyd* 0,5 g *Ornithursäure*, nach 3,6 g *p-Oxybenzaldehyd* 1,5 g *p-Oxybenzoessäure*, nach 2,5 g *Phenylpropionsäure* 0,5 g *Benzoylornithin* nebst freier *Benzoessäure*, nach 3 g *Zimtsäure* 0,5 g *Benzoylornithin*, nach 0,5 g *Nitrobenzol* (Tod nach 12 bis 14 Stdn.) qualitativ *p-Aminophenol*, nach 4,5 g *Aminobenzoessäure* 1,8 g *m-Acetylaminobenzoessäure*. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 318—20. 1922. New York City, FORDHAM Univ.; Ber. ges. Physiol. 16. 78. Ref. KAPFFHAMMER.) SPIEGEL.

Yasuhiko Takenaka, *Experimentelle Untersuchungen über das Verhalten der Acylderivate des Tyrosins im Organismus*. Durch Benzoylierung u. Formylierung wird der Abbau des Tyrosins so gut wie vollständig verhindert. *Acetyl-D,L-Tyrosin* wird im Harn as. gespalten, *l-Acetyltyrosin* zu ca. 20% abgebaut. (Acta scholae med. univ. imp. Kyoto 4. 367—78. 1922. Kyoto, Med. Univ.-Klin.; Ber. ges. Physiol. 16. 75—76. Ref. KAPFFHAMMER.) SPIEGEL.

Giovanni Gatti und Renato Cayola, *Therapeutische Wirkung der ätherischen Öle*. (Vgl. Riv. it. delle essenze e profumi 4. 77; C. 1923. I. 1544.) Besprechung der Anwendung u. Wrkg. von Stimulantien (Citronenöl, Anisöl, Fenchelöl, Kümmelöl, Zimtöl, Nelkenöl, Macisöl, Calmusöl u. Cardamomenöl) u. der Sedativa (Melissenöl, Pfefferminzöl, Kamillenöl, Cajepütöl). (Riv. it. delle essenze e profumi 5. 30 bis 33) HESSE.

Hans Ullmann, *Über die Wirkung der Phenylchinolincarbonsäure (Atophan)*. Am überlebenden Meerschweinchen Darm steigert *Atophan* die Pendelbewegung u. den Muskeltonus. Diese Wrkg. wird durch *Atropin* aufgehoben. Am isolierten Froschherzen wird die Schlagfolge verlangsamt, die Systole herabgesetzt u. diastolischer Stillstand herbeigeführt. Die Wrkg. von *Ca* auf die Systole wird durch *Atophan* aufgehoben. Die intravenöse Injektion bewirkt bei Kaninchen Verlangsamung der Herzstätigkeit. Die Wrkg. des *Atophan* besteht also stets in einer Reizung des peripheren Vagus. *K* steigert die Wrkg., *Cholin* erhöht sie bis zur Summation. *Adrenalin* verhält sich antagonist. *Atophan* läbmt das Atemzentrum u. setzt die Temp. herab u. verengert die Pupille. Auch auf den Zuckerstoffwechsel wirkt es im Sinne einer Erregung des Parasympathicus. Alle diese Verss. wurden mit dem l. *Atophan*präparat *Leukotropin* angestellt. Bei einem Asthmakranken steigerte es vorübergehend die asthmat. Beschwerden. Per os erzeugte *Atophan* teilweise Leukocytose, teilweise Leukopenie ohne Verschiebungen innerhalb des

weißen Blutbildes. Durch vorübergehende Gaben von Atropin wird die Atophanwrkg. nicht in einheitlicher Weise beeinflusst. Es bestätigt sich nicht, daß Atophan die Leukocyten zerstört. Leukotropin soll akute u. chron. Entzündungen günstig beeinflussen, ohne daß Schädigungen zu beobachten sind. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 32. 319—47. Berlin.)

LEWIN.

Tokichiro Ikeda, *Säurebildung bei der Muskelstarre, insbesondere der durch Coffein hervorgerufenen, und der Einfluß von verschiedenen chemischen Agenzien auf dieselbe.* Apomorphin, für sich ohne Einfluß auf B. von Säure, setzt diejenige durch Coffein herab, $CaCl_2$, allein in Konz. von 1—2% fast ohne Einfluß, in höheren fördernd, fördert mit Coffein die B. in niederen u. hemmt sie in höheren Konz., $BaCl_2$ u. $MgCl_2$ ähnlich, gradweise verschieden. KCl u. $NaCl$ in höheren Konz. fördern die n. B., hemmen diejenige durch Coffein. — Chloralhydrat (0,5—1,5%) fördert die n. B. stark, summiert sich aber nicht mit der Wrkg. von Coffein, das die B. durch jenes zu hemmen scheint. — *Pilocarpin* macht die den n. Muskel umspülende Fl. alkal., setzt B. von Säure durch Coffein herab; letzteres tut auch *HCN* (0,15—0,5%), obwohl für sich stark fördernd. *Na-Arsenit* scheint bis 0,5% ohne Wrkg. $HgCl_2$ (0,25—0,5%) wirkt auf n. B. sehr stark fördernd, mit Coffein im gleichen Sinne, aber nicht einfach summierend. (Acta scholae med. univ. imp. Kyoto 5. 9—26. 1921. Kyoto, Med.-chem. Inst. der Univ.; Ber. ges. Physiol. 16. 206—7. Ref. RIESSER.)

SPIEGEL.

D. E. Jackson, *Die pharmakologische Wirkung der Isopropyläthylbarbitursäure.* *Isopropyläthylbarbitursäure*, mkr. feine Nadeln, F. 197°, wirkt in mittleren Dosen vorzugsweise auf Zentralnervensystem, besonders Großhirn. Stomachal bei Hunden Schläfrigkeit ohne Beeinflussung von Atmung u. Blutumlauf. Selbst große Dosen sind relativ ungiftig, erzielen nur langen u. tiefen Schlaf, erst sehr große machen Muskeltremor, nie allgemeine Krämpfe. Intravenös außerordentlich geringe u. schnell vorübergehende Wrkgg. auf Atmung u. Blutdruck, beträchtliche, aber auch nur ganz kurze Herabsetzung des Milzvol., erst bei ganz großen Dosen (meist schließlich Tod durch zentrale Atemlähmung) Atemstillstand, starkes Absinken des Blutdruckes, Vergrößerung des Nierenvol. Die Verb. dürfte teils verbrannt, teils durch die Niere ausgeschieden werden. — Beim Menschen leichte beruhigende Wrkg. durch 120 mg, tiefer Schlaf durch 200 mg, bei erregten Kranken bis 500 mg. Am besten Na-Salz subcutan. (Journ. of laborat. and clin. med. 8. 23—32. 1922. Cincinnati, Univ. of Cincinnati med. school; Ber. ges. Physiol. 16. 291—92. Ref. ELLINGER.)

SPIEGEL.

Carl Nielsen und John A. Higgins, *Weitere Beobachtungen über die Pharmakologie der Benzylverbindungen.* II. (I. vgl. Journ. of laborat. and clin. med. 7. 69; C. 1922. I. 988.) Die tonuserabsetzende Wrkg. der Benzylester am Darm hängt in der Regel vom Benzylgehalt u. der Verseifungsgeschwindigkeit ab. Ausnahmen bilden Salicylat u. Acetylsalicylat, trotz geringer Hydrolyse stark wirksam, so daß hier die Wrkg. dem ganzen Molekül zugeschrieben werden muß. Bisher am stärksten wirksam ist *Benzylacetylsalicylat*. Auch *Benzylphenolat*, *Benzyläthyläther*, *Monobenzylbarbitursäure* u. *Benzaldehyd* sind wirksam. (Journ. of laborat. and clin. med. 7. 579—88. 1922. Chicago, ABBOTT Lab.; Ber. ges. Physiol. 16. 291. Ref. BACHSTEZ.)

SPIEGEL.

M. Polonovski und P. Combemale, *Wirkung des Geneserins auf die Speichel- und Pankreassekretion.* Die chem. Verwandtschaft des Geneserins mit *Eserin* zeigt sich auch im pharmakolog. Verh. insofern, als es ebenfalls, wenn auch langsamer u. in schwächerem Maße, an curarisierten oder chloralosierten Hunden Speichel- u. Pankreassaftfluß hervorruft. Die Ursache der gegenüber *Eserin* verringerten Wrkg. ist vielleicht in dem im Geneserin mehr enthaltenen, am 5-wertigen N befindlichen O-Atom zu suchen. Denn auch die Toxizität ist geringer als die des *Eserins*; selbst

0,1 g pro kg Körpergewicht wurde ohne unmittelbaren Tod ertragen. *Atropin* hemmt sofort den durch Geneserin hervorgerufenen Speichelfluß. (C. r. soc. de biologie 88. 881—83. Lille.) WOLFF.

Pietro-Maria Niccolini, *Beitrag zum pharmakologischen Studium des Emetins*. Brechwurzel reizt den Darm zur Kontraktion, reines Emetin lähmt. Bei Abscheidung der Alkaloide aus der Droge nach FLÜCKIGER-BECK verliert sie die darmerregende Wrkg. Die Gesamtalkaloide haben, vielleicht infolge Ggw. antagonist. wirkender Stoffe, abgeschwächte Emetinwrkg. Die Wrkg. betrifft stets die glatte Muskulatur. (Arch. internat. de pharmacodynam. et de thérap. 26. 375—93. 1922. Firenze, Ist. di studi sup.; Ber. ges. Physiol. 16. 155. Ref. FLURY.) SPIEGEL.

Atsushi Nagamachi, *Über die Wirkung des Cocains und seiner Ersatzmittel auf glattmuskelige Organe*. Die meisten der zu dieser Gruppe gehörigen Verbb. wirken an glattmuskeligen Organen in kleinen Dosen erregend, in höheren lähmend. Bzgl. der Erregungswrkg. besteht für die untersuchten Mittel die Reihenfolge Cocain u. Novocain, Tropicocain u. Holocain, Alynin u. cis-Aminoborneolbenzoesäureester, bei Stovain, Allocain S u. β -Eucain fehlt sie ganz; bzgl. Lähmungswrkg. Stovain u. Allocain S, Cocain u. Holocain, Novocain. Neben der direkten Muskelwrkg. könnte auch noch eine Sympathicuswrkg. in Frage kommen. (Acta scholae med. univ. imp. Kyoto 4. 409—20. 1922. Kyoto, Pharmakol. Univ.-Inst.; Ber. ges. Physiol. 16. 294. Ref. RIESSER.) SPIEGEL.

Hiroshi Oshika, *Zur Pharmakologie des Santonins*. I. Mitteilung. *Die Wirkung des Santonins und der Santoninsäure*. Am ganzen Frosch wirkt santoninsaures Na erst in 50—100-facher Dosis krampferregend wie Santonin, an der ganzen Maus qualitativ u. quantitativ wie dieses. Die Wrkgg. des Santonins am isolierten Froschherzen, am Kaninchendarm, am Gefäß- u. Nervemuskelpräparat gibt Santoninsäure nicht, sie scheinen also, entsprechend der Annahme TRENDLENBURGS (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 79. 190; C. 1916. I. 112) vom Lactoncharakter abhängig zu sein. Die Wrkg. des Santonins auf periphere Organe ähnelt der des Chinins. (Acta scholae med. univ. imp. Kyoto 4. 281—93. 1921. Kyoto, Pharmakol. Univ.-Inst.; Ber. ges. Physiol. 16. 391. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

Hiroshi Oshika, *Zur Pharmakologie des Santonins*. II. Mitteilung. *Die Wirkung des Äthyl- und Methylesters der Santoninsäure sowie des Äthylesters und des Natriumsalzes der Santoninsäure*. (I. vgl. vorst. Ref.) *Santoninsäureäthylester*, Krystalle, F. 113—114°, $[\alpha]_D^{20} = -23,6^\circ$, der entsprechende *Methylester*, F. 101 bis 102°, u. *Santoninsäureäthylester* wirken im Gegensatz zu den Na-Salzen der Säuren wie Santonin, besonders auch auf die Regenwurmuskulatur. Die Wrkg. der Santoninsubstanzen ist also nicht allein durch Lactoncharakter bedingt. (Acta scholae med. univ. imp. Kyoto 4. 421—34. 1922. Kyoto, Pharmakol. Univ.-Inst.; Ber. ges. Physiol. 16. 155—56. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

Goro Tamba, *Über die pharmakologische Wirkung des Kosotoxins*. Das aus Kossoblüten nach LEICHSENBERG dargestellte Kosotoxin, das allein eine gewisse Garantie für chem. Reinheit zu bieten scheint, wirkt, in sodaalkal. Lsg. injiziert, allgemein, vorwiegend aber zentral, lähmend. Tödliche Dosis für Frosch 1 mg, für Maus 2 mg pro 10 g, für Kaninchen 20 mg pro kg intravenös, 0,1 g subcutan. Im Verlauf der Vergiftung Herzbeschleunigung, Verminderung des Schlagvol., Blutdrucksteigerung; bei Warmblütern frühzeitige postmortale Muskelstarre. Es folgen Angaben über die Wrkg. an verschiedenen isolierten Organen. — *Kosin* (MERCK) wirkt qualitativ ebenso, aber schwächer. (Acta scholae med. univ. imp. Kyoto 4. 393—407. 1922. Kyoto, Pharmakol. Univ.-Inst.; Ber. ges. Physiol. 16. 296. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

Marcel Garnier und Ernest Schulmann, *Experimentelle Studie über die Wirkung des Hypophysenhinterlappenextraktes auf die Harnsekretion*. Nach sub-

cutaner Injektion des genannten Extraktes (von Rind u. Pferd) bei Kaninchen u. Hunden, ohne daß die Konzentrationsfähigkeit der Niere gestört wurde, Verminderung der täglichen Ausscheidung von W., auch der nach einmaliger großer Gabe von W. auftretenden Polyurie. Der Extrakt behält seine Wrkg. nach Extraktion der Lipide (mit Chlf.), die selbst ohne Einfluß auf die Diurese sind. (Rev. neurol. 19. 640—43. 1922; Ber. ges. Physiol. 16. 254. Ref. GROLL.) SPIEGEL.

H. v. Meyenburg und O. Schürch, *Wird die Wirkung von Hypophysenextrakt auf die Gefäße durch Adrenalin hervorgerufen?* Unter chron. Beeinflussung durch *Pituglandol* fanden sich an der Intima der Kaninchenaorta Veränderungen der Intima, die aber nicht mit der *Adrenalinsklerose* ident. waren. Die geringen Fettablagerungen in der Aortenwand waren auf die Wrkg. von gleichzeitig injiziertem *Cholesterin* zu erklären. Nur bei 2 Tieren fanden sich geringfügige Veränderungen, die an eine Adrenalinwrkg. denken ließen. Durch steigende Dosen von *Pituglandol* wird also keine stärkere Wrkg. im Sinne einer Adrenalinsklerose erzeugt. Für die Annahme, daß Hypophysenextrakte eine vermehrte Ausschwemmung von Adrenalin oder eine Sensibilisierung der Angriffspunkte des Adrenalins zustande bringe, ergibt sich keine Stütze. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 32. 360—66. Lausanne.) LEW.

Werner Heinen, *Beobachtungen über die Beeinflussung der Capillarweite durch Adrenalin, sowie durch quellend und entquellend wirksame Lösungen beim Frosche.* In einer Konz. von 1:1000 bewirkt *Adrenalin* an den Capillaren des durchströmten Mesenteriums in situ eine geringe Erweiterung, am ausgeschnittenen Präparat eine Verengung. Um einen *Quellungsvorgang* handelt es sich bei der Verengung nicht, denn die Froschnickhaut zeigte in gewebsequellenden Lsgg. keine Capillarverengung, sondern eine geringe Erweiterung. In einer entquellend wirkenden hyperton. *NaCl*-Lsg. verengerten sich die Capillaren. Die Verengung durch Adrenalin ist also ein vitaler Vorgang. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 32. 455—67. Köln.) LEWIN.

Kurt H. Meyer und Heinr. Hopff, *Theorie der Narkose durch Inhalationsanästhetica.* II. Mitteilung. *Narkose durch indifferenten Gase unter Druck.* (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 55; C. 1921. I. 877.) Nach den früher gemachten Feststellungen (I. c.) sollten auch Gase u. Dämpfe von geringerer Löslichkeit als N_2O narkot. wirken, falls man dafür sorgte, daß sich in den Lipiden die krit. Molarkonz. von 0,06 Mol. pro l einstellte. Zur Bestätigung dieser Vermutung be-

Tierart	Substanz	L	C	CLip
Frosch	N	0,05	9000	0,18
„	CH ₄	0,54	760	0,17
Maus	CH ₄	0,54	370	0,08
„	C ₃ H ₄	1,3	80	0,04
„	N ₂ O	1,4	100	0,06
„	CH ₂ H ₂	1,8	65	0,05
„	CH ₃ ·O·CH ₃	11,6	12	0,06
„	CH ₂ Cl	14,0	6,5	0,07
„	Äthylenoxyd	31	5,8	0,07
„	C ₂ H ₂ Cl	40,5	5,0	0,08
„	Amylen	65	4,0	0,10
„	Methylal	75	2,8	0,08
„	C ₂ H ₅ Br	95	1,9	0,07
„	CH ₃ ·CH·(OCH ₃) ₂	100	1,9	0,06
„	Diäthylformal	120	1,0	0,05
„	Dichloräthylen	130	0,95	0,05
„	CS ₂	160	1,1	0,07
„	Chlf.	265	0,5	0,05
„	Diäthyläther	50	3,4	0,07

stimmten Vff. in Verss. an Fröschen u. Mäusen von CH_4 , N_2 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}\equiv\text{CH}$, CS_2 , Bzl. einerseits die zur Narkose notwendige Konz. in der Atemluft, andererseits die Löslichkeit des Gases in Olivenöl u. berechneten aus beiden Ergebnissen diejenige molare Konz., die sich im Moment der Narkose in den fettähnlichen Lipoiden einstellt nach der Gleichung: $\text{CL}_{\text{Lip}} = \frac{1}{R} \cdot \frac{C}{100} \cdot L$ (CL_{Lip} = Konz. in den fettähnlichen Lipoiden, $R = 24$ die Gaskonstante bei 20° , C = Gehalt der Luft bei 760 mm an Narkotikum in Vol.-%, L = Löslichkeitskoeffizient). Die Versuchsergebnisse sind aus umstehender Tabelle ersichtlich.

Es geht daraus hervor, daß alle gasförmigen oder flüchtigen Stoffe Narkose bewirken, wenn sie in einer bestimmten für jede Tierart (oder besser Zellart) charakterist., für alle Narkotica annähernd gleichen molaren Konz. in die Zell-Lipoido eingedrungen sind. Da sich diese Gesetzmäßigkeit bei verschiedenartigen, auch chem. indifferenten Verbb. zeigte, welche keine spezif. Giftwrkg. besitzen, wird in ihr die Grundlage für eine noch zu schaffende „Theorie der Narkose“ erblickt. Die von WIELAND (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 92. 96; C. 1922. I. 1082) getroffene Unterscheidung zwischen „bêtäubenden“ Gasen u. echten „lipoid-löslichen“ Narkoticis wird nicht anerkannt, insbesondere nicht ein differentes Verh. dieser beiden Gruppen gegenüber O_2 . Auch Anoxybionten werden durch N_2O u. C_2H_2 narkotisiert, wenn das umspülende W. mit diesen Gasen unter mehreren Atm. Druck gesättigt ist. Der Adsorptionskoeffizient in W. besitzt entgegen WIELAND keine ausschlaggebende Bedeutung. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ wirkt ungefähr gleich narkot. wie N_2O , sein Adsorptionskoeffizient ist aber 5 mal kleiner. In einer tabellar. Übersicht wird für verschiedene Narkotica gezeigt, daß gar kein Zusammenhang zwischen narkot. Wirksamkeit u. Löslichkeit in W. besteht. Wenn Gase u. Dämpfe von sehr geringer Wasserlöslichkeit eine etwas höhere Konz. zur Narkose brauchen als andere Substanzen von merklicher Wasserlöslichkeit, was insbesondere in der Paraffinreihe der Fall ist, so erklärt sich dies durch die Tatsache, daß durch die allzu geringe Wasserlöslichkeit der Transport zu den Hirnlipoiden erschwert ist, so daß sich das Gleichgewicht sehr schwierig herstellt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 126. 281–98.)

GUGGENHEIM.

Vincenzo Montesano, *Über Coleosan Serono bei der Syphilisbehandlung*. Coleosan, eine organ. Hg- u. J-Verb., in Cholesterinoleat gel., hat sich den besten gebräuchlichen Hg-Präparaten mit Einschluß von Hg_2 ebenbürtig erwiesen, wird gut vertragen u. erzeugt selbst bei längerem Gebrauch keine Erscheinungen, die zur Sistierung nötigen. Es scheint auch gegen gewisse nervöse Erscheinungen syphilit. Ursprungs spezif. zu wirken. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 22. 16–18. Roma.)

SPIEGEL.

6. Agrikulturchemie.

Václav Novák und Lad. Smolik, *Über die Menge und Zusammensetzung des Kolloidtones in den Böden*. Der „physikal. Kolloidton im weiteren Sinn“, d. h. der Anteil an kolloiden Substanzen im schwach ammoniakal. Dispersionsmittel, einschließlich der humosen Substanzen scheint in den Böden mehr als 8% erreichen zu können. Der „physikal. Kolloidton im engeren Sinn“, d. h. der Anteil an kolloiden anorgan. Substanzen kann 5% u. mehr erreichen. (Kolloid-Ztschr. 32. 338–43. Brünn.)

LIESEGANG.

Frank T. Shutt und Alice H. Atack, *Die vertikale Bewegung von Alkalien bei der Bewässerung schwerer Lehmböden*. Vff. berichten über siebenjährige Bewässerungsverss. von schweren, bisher für die Landwirtschaft unzugänglichen Präriehmböden. Aus den für den Salzgehalt in verschiedener Tiefe u. für die mechan. Zus. der Böden (Korngröße etc.) angegebenen Daten lassen sich jedoch

noch keine endgiltigen Schlüsse ziehen. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 16. III. 227—32. 1922.) REGLIN.

Frank T. Shutt und Alice H. Atack, *Der „Alkali“gehalt von Böden in bezug auf den Ernteertrag*. Die Beziehungen der Alkalien nach Natur u. Konz. im Boden zum Ernteertrag, speziell die Best. der tox. Grenzen werden studiert. Vff. geben eine Zusammenfassung u. Interpretation ihrer bisherigen Veröffentlichungen (1918 bis 1920). (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 16. III. 233—40. 1922.) REGLIN.

Scott V. Eaton, *Schwefelgehalt der Böden und seine Beziehung zur Pflanzenernährung*. Best. des S-Gehaltes von Böden aus verschiedenen Gegenden der Vereinigten Staaten u. Erörterung, wo S-Düngung von Nutzen sein kann (atlant. u. Golfstaaten). Der meiste Boden-S findet sich in organ. Bindung, Böden mit hohem Gehalt an organ. Stoffen haben im allgemeinen auch hohen S-Gehalt, am größten in den Oberflächenschichten. Über Beziehungen von S zur B. von Chlorophyll lassen sich aus den Verss. bestimmte Schlüsse nicht ziehen. (Botan. gaz. 74. 32 bis 58. 1922; Ber. ges. Physiol. 16. 219. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

Max Rubner, *Notiz über die Zersetzung von Fetten im Boden*. 12 Jahre in Sandboden oder Gartenerde feucht aufbewahrte Fette zeigten weitgehende Veränderungen. Ein Teil verschwindet nach vorheriger Spaltung, ein Teil wird in Seifen umgewandelt. Im Laufe eines Jahres waren von Butterfett ca. 22,9% zers. worden, von Lebertran 9,9% u. von Ölsäure 9,7%. Nach 12 Jahren waren zers. u. verloren von Lebertran 70% u. von Butterfett 38,1%. Lufttrockenheit schließt, wie Beobachtungen nach 35-jähriger Beobachtungsdauer zeigten, die Zerstörung nicht aus. (Arch. f. Hyg. 91. 290. 1922.) BORINSKI.

F. Bibliographie.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Unter Mitarbeit von über 400 Fachmännern herausgegeben von E. Abderhalden. (In 13 Abteilungen.) Lieferung 87—90. Berlin-Wien 1922. gr. 8. Mit Figuren.

Lfg. 87 (Abt. IV, Teil 7): SABALITSCHKA, Nachweis und Bestimmung von Giften auf physikalischem Wege (optische und colorimetrische Methoden). — Nachweis und Bestimmung von Giften durch Elektrolyse. Gz. 6.

Lfg. 88 (Abt. IV, Teil 8): Nahrungs- und Genußmitteluntersuchungen. — BUTTENBERG, Eier u. Eikonserven. — Speisefette u. Speiseöle. — Fleisch und Fleischpräparate. — TILLMANS u. STROHECKER, Milch. — Käse. — GRIEBEL, Kaffee, Tee, Kakao (Schokolade) und ihre Ersatzstoffe: a) Mikroskopische Untersuchung. — SCHOWALTER, Kaffee, Tee, Kakao (Schokolade) und ihre Ersatzstoffe: b) Chemische Untersuchung. Gz. 14,40.

Lfg. 89 (Abt. V, Teil 1): FOLKMAR, Dauerinfusion oder die permanente parenterale Injektionsmethode. — SCHMIDT, Methodik der Parabiose. — VAN DEN VELDEN, Technik und Anwendungsweise der Überdruckoperationen. — UNGER, Über die Technik der Organtransplantation (ausschließlich Geschlechtsorgane). — DITTLEB, Zusammensetzung und Herstellung der wichtigsten-Nährlösungen für Versuche an lebenden Organen. Gz. 9.

Lfg. 90 (Abt. V, Teil 4): GERHARTZ, Die röntgenologische Beobachtung der Blutströmung. — MANGOLD, Methodik zur allgemeinen und zur vergleichenden Physiologie des Herzens. Gz. 11,7.

Hiller, H., *Laboratoriumsbuch für die Tonerde- und Aluminiumindustrie*. Halle 1922. gr. 8. 32 SS. mit Abbildungen. Gz. 2.

Kalender, Pharmazeutischer. Herausgegeben von E. URBAN. Jahrgang 52: 1923 (3 Teile). Berlin 1923. kl. 8. Mark 5600.