

Chemisches Zentralblatt.

1923 Band III.

Nr. 6.
(Wiss. Tell.)

8. August.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

James Walker, *Chemische Symbole und Formeln*. Eine histor. Übersicht bis zur heutigen Bedeutung der chem. Formeln insbesondere unter Berücksichtigung des neuerdings aus der Physik übernommenen Elektrons. (Nature 111. 883—886.)

BEHRLE.

Richard A. Sonder, *Zum Bau der Atomkerne*. Vf. versucht folgende Problemstellung zu lösen: Ist es möglich, mit gegebenen Strukturelementen ein Modell zu bauen, das alle Kerne bis U umfaßt u. zugleich Strukturgesetze aufweist, die durch Zahlen festgelegt sind. Eine Gesetzmäßigkeit, welche sich in der Verbreitung der verschiedenen Elemente bemerkbar macht, ist, daß Elemente mit gerader Atomnummer in der Regel häufiger sind als ihre Nachbarn mit ungerader Nummer. Damit stimmt überein, daß alle unbekannteren Elemente ungerade Atomnummern (43, 61, 75, 85, 87) tragen. Bei dem radioaktiven Zerfall liegt eine ähnliche Gesetzmäßigkeit vor, da die langlebigsten Isotopen ebenfalls gerade Ordnungszahlen besitzen. Zwischen den Atomnummern der häufigsten Elemente besteht, von 8 angefangen, immer eine konstante Differenz von 6. Da diese Zahlen raumsymmetrische Bedeutung haben (aus geraden Zahlen kann man außerdem ein höher raumsymmetrisches Prinzip zum Ausdruck bringen als aus ungeraden), mußten diese Gesetzmäßigkeiten in der Symmetrie des Kernaufbaus begründet sein. Es ergaben sich für ein Kernmodell daher folgende Anhaltspunkte: 1. Anzahl der Strukturelemente für verschiedene Bautypen. 2. Gewisse Zellenbeziehungen, welche eine strukturelle Auslegung erfahren müssen. Als Strukturelemente kommen in Betracht die im Atomkern vereinigten positiven Ladungen u. die Elektronen, welche diese Ladungen zusammenhalten. Da der Radius der positiven Einheitsladung 1835 mal kleiner ist als jener des Elektrons, kommen als konstruktives Raumelement des Kerns nur die Elektronenkugeln in Betracht. Es sind im Kern 2 Arten von Elektronen vorhanden, einwertige *Additionselektronen* eines zweiwertigen *Ladungselektronen*. Durch die Anzahl der letzteren wird die Ordnungszahl des Kerns bestimmt. Die Additionselektronen kompensieren dagegen nur eine gleiche Anzahl überschüssiger positiver Ladungen. Dies ist bei allen jenen, insbesondere bei den komplexen Elementen der Fall, wo das Atomgewicht größer als die doppelte Kernladungszahl ist. Für die Strukturbedingungen eines Kerns kann man dann folgende Gesichtspunkte aufstellen: 1. Die höchst symmetrische Lage der Elektronen u. positiven Ladungen. 2. Verteilung der positiven Ladungen an den Berührungstellen der Elektronenkugeln. 3. Möglichst weite Entfernung der positiven Ladungen voneinander, u. 4. Dichteste Packung des Kerns. Von besonderer Bedeutung für die Kernstabilität ist die Geradzahligkeit der Kernladungen. Ist diese Geradzahligkeit nicht vorhanden, dann wird versucht, durch Addition von Elektronen diese zu erreichen, d. h. es liegt das Bestreben nach einer höheren räumlichen Symmetrie vor. Im Folgenden gibt Vf. die Modelle der Elemente von 1 bis 92 an. Die daraus gefolgerten Eigenschaften stimmen auch mit den Ergebnissen ASTONS überein. Ausgehend von dem ersten hochsymmetrischen Modell des O-Kerns (8 Elektronen, 16 positive Ladungen), welcher einen Würfel mit besetzten Kanten bildet, gelangt man durch Anlegung von 6 Elektronen auf den Würfelflächen oder von 12 Elek-

tronen an den Würfelkanten oder durch Kombination beider Möglichkeiten zu neuen, höchstsymmetrischen Kernmodellen mit 14, 20 u. 26 Ladungen, entsprechend *Si*, *Ca*, *Fe*, welche markante Maxima in der Atomhäufigkeitskurve darstellen. Durch weitere Anlagerung der Elektronen an dieses Modell erhält man weitere höchstsymmetrische Anordnungen für 38, 56, 80, 92, entsprechend *Sr*, *Ba*, *Hg*, *N*. Legt man einen Würfel als Stammform zugrunde, so ergibt sich dieses Modell für *O*, *Fe* u. *W* mit 2, 3 u. 4 Kantenelektronen. Setzt man die Häufigkeitsvariationen der Elemente zu den Symmetrieerscheinungen im Kern in Beziehung, so ergibt sich keine konstante Parallelität zwischen Stabilität des Aufbaus u. Häufigkeit des Elements. Es ist z. B. das radioaktive (instabile) *U* häufiger als das stabile *Au*, *Ge*, *Cs*, *Zn*, *Tl*. Nach Betrachtung der radioaktiven u. kosm. Erscheinungen kommt *Vf.* zu dem Schluß, daß die heute vorhandenen Kerntypen nicht sämtliche stabilen Kernstrukturen darstellen. Es ist vielmehr die absol. Häufigkeit der verschiedenen Kerne eine Funktion der bei der Elementgenese wirkenden Halbwertszeiten. Letztere sind andererseits weitgehend von den Strukturen abhängig. (Ztschr. f. Kristallogr. 57. 611—41. Zürich-Neapel.)

BECKER.

J. F. Carrière, Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften von Seifenlösungen. Die Oberfläche neutraler Seifenlsg. besteht aus *Fettsäuremolekülen*, die nach den Theorien von HARKINS u. LANGMUIR gerichtet sind. Beweis: Die Beweglichkeit von Campherpulver auf Wasser kann man durch Zusatz von Na-Oleat, das infolge Hydrolyse freie Fettsäuren enthält, aufheben (Verringerung der Oberflächenspannung von 73 auf ca. 55 Dyn/qcm; sie tritt aber wieder ein bei Zusatz von NaOH, weil dadurch die Hydrolyse zurückgedrängt u. die freien Fettsäuren gebunden werden. Die allerdünnsten Seifenhäutchen werden durch zwei aus Fettsäuremolekülen bestehende Oberflächen begrenzt, zwischen denen stets noch Seifenlsg. vorhanden ist. Durch Lsg. von Fettsäuren in Eg. u. Verdünnung mit W. erhält man vor dem krit. Entmischungspunkt wss. Fettsäurelsgg. mit Schaumfähigkeit. Ebenso wird die Schaumkraft von Seifenlsgg. durch Zusatz von wenig Ölsäure stark erhöht, bis dieselbe bei Zusatz von mehr Ölsäure unter Schichtenbildung plötzlich aufhört. Eine neutrale Seifenlsg. ist also eine besondere Lsg. von höheren Fettsäuren in der Nähe des krit. Entmischungspunktes. Sie ist dadurch besonders gekennzeichnet, daß der Teil der nicht an der Oberfläche befindlichen Fettsäuremengen adsorbiert an neutrale *Seifenmicellen* als saure Seifenmicellen gewissermaßen als „Fettsäurenakkumulator“, der vorkommendenfalls ständig Fettsäuremengen an die Oberfläche senden kann, anwesend ist. Trennung des Systems erfolgt durch Zusatz von Fettsäuren oder von Elektrolyt (Aussalzung des Seifenleimes), was kolloidchem. näher erörtert wird.

Bei Berührung einer Seifenlsg. mit neutralem Öl besteht die Grenzfläche aus Fettsäuremolekülen mit Neigung sich im Öl zu lösen, aber stets wieder durch neue Mengen aus der Seifenlsg. ersetzt. Folge: Die Grenzflächenspannungen sind fast nie konstant, wie auch aus den Literaturangaben hervorgeht. Das gleiche gilt für *Grenzflächen zwischen W. u. Öl*, das freie Fettsäuren enthält; letzteres erniedrigt die Oberflächenspannung auf 43 Dyn/qcm, völlig neutrales Öl ($< 0,01\%$ Ölsäure) nicht stärker als auf 60 Dyn/qcm, woraus sich ein wesentlich verschiedenes Verh. ergibt. Eine Wasseroberfläche, mit Ölsäure gesätt., hat eine Spannung von 43 Dyn/qcm, während die Grenzfläche Ölsäure-W. eine Spannung von 10,5 Dyn/qcm hat, wobei also in letzterem Falle die Moleküle, für die eine ausschließlich monomolekulare Lage angenommen wird, viel dichter aufeinander gedrängt sind. Für *Triolein* sind die entsprechenden Werte 60 bzw. 26 Dyn/qcm. Die Oberflächenspannung entspricht dem Quadrate des mittleren Abstandes der nach HARKINS u. LANGMUIR gerichteten Moleküle, einerlei ob diese Gruppen untereinander zu Molekülen verbunden sind oder nicht. Dies gilt aber nur für gesätt. Oberflächen. Be-

rechnet man aus den *Anomalflächen* nach MISS POCKELS einerseits u. der genannten Hypothese andererseits die Oberfläche, die ein Molekül in der Grenzfläche mit W. u. in der gesätt. Wasseroberfläche einnimmt, das „molekulare Feld“, so erhält man für Ölsäure u. Öl nahe übereinstimmende Werte.

Bei Legg. anderer Stoffe mit Seifeneigenschaften, wie Na-Salze von *Gummigutti*, *Kolophonium*, *Saponin* gelten die gleichen Sätze. Ein gutes Beispiel der Seifeneigenschaften von wss. Fettsäurelegg. bildet die *Cetylsulfonsäure*, die sich beträchtlich in W. löst. (Chem. Weekblad 20. 206—9. Delft.) GROSZFELD.

A. Eucken, *Über die Theorie der Adsorptionsvorgänge. Entgegnung an Herrn Polanyi.* (Vgl. POLANYI, Ztschr. f. Elektrochem. 28. 110; C. 1922. I. 1158.) Vf. hebt hervor, daß die Eigenschaften einer Adsorptionsschicht, abgesehen von der Wärmebewegung, allein bedingt werden durch Kräfte zwischen dem Adsorbens u. den adsorbierten Moll., während es bei der Zustandsgleichung der Gase u. Fl. auf die gegenseitigen Kräfte gleichartiger Moll. ankommt. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 257—58. 1922. Breslau.) WOLF.

K. C. Viraraghava, *Eine Studie über rhythmische Reihen chemischer Umsetzungen.* Nach einer Übersicht der bisherigen Erklärungen für das Liesegangsche Phänomen bei der Einw. von Chromat auf AgNO_3 in einem Gel (Gelatine oder Agar-Agar) gibt Vf. an, daß bei ungefähr gleicher Konz. der Reagenzien der Nd. kontinuierlich zu sein schien, u. Mk. aber fein gebändert aussah. Bei vielen Verss. kamen die Ringe in Intervallen auf rhythm. Weise heraus, jedoch nach einiger Zeit wurden außerhalb ihres Bereichs aber in ihrer Nähe einige Banden in dünnen Häutchen kontinuierlich mit verschiedenen Farben niedergeschlagen. — Es wird darauf hingewiesen, daß, wie die Materie schon lange als diskontinuierlich betrachtet wird, so auch ihre Rkk. von ähnlicher Natur sein könnten. (Chem. News 126. 289—91.) BEHRLE.

A. Günther-Schulze, *Kathodenfall und Glimmstromstärke in Quecksilberdampf.* (Vgl. Ztschr. f. Physik 11. 74; C. 1923. I. 1104.) Es wird die Beziehung zwischen Kathodenfall u. Glimmstromstärke in Hg-Dampf an Eisenkathoden festgestellt u. untersucht, wie der Zusatz geringer Menge Fremdgase auf diese Beziehung wirkt. Letztere hängt beträchtlich von der Form u. Größe des benutzten Vakuumgefäßes ab. Der n. Kathodenfall an einer entgasten Eisenkathode, wurde im Mittel zu 533 Volt gemessen. Im Gebiet des anomalen Kathodenfalls steigt der Kathodenfall mit der Stromdichte in Hg-Dampf sehr viel schneller an als in H_2 u. Luft von gleichem Druck. Zusatz von Luft u. H_2 zum Hg-Dampf ändern sowohl den n. Kathodenfall als auch die Stromdichte des anomalen Kathodenfalls erst dann merklich, wenn ihr Partialdruck etwa ebenso groß geworden ist, wie der des Hg-Dampfes. (Ztschr. f. Physik 15. 244—53. Charlottenburg.) WOLF.

A. Günther-Schulze, *Der Lichtbogen in Gemischen von Quecksilberdampf und anderen Gasen.* (Vgl. vorst. Ref.) Durch Verss. in einer Glaskugel von 40 cm Durchmesser wird bestätigt, welche Erscheinungen auf Grund der vom Vf. angestellten Überlegungen zu erwarten sind, wenn der Hg-Lichtbogen in einem Gefäß von solcher Größe erzeugt wird, daß Wandladungen nicht mehr stören, u. wenn dem Lichtbogen in einem solchen Gefäße verschiedene Fremdgase zugesetzt werden. Bei diesem Lichtbogen sind 3 Formen zu unterscheiden: a) eine geschichtete Entladung von großem Querschnitt u. großem Spannungsverbrauch, b) eine ungeschichtete Entladung mittlerer Breite u. mittleren Spannungsverbrauchs, c) ein dünner, sehr heller Lichtschlauch von geringem Spannungsverbrauch. Die vorliegende Arbeit handelt von der Form b. In reinem Hg-Dampf ist der Lichtbogen bei geringem Druck vollkommen lichtlos, der Spannungsverlust (Spv.) in der gesamten 25 cm langen Gastrecke 3,4 Volt. Mit steigendem Druck steigt die Spannung.

Wenn sie 6 Volt überschreitet, beginnt der Lichtbogen von der Anode her leuchtend zu werden; bei 4 mm Druck u. 11 Volt Spv. ist das Leuchten bis zur Kathode vorgedrungen. Werden dem Lichtbogen Fremdgase zugesetzt, so steigt der Spv. um so mehr, a) je mehr das Wärmeleitvermögen des Fremdgases das des Hg-Dampfes übersteigt, b) je größer der Energieverlust der Elektronen beim Zusammenstoß mit den Moll. des Fremdgases ist. Z. B. ist der Lichtbogen in O_2 bei 60 Volt Spv. in der Gasstrecke noch vollständig lichtlos. Die Reihenfolge der Gase in bezug auf den Spv. ist folgende: Hg , A , CO_2 , NH_3 , N_2 , H_2 , O_2 , SO_2 . Die Spannungszunahme infolge des Zusatzes von Fremdgasen bewirkt eine Temperatursteigerung im Gefäß, diese wiederum eine Zunahme des Hg-Dampfdruckes. Bei einer bestimmten krit. Gasdichte u. Stromstärke treiben sich Spannung, Temp. u. Hg-Dampfdruck gegenseitig beschleunigt in die Höhe, so daß die Spannung „wegläuft“, bis der Lichtbogen entweder erlischt oder in die weißleuchtende Form e umschlägt. (Ztschr. f. Physik 15. 254—72. Charlottenburg.) WOLF.

A. Partzsch, *Über den Anodenfall und die Abhängigkeit des Gradienten von der Stromstärke*. Vf. berichtet über seine Verss., die zwar durch die Arbeit von GÜNTHER-SCHULZE (Ztschr. f. Physik 13. 378; C. 1923. I. 1302) vorweggenommen sind, dessen Messungen aber in verschiedenen Punkten ergänzen. Es wurde die Druckabhängigkeit des Anodenfalls im Hg-Dampf u. H_2 untersucht. Der Anodenfall steigt von etwa 0,4 mm Hg in beiden Gasen stetig an. Im Hg-Dampf nähert sich der Anodenfall bei wachsendem Druck u. Stromstärke einem Grenzwerte 3,72 Volt, der als Differenz der Ionisierungsspannung 10,39 u. der Anregungsspannung 6,67 Volt gedeutet wird. Der Anodenfall im H_2 beträgt 17,7 Volt u. ist um etwa 1,2 Volt größer als die Ionisierungsspannung. In N_2 ergibt sich ein Wert von 19 Volt, der um 2 Volt größer als die Ionisierungsspannung ist. Der Anodenfall in Ar u. Ne nähert sich mit wachsender Stromstärke der niedrigsten Anregungsspannung, während bei geringer Stromstärke der Anodenfall gleich der Ionisierungsspannung dieser Gase ist. In Ar kann der Anodenfall die niedrigste Anregungsspannung wesentlich unterschreiten. Die Stromabhängigkeit des Gradienten wird durch eine Formel dargestellt. (Ztschr. f. Physik 15. 287—306. Berlin-Karlsborst.) WOLF.

E. Röchardt, *Über den Neutralisierungsvorgang von Wasserstoffkernen in den Kanalstrahlen und die Reichweite der α -Strahlen*. Vf. stellt sich die Aufgabe diejenigen Bedingungen aufzufinden, die dafür maßgebend sind, ob das von dem Gasmol. abgespaltene Elektron sich dem Kern anlagert oder nicht. Die Zahl der Zusammenstöße von H -Kernen in den Kanalstrahlen mit den Moll. H_2 , N_2 u. O_2 , die zur Aufnahme eines Elektrons führen, läßt sich berechnen, wenn man annimmt, daß die Anlagerungsbedingungen lauten: $\frac{m v}{2} \leq \frac{e^2}{r}$, $r \geq r_1$ (m = Masse, e = Ladung des Elektrons; v = Geschwindigkeit der Strahlen; r_1 = Radius der ersten BOHRschen Bahn im H -Atom) Die gleichen Bedingungen führen zur Erklärung der Reichweite der α -Strahlen, wenn man berücksichtigt, daß die Kernladung E hier gleich $2e$ u. r_1 halb so groß ist wie beim H -Atom. (Ztschr. f. Physik 15. 164—71. München.) WOLF.

Elis Hjalmar, *Röntgenspektroskopische Messungen. Beitrag zur Kenntnis der Röntgenspektren*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 878; C. 1923. I. 277.) Jeder Röntgenlinie kommen zwei Energiebeträge zu, die zwei Energieniveaus des Atoms charakterisieren. Das überspringende Elektron stammt aus einem Anfangsniveau u. wird in einem Endniveau aufgenommen. Die Energiebetrags der Niveaus werden in v/R ausgedrückt (v = Frequenz der Strahlung, R = RYDBERGSche Konstante.) Je nachdem das Endniveau in die K-, L- oder M-Schale fällt, spricht man von einer K-, L- oder M-Strahlung. Vf. hat die M-Reihe näher untersucht. Neue

Linien sind gefunden u. in die allgemeine Röntgensystematik eingeordnet. Einige N , O u. P -Niveaus können aus ihnen berechnet werden, Die erhaltenen v/R -Werte derselben stimmen mit denen von COSTER-BOHR (vgl. Ztschr. f. Physik 12. 342; C. 1923. I. 1251) überein. Einige N -Linien sind gemessen u. bestätigen obige Ergebnisse. Die Abweichungen von der BRAGGSchen Beziehung sind an Präzisionsmessungen in hohen Ordnungen genau studiert. Nur die Reflexionstheorie von EWALD ist mit den Messungen verträglich. Wegen des Zahlenmaterials sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. Physik 15. 65—109. Lund.) WOLF.

P. Tartakowsky, *Über die Quantelung des asymmetrischen Oszillators und das elastische Spektrum*. Im Anschluß an DEBYE wird der a . Oszillator untersucht u. werden seine Energie u. Schwingungszahl als Funktionen der Quantenzahl angegeben. Jede Linie des elast. Spektrums erscheint verbreitert (Feinstruktur). Der Schwerpunkt einer solchen Gruppe wird von der entsprechenden ungestörten Linie verschoben. (Ztschr. f. Physik 15. 153—58. Kiew.) WOLF.

J. M. Eder, *Die Spektralanalyse der seltenen Erden*. Vf. gibt eine Zusammenfassung seiner bisherigen spektralanalyt. Unterss. (Ann. der Physik [4] 71. 12—18. Wien.) BEHRLE.

Ramavenkatasubba Venkateswaran, *Die molekulare Zerstreuung des Lichtes n -Pentan*. Für den Bruchteil α der einfallenden Lichtenergie, der in der Volumeneinheit eines Mediums an den Moll. zestreut wird, haben einerseits Lord RAYLEIGH (Proc. Royal Soc. London, Serie A 94. 453 [1918]), andererseits SMOLUCHOWSKI (Ann. der Physik 25. 905 [1908]) u. später EINSTEIN (Ann. der Physik 33. 1275 [1910]) Formeln entwickelt, von denen die letztere:

$$\alpha = 8\pi^3 \cdot R T \cdot \beta \cdot (n^2 - 1)^2 (n^2 + 2)^2 / 27 \cdot N_1 \cdot \lambda^4$$

lautet, wenn R die Gaskonstante, N_1 die Arogadrosche Zahl, λ die Wellenlänge des einfallendes Lichtes, β die isotherme Kompressibilität, n den Brechungsquotient, T die Temp. in absol. Zählung bezeichnet. Die Versuchsergebnisse, welche mit n -Pentan in der fl. sowie in der Gasphase u. als gesätt. Dampf erhalten u. auf die Lichtzerstreuung in fl. Ä. bezogen wurden, sind nur mit der Smoluchowski-Einsteinschen Formel im Einklang, während sie von den nach der Rayleighschen Formel sich berechnenden Werten erheblich abweichen. Diese kann daher ebenso wenig wie die Annahme, auf Grund deren sie entwickelt wurde, aufrecht erhalten werden. Das von den Gasen oder Dämpfen in einer rechtwinklig zum einfallenden Strahl liegenden Richtung zerstreute Licht ist unvollkommen polarisiert. Der Grad der unvollkommenen Polarisation wurde gemessen, wobei sich ergab, daß er mit steigender Temp. abnimmt u. besonders in der Nähe der krit. Temp. eine ausgesprochene Verminderung zeigt. Bei der fl. Phase ist der Grad der unvollkommenen Polarisation bei niedrigen Temp. sehr erheblich, bleibt bis zu mäßig hohen Temp. konstant u. sinkt dann plötzlich zu dem kleinen Wert, den die Dämpfe zeigen. Eine Theorie, die RAMAN zur Erklärung dieses verschiedenen Verh. der fl. u. der gasförmigen Phase hinsichtlich der seitlichen Zerstreuung des Lichtes aufgestellt hat, wird kurz erörtert. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2655—63. 1922. Rangoon [Birma], Univ.) BÖTTGER.

M. Hake, *Über den normalen und inversen photoelektrischen Effekt an submikroskopischen Teilchen*. Die Verss. wurden in Luft, N_2 , CO_2 , H_2 , O_2 , A , ausgeführt. Der Photoeffekt ist im Gegensatz zu den Beobachtungen an molarem Material nicht unipolar; die durch ultraviolettes Licht bestrahlten ungeladenen Teilchen werden sowohl positiv als negativ aufgeladen. Es gibt also außer dem n . Photoeffekt auch einen inversen. Von den untersuchten Substanzen (Al , S , Cu , Zn , Se , Sn , As , J , Te , Hg , Bi , Paraffin, Paraffinöl, Glycerin, Kolophonium, Terpentinöl, Terpentinruß, Zigarettenrauch, W .) zeigen die Dielektrika in allen Gasen nur inversen Photoeffekt. Die Metallteilchen weisen in verschiedenen Gasen

sowohl n. als inversen lichtelektr. Effekt auf. Die photoelektr. Empfindlichkeit einer Substanz hängt vom umgebenden Gase ab. Sehr kleine Probekörper (etwa der Größenordnung 10^{-6} cm) werden nicht aufgeladen. Positiv geladene Teilchen verschiedener Substanzen werden bei kürzerer Bestrahlung nicht umgeladen, negative Metallteilchen verlieren ihre Ladung, während die negativ geladenen Teilchen von Nicht- u. Halbleitern ihre Ladung nicht ändern. (Ztschr. f. Physik 15. 110—20. Wien.)

WOLF.

D. B. Keyes, *Eine neue Modifikation des Dühringschen Verhältnisses*. Das Dühringsche Verhältnis zwischen Temp. u. Dampfdruck wird auf Grund der Hildebrandschen Verss. wie folgt formuliert: $T'A - TA = \frac{T'A}{T'B} (T'B - T B)$, wobei

$T'A$ = Temp. der fraglichen Substanz, $T'B$ = Temp., bei welcher die Vergleichssubstanz die gleiche mol. Dampfkonzentration hat als die fragliche bei $T'A$, TA u. $T B$ eine andere Temp. bezeichnen, bei welcher beide Substanzen gleiche Dampfkonzentrationen haben. (Ind. and Engin. Chem. 15. 525—26. New York [N. Y.] U. S. Industr. Alkohol Co.)

GRIMME.

A. Valdiviúé, *Die Kupfersalze können gleichzeitig als Oxydasen u. Peroxydasen wirken*. Cu-Salze wirken auf Guajactinktur, Guajacol, Hydrochinon, Pyrogallol wie Oxydasen. Komplexe Cu-Salze wirken nicht auf Guajactinktur. Einige schwache Säuren u. ihre Salze (wie Hyposulfit, Rhodanid, Cyanid) aktivieren die Rk. Mit Hydrochinon entsteht je nach den Mengenverhältnissen *Chinhydran* oder charakterist. Blaufärbung. Die Oxydation des Pyrogallols äußert sich, wie bei Oxydasen, durch O Absorption u. CO_2 -Entw. Auch die Hämolymphe z. B. von Wasserspinnen u. Krabben wirkt auf Guajactinktur nicht nur durch ihre Oxydation, sondern auch durch das in ihr enthaltene Cu. Mit H_2O_2 u. den entsprechenden Resgentien wirken die Cu-Salze als Peroxydasen. Es bildet sich ein unbeständiges Peroxyd. Spuren von Cu-Salzen rufen energ. Oxydation bei 100000fach größeren Substanzmengen hervor. Luftzutritt ist notwendig. (C. r. soc. de biologie 88. 1091—92. Paris.)

WOLFF.

B. Anorganische Chemie.

Fr. A. Henglein, *Der thermische Zerfall des Chlors*. (Vgl. v. WARTENBERG u. HENGLEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1922. 1003; C. 1922. I. 1164.) Da für die Cl-Dissoziation bei Atmosphärendruck Temp. über 1400° erforderlich wären, was Schwierigkeiten in der Wahl des Gefäßmaterials bietet, wurde in Quarzgefäßen bei Temp. unter 1000° eine Messung der Änderung des Dissoziationsdruckes bei Drucken von 1×10^{-5} Atmosphären vorgenommen. Bei der für eine solche Unters. aggressiver Gase unter niederen Drucken u. hohen Temp. vom Vf. angegebenen Apparatur ist die nach manchen anderen Verss. erprobte Dichtung mit Quarz- u. Glasschliff u. Hg hervorzuheben u. die Anwendung des HABER KERSCHBAUMSchen Fadenmanometers zur Druckmessung.

Ein Probevers. mit einem undissoziierten Gas, Luft bei 700° , ergibt, daß die nach den gewöhnlichen Glasgleichungen berechneten Drucken um 80% höher sind als die gemessenen. Letztere stimmen überein mit der Formel $p_1 = \frac{p_0 (V + v) \sqrt{T_0}}{\sqrt{T} \cdot v + V \sqrt{T}}$

welche unter Zuhilfenahme der Beobachtung von KNUDSEN, daß im Reaktionsraum V ein anderer Druck herrscht als im Meßraum v , aufgestellt wurde. Durch Vorverss. mit Br, dessen Dissoziation bekannt ist, wird auch die für dissoziierte Gase sich ergebende Formel: $1 + x$ (Dissoziationsgrad) = $\sqrt{\frac{T_0}{T}} \cdot \frac{V}{p_0/p_1' (V - v) - v}$ bestätigt.

Reines Cl wird durch Erhitzen von AuCl_3 auf 200° erhalten, seine Dissoziation zwischen 700 u. 900° gemessen. In der oben zitierten vorläufigen Mitteilung wurde für die Dissoziationswärme des Cl ein Wert von 71200 cal angegeben, der sich aus der Isochore $T_{\text{abs.}} = 990-1150^\circ$ ergibt, wenn man durch die auf Koordinatenpapier eingetragenen Punkte für die Gleichgewichtskonstante $\log K$ u. T eine glatte Kurve legt. Bei Vergleich mit den entsprechenden J- u. Br-Kurven zeigte diese Kurve einen unmöglichen Verlauf, der durch die Messungenauigkeit bei höheren Temp. bedingt ist. Zeichnet man sie aber unter Aufstellung folgender Formel, die den von BODENSTEIN entwickelten analog ist,

$$\log Kp = -\frac{54000}{4,57 T} + 1,75 \log T - 4,09 \times 10^{-4} T + 4,726 \times 10^{-8} T^2 + 0,93,$$

den Kurven von Br u. J ungefähr parallel, so stimmen die hiernach berechneten Dissoziationsgrade genügend mit den beobachteten Werten überein. Für $T_{\text{abs.}} = 990^\circ$ ergibt sich nun die kleinere Dissoziationswärme von 57100 cal.

Entsprechend dem analogen Aufbau der Atome u. Moleküle lassen sich einfache zahlenmäßige Beziehungen der meisten Konstanten von Cl, Br, J aufstellen. Die Kurven der Dissoziationstemp. von Cl u. Br, verglichen mit der von J, sind fast parallel verlaufende Gerade. Nach einer Zahlentafel des Vfs. stehen At.-Radius, At.-Vol. beim Siedepunkt, Schmelzwärme, Dissoziationswärme in linearer Beziehung zueinander. Die Kurven sind gerade Linien. Auf Grund dessen läßt sich eine Formel für den $\log Kp$ der Halogene aufstellen, die außer dem At.-Radius nur allgemeine Konstanten enthält. Für Fluor ergibt sich daraus eine Dissoziationswärme von 64000 cal. Aus der Dissoziationswärme des Chlors wird dann unter Zuhilfenahme der Ionisierungsspannung der Halogenwasserstoffe die Elektronenaffinität zu 73000 cal berechnet. Auf drei verschiedenen Wegen ergibt sich endlich die chem. Konstante des einatom. Cl zu $0,68$; $0,93$ u. $1,5$; theoret. Wert nach STERN $0,72$. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **123**. 137-65. 1922. Danzig. Techn. Hochsch. ZICK.

Fr. Fichter und K. Humpert, Über Oxydationen mit Fluor I. Eine wss. Lsg. von KHSO_4 wurde mit F zu Kaliumpersulfat oxydiert, das sich in farblosen Kristallen ausscheidet. Die Lsg. entwickelt O_2 u. enthält freie HF. Vf. sehen die Wrkg. von F als Folge seines hohen Oxydationspotentials an. (Helv. chim. Acta **6**. 640-42. Basel, Anst. f. anorg. Chem.) JOSEPHY.

E. Back, Der Zeemaneffekt des Bogen- und Funkenspektrums von Mangan. I. (Vgl. Ann. der Physik [4] **70**. 333; C. 1923. III. 287.) Vf. setzt dem von CATALAN (Vgl. Philos. Trans. **223**. 127. [1922.] u. Annales soc. espnola Fis. Quim. **21**. 84; C. 1923. III. 8) aufgestellten Termsystem des Mn-Bogen- u. Funkenspektrums möglichst vollständig das zugeordnete System der magnet. Termaufspaltungen an die Seite. Vorliegende Arbeit beschränkt sich auf die Grundglieder der wichtigsten Liniengruppen des Mn - u. Mn^+ -Spektrums. Es sind teils Triplets, teils Gruppen größerer Linienzahl (Multipletts.) Bezüglich der umfangreichen Beobachtungsdaten und deren Deutung, sei auf das Original hingewiesen. Vf. gibt beim Bogenspektrum das Multiplett IV (8 Linien) an. Seine Nachweisung soll dartun, mit welcher Sicherheit u. Leichtigkeit der Zeemaneffekt an Hand des allgemeinen LANDÉschen Schemas (vgl. nachst. Ref.) der Termaufspaltungen in die spektraltheoret. Zusammenhänge unbekannter Spektren einzudringen erlaubt. — Die Frage, ob die Spektren von Mn u. Mn^+ mehr oder weniger gleichartig sind oder nicht, ist offenbar identisch damit, ob für Mn der SOMMERFELD-KOSSELSche Wechselsatz gilt oder durchbrochen ist. Der Zeemaneffekt liefert den eindeutigen u. sicheren Beweis, daß der Wechselsatz für Mn streng gültig ist; im Sinne der Intervallregel von LANDÉ fanden sich im Bogenspektrum des Mn nur geradzahlige Multiplizitäten, im Funkenspektrum treten nur ungeradzahlige Multiplizitäten, auf, deren Zeemantypen mit den von GIESELER (Ann. der Physik **69**. 147; C. 1923. I. 1069) im Bogenspektrum des

Cr gefundenen genau übereinstimmen. Diese Intervallreihen sind mithin ein Beweis der Gültigkeit des SOMMERFELD-KOSSELSCHEN Wechselsatzes, d. h. ein Ausdruck der grundsätzlichen Verschiedenheit des Mn- u. Mn⁺-Spektrums. (Ztschr. f. Physik 15. 206—43. Tübingen.) WOLF.

A. Landé, Termstruktur und Zemaneffekt der Multipletts. I. Empirische Gesetzmäßigkeiten. (Vgl. Physikal. Ztschr. 22. 417; C. 1922. III. 14.) Aus den Ergebnissen von GIESELER u. BACK (vgl. vorst. Ref.) abstrahiert Vf. folgende Gesetzmäßigkeiten. Es wird zunächst ein mit der Erfahrung übereinstimmendes Schema der komplexen Serienterme aufgestellt, bezeichnet durch Symbole u. geordnet zu Multiplettsystemen. Als Strukturregel der Multipletts wird der Inhalt der Gleichung $|K - R| + \frac{1}{2} \leq J \leq |K + R| - \frac{1}{2}$ mit den speziellen Zahlentripeln RKJ bezeichnet. Es gilt die Intervallregel: gerade Multipletts haben halbzahlige (ungeradzahlige), ungerade Multipletts haben ganzzahlige (geradzahlige) Intervallproportionen. Als Beispiele für die näherungsweise Gültigkeit der Intervallregel werden angegeben: Das Spektrum des Cr (GIESELER), das Bogenspektrum des Mn (CATALAN u. BACK), die Terme des einfach ionisierten Al (PASCHEN). II. Modellmäßige Betrachtungen. Das magnet. Moment eines umlaufenden Elektrons u. das resultierende magnet. Moment eines Elektronensystems hängt eng mit dem zugehörigen mechan. Drehimpulsmoment zusammen. Vf. bildet die Vorstellung, die Zahlen R, K, J seien die in Quanteneinheiten gemessenen mechan. Drehimpulsmomente des Systems der Rumpfelektronen (R), des Leuchtelektrons (K) u. der Resultante dieser beiden Impulsvektoren (J), wobei die betreffenden Impulsmomente nur als „scheinbare“ Drehimpulsmomente bezeichnet werden. Hierdurch wird zunächst die Struktur der Multipletts verständlich. In den hieran anschließenden Überlegungen scheint ein deutlicher Fingerzeig für die endgültige Lösung des Problems der anormalen Zeemanaufspaltung zu liegen. Vf. weist nach, daß keine weiteren Rumpfelektronen R' zulässig sind u. HEISENBERGS Theorie bereits in ihren Grundgedanken nicht aufrecht erhalten werden kann. — Eine geordnete u. widerspruchsfreie Erklärung der unter I. gefundenen Gesetzmäßigkeiten ist in diesem II. Teil nicht erreicht worden. (Ztschr. f. Physik 15. 189—205. Tübingen.) WOLF.

John Arnold Cranston und Robert Hutton, Die Adsorption von Radium B und Radium C durch Ferrihydroxyd. (Vgl. CRANSTON u. BURNETT, Journ. Chem. Soc. London 119. 2036; C. 1922. III. 236.) RaB u. RaC werden von Fe(OH)₃ in Mengen adsorbiert, die sich in regelmäßiger Weise mit dem Säuregehalt der kolloidalen Lsg. ändern, indes ist bei gegebenem Säuregehalt das Verhältnis RaB/RaC der adsorbierten Mengen dieser beiden Elemente kleiner als das Verhältnis ThB/ThC. Dies ändert sich auch nicht, wenn gleichzeitig alle vier Elemente anwesend sind. Die Versuchsergebnisse sprechen zugunsten der in der früheren Abhandlung (l. c.) entwickelten Theorie der kolloidalen Lsgg. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2843 bis 2849. 1922. Glasgow, Techn. Coll.) BÖTTGER.

A. S. Russell, Die Beziehung des Actiniums zum Uran. Wie PICCARD sieht auch Vf. als Muttersubstanz des Ac ein Isotop des U vom At.-Gew. 240 an, schreibt

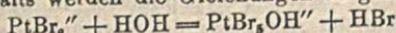
Name	Halbwertszeit	Ordnungszahl	Strahlung	At.-Gew.
Actino-Uran I	> 5 × 10 ⁹ Jahre	92	α	240
Uran Y ₁	25,5 Stdn.	90	β	236
Uran Y ₂	wahrscheinlich sehr kurz	91	β	236
Actino-Uran II	> 2 × 10 ⁸ Jahre	92	α	236
Muttersubstanz von Pa	> 20 Jahre	90	β	232
Protactinium	< 1,2 × 10 ⁴ Jahre	91	α	232
Actinium	20 Jahre	89	β	228
Radioactinium etc.	19,5 Tage	90	α	228

aber dem Ac das At.-Gew. 228 (statt 232) zu u. gibt das auf S. 428 befindliche Schema für seine Entstehung.

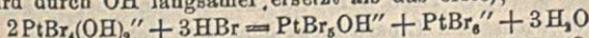
Die nähere Begründung dieses Schemas beruht vornehmlich auf Betrachtungen über Regelmäßigkeiten bei den radioaktiven Umwandlungen hinsichtlich der ausgesandten Strahlen u. der Halbwertszeit der Zerfallsprodd. (Nature 111. 703—4. Oxford Dr. LEES Lab.)

BÖTTGER.

Eben Henry Archibald und William A. Gale, *Die Hydrolyse der Platin-salze*. Teil II. *Kaliumplatinbromid*. (I. vgl. ARCHIBALD, Journ. Chem. Soc. London 117. 1104; C. 1921. I. 205.) Die Lsgg. von K_2PtBr_6 erfahren unter der Einw. des Lichtes eine rasche Hydrolyse, infolge deren der Säuregehalt zunächst schnell, dann langsamer bis zu einem Maximum ansteigt, um schließlich bis zu einem mit der Konz. der Lsg. wechselnden Gleichgewichtsgehalt abzunehmen. Für diese Zu- und Abnahme des Säuregehalts werden die Gleichungen aufgestellt:



(unter der Wrkg. des Lichtes); $PtBr_5OH'' + HOH = PtBr_4(OH)_2'' + HBr$ (das 2. Br-Atom wird durch OH langsamer ersetzt als das erste);



(Rückb. der ersten beiden Ionenarten durch die Einw. von $PtBr_4(OH)_2''$ auf HBr). Zusatz eines gel. Bromids bewirkt eine vollständige Umkehrung der Rk., d. h. eine schnelle Abnahme des Säuregehaltes. Auch diese Rk. wird durch das Licht beschleunigt. Im Dunkeln wird die Hydrolyse erst nach einigen Tagen bemerkbar, und der Endzustand wird erreicht, ohne daß die Kurve Zeit — Säuregehalt das Maximum zeigt. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2849—57. 1922. Vancouver [B. C.]

BÖTTGER.

D. Organische Chemie.

Nicolai Antonovich Pushin und Alexandra Alexandrovna Glagoleva, *Das Gleichgewicht in Systemen, welche aus Wasser und Alkoholen: Methylalkohol, Pinakon, Glycerin und Erythrit bestehen*. Das zu untersuchende Gemisch befand sich in einem Glasgefäß, welches von zwei oder drei Glasmänteln umgeben war, und wurde mittels fl. Luft gekühlt. *Methylalkohol* u. viele seiner Gemische mit W. krystallisieren nur dann, wenn sie in der Nähe ihres E. langsam abgekühlt u. beständig durchgerührt werden. E. von CH_3OH — 96°; die Abkühlungskurve ist diejenige eines reinen Stoffes. Lsgg. mit 10—60 Mol-% CH_3OH zeigen eine bestimmte Temp. der ersten u. ebenso eine bestimmte Temp. der eutekt. Krystallisation, bei Gemischen mit mehr als 60 Mol-% $CH_3(OH)$ fehlt der erste Punkt. Der eutekt. Punkt ist — 100,5° die Überkühlung ist bisweilen sehr beträchtlich. Das Eutektikum enthält 80 Mol-% $CH_3(OH)$. Das gesamte Gleichgewichtsdiagramm des Systems $CH_3(OH)$ -W. besteht aus zwei Ästen, die sich im eutekt. Punkt schneiden; ein Hydrat vom CH_3OH existiert somit nicht. Die Existenz derartiger Hydrate im fl. Zustand ist noch unwahrscheinlicher. — Der E. des sorgfältig gereinigten *Pinakons* liegt bei 41,1°. Das Gleichgewichtsdiagramm *Pinakon*-W. besteht aus 5 Ästen: 1. Reines *Pinakon* bis Gemisch mit 80 Mol-% *Pinakon*. Eutekt. Punkt 29,4°. Die Dauer der eutekt. Krystallisation macht das Bestehen fester Lsgg. von W. in *Pinakon* unwahrscheinlich. 2. Gemische mit 80 bis 50 Mol-% *Pinakon*. Krystallisation des Hydrats $C_8H_{12}(OH)_2, H_2O$ bei dem ersten Maximum der Kurve (41,25°). 3. Gemische mit 50 bis 38,5 Mol-% *Pinakon*. Dem letzteren Gemisch entspricht ein 2. eutekt. Punkt bei 40,4°. 4. Gemische mit 38,5 bis 14,3 Mol-% *Pinakon*. Die Kurve erreicht bei dem letzteren Gemisch bei 45,4° ein 2. Maximum, welches dem Hydrat $C_8H_{12}(OH)_2, 6H_2O$ entspricht. 5. Gemisch mit 14,3 Mol-% *Pinakon* bis zum reinen W. — E. des *Glycerins*, welches mit CaO behandelt u. im Vakuum dest. war, + 18°. Die farblosen Krystalle bilden sich leicht;

dagegen krystallisieren die Gemische mit W. schwierig, am schwierigsten in der Nähe des eutekt. Punktes ($-27,7^{\circ}$ bei etwa 20 Mol-% W.) Auch hier zeigt die Dauer der eutekt. Krystallisation, daß keine festen Lsgg. des W. existieren. Die kryoskop. Konstante des Glycerins (auf 1000 g bezogen) liegt zwischen 3,27 und 3,69. E. des *Erythrits* $116,6^{\circ}$. Das Diagramm des Systems Erythrit-W. besteht aus zwei Ästen, die sich im eutekt. Punkt ($-4,4^{\circ}$, bei etwa 3 Mol-% Erythrit) schneiden. Der Erythrit bildet mit W. weder Verbb. noch feste Lsgg. Im festen Zustand bilden Erythrit und Eis lediglich mechan. Gemische. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2813—22. 1922. Petersburg. Elektrotechn. Inst. BÖTTGER.

Emil Abderhalden und Alfred Alker, Versuche über die Spaltung von Polypeptidestern durch Lipase. Es wurde versucht, ob entsprechend der a. Spaltung des d,l-Leucinesters durch Pankreassaft (vgl. WARBURG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 187; C. 1905. I. 435) auch racem. Polypeptidester in opt.-akt. Anteile getrennt werden können. Die benutzten Äthylester des Glycylleucylglycins u. Leucylglycylleucylglycins wurden aber von der nach DIETZ. (vgl. ABDERHALDEN u. WEIL, Fermentforschung 4. 76; C. 1920. III. 643) aus Schweineleber hergestellten, gegenüber Olivenöl gut wirksamen Lipase nicht oder fast nicht verseift.

Versuchsteil. *Chloracetyl-d,l-leucylglycin*, $C_{10}H_{17}O_4N_2Cl = (CH_2)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, F. beginnend 127° , vollständig 137° (unkorr.), ll. in Ä., Essigester, Aceton, A. u. CH_4O , zll. in Chlf., wl. in Bzl., fast unl. in PAe. — *Glycyl-d,l-leucylglycin*, $C_{16}H_{23}O_4N_3$, Braunfärbung 216° , Zers. unter Gasentw. 227° , ll. in h., wl. in k. W., in Bzl. u. h. Essigester, unl. in A., CH_4O , PAe., Chlf. u. Aceton, gibt schwache Biuretrk. — α -d,l-Bromisocapronylglycyl-d,l-leucylglycin, $C_{16}H_{28}O_5N_3Br$, aus dem vorigen u. α -Bromisocapronylchlorid, kristallin., Zers. 195° (unkorr.), sll. in A., CH_4O , Aceton, zll. in k., leichter in w. Chlf. u. Essigester, zwl. in k. Ä., fast unl. in PAe. — *d,l-Leucylglycyl-d,l-leucylglycin*, $C_{18}H_{29}O_5N_4$, gelbbraun 223° , Zers. (Gasentw.) 235° , wl. in k., ll. in h. W., unl. in gebrauchlichen organ. Lösungsm.; Biuretrk. intensiv rötlich. — *Äthylester des vorigen*, F. 152° , l. in Aceton, besonders w.; Biuretrk. rosa. — *Äthylester des Glycylleucylglycins*, F. 51° , ll. in Aceton, zll. in PAe., wl. in Chlf. u. Essigester, fast unl. in Ä.; wss. Lsg. stark alkal., Biuretrk. deutlich, mit rosafarbenem Ton. (Fermentforschung 7. 77—84. Halle a. S., Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

A. Reyhler, Angaben über zwei „innere Salze“. — *Betain*. Vf. beschreibt die Darst. aus Chloressigsäureäthylester u. Trimethylamin. — *Taurin*. 3-std. Erhitzen auf dem Wasserbad von Bromäthylaminchlorhydrat (aus 15 g Bromäthylphthalimid u. 40 ccm HCl) mit konz. $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg. (aus 40 ccm 14,2%ig. NH_3 u. SO_2) liefert 11,16 g Taurin. — Ausgehend von dem charakterist. chem. Verh. des Betains u. Taurins als „innere Salze“ bespricht Vf. die Erscheinungen bei den Bestst. des Mol.-Gew. u. der Leitfähigkeit. — *Spezif. Leitfähigkeiten* bei 18° . 1. *Betain*. — 2. *Taurin*. — 3. *Betain u. Taurin* in äquimolaren Mengen:

Verdünnung	21	41	81	161
1	0,000013	0,000011	0,000009	0,000009
2	0,000012	0,000008	0,000003	0,000010
3	0,000019	0,000012	0,000011	0,000011.

(Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 247—50.)

NITSCHÉ.

Leslie Bains und Jocelyn Field Thorpe, Ringkettentautomerie. Teil V. Die Wirkung der gem. Dipropylgruppierung auf den Kohlenstofftetraederwinkel. (IV. vgl. SINGH u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 123. 113; C. 1923. I. 903.) Die Annahme, daß die Zunahme der Anzahl der C-Atome, die die gem.-Gruppierung bilden, die Stabilität des dreigliedrigen von den beiden andern Valenzen gebildeten Ringsystems erhöht, erwies sich auch als zutreffend bei der gem. Di-n-propylgruppierung. Die neuen Verbb. sind genau konstituiert wie bei der Methyläthylgruppierung

(IV. Mitt., l. c.) angegeben u. die römischen Hinweisziffern beziehen sich auf die im darüber gegebenen Ref. (l. c.) angeführten Formeln.

Versuche. β,β -Di-n-propylglutarsäure. 500 ccm in intensiver Kältemischung mit NH_3 gesätt. A. werden bei 0° zu 143 g Di-n-propylketon + 180 ccm Cyanaessigester gegeben. Nach längerem Stehen u. Verd. mit 2 l W. wurde durch 5malige Extraktion mit Ä. das unveränderte Keton entfernt, filtriert, mit HCl angesäuert, worauf das α,γ -Dicyan- β,β -di-n-propylglutarimid in kleinen Prismen (ca. 30 g) sich abschied, die nach 24 Stdn. abfiltriert wurden. Zur Hydrolyse wurde 4 Stdn. mit 800 ccm 60% ig. H_2SO_4 gekocht u. in W. gegossen. Ausbeute 93,5%. Weiße glänzende Flocken aus sd. W., ll. in h. Bzl., swl. in Ä. oder k. W. F. 114,5–115° (GUARESCHI, Gazz. chim. ital. 49. I. 124; C. 1919. III. 753 gibt 112–113°). Anhydrid, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Mit sd. Acetylchlorid (3 Stdn.). Kp., 173–174°, F. 24–25°. Sehr beständig, geht erst nach mehrstd. Kochen mit W. in die Säure über. Anilsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}$, aus 84% ig. A. prismat. Krystalle, F. 160–161°. — α,α' -Dibrom- β,β -di-n-propylglutarsäureäthylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Br}_2$. Die Säure wird mit PCl_5 in der Wärme behandelt u. dann Br (2,4 Mol) während 3 Stdn. zugegeben, worauf 15 Stdn. im Dampfbad belassen u. dann in k. absolut. A. gegossen wurde. Goldgelbes Öl, geht bei Dest. unter vermindertem Druck über in das Lacton des α -Brom- α' -oxy- β,β -di-n-propylglutarsäureäthylesters, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Br}$ (vgl. II.). Sehr viscoses Öl, Kp., 190–191°, wohl ein Gemisch der cis- u. trans-Form. — Aus den Sodawaschwässern des neutralen Esters konnte der saure Ester, $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{Br}$ (nicht unzers. destillierbar), erhalten werden. — α,α' -Dibrom-di-n-propylglutarsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Br}_2$ (vgl. I.). Aus dem rohen Bromierungsprod. (siehe oben) durch Eingießen in HCOOH statt in A. u. Erwärmen bis zum Aufhören des Schäumens (2 Stdn.). Reinigung durch mehrfache Krystallisation aus Bzl. u. Waschen mit einer Chlf.-PAe.-Mischung. Dichte Prismen, fast unl. in k. Bzl., Erweichen bei 145° , F. ca. 155° (Zers.). Erwärmen in Eg. (einige Min.) ergibt das Lacton der α -Brom- α' -oxy- β,β -di-n-propylglutarsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Br}$, Prismen aus Bzl. F. 135–136°.

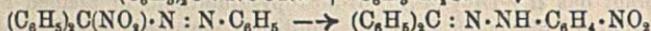
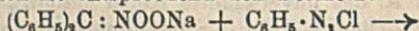
Hydrolyse des Bromlactonesters (vgl. II) unter verschiedenen Bedingungen (Stärke der Pottasche von 10–80%, Erhitzungsdauer 2–30 Min.) ergab in der Hauptsache die Ketosäure mit offener Kette (vgl. VI.) neben wenig der isomeren Oxyringsäure (vgl. V.) u. Spuren von Oxalsäure, wobei der Anteil der beiden letzteren mit steigender K_2CO_3 -Konz. langsam zunahm. α -Keto- β,β -di-n-propylglutarsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_6$ (vgl. VI.). Aus h. Bzl., worin sll., harte prismat. Krystalle, F. 104–104,5°. Wl. in PAe., ll. in Ä., Aceton, W. Semicarbazon, $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_3$, aus verd. A. F. 184° . — 3,3-Di-n-propylcyclopropan-1-ol-1,2-dicarbonensäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_6$ (vgl. V.). Darst. am besten aus der isomeren Ketosäure mit sd. 60% ig. Pottasche. Wl. in sd. W., unl. in k. W., Ä. u. h. Bzl., l. in Aceton. Platten aus W., F. 214° . Das NH_4 -Salz wird zers. durch sd. W. — Das Gleichgewicht der beiden Isomeren (vgl. V. u. VI.) wird durch $4\frac{1}{4}$ std. Kochen mit 60% ig. Pottasche von beiden Seiten erreicht u. enthält ca. 29% der Ketosäure. Die Rk. ist monomolekular, da die aus mehreren Vers. ermittelte Kurve: Zeit/log Konz. annähernd geradlinig verläuft. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1206–14. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.)

BEHRLE.

Nicolai Antonovich Pushin und Alexandra Fioletova, Das Gleichgewicht in dem System m. Dinitrobenzol-Urethan. Läßt man geschmolzene Gemische von m-Dinitrobenzol (F. 90°) mit Urethan (F. $48,5^\circ$) abkühlen, so sinkt der E. mit wachsendem Gehalt an Urethan bis $42,3^\circ$, dem eutekt. Punkt. Das Eutektikum enthält 91 Mol-% Urethan. In dem Gebiet von 91 bis 100 Mol-% Urethan ist kein Anzeichen einer eutekt. Krystallisation nachweisbar, ebensowenig werden in ihm feste Legg. von m-Dinitrobenzol in Urethan gebildet. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2822–23. 1922. Petersburg, Elektrotechn. Inst.)

BÖTTGER.

M. Busch und S. Schöffner, *Über Nitrosohydrazone (II)*. (I. vgl. BUSCH u. KUNDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 317; C. 1916. I. 609.) Das von BAMBERGER, SCHMIDT u. LEVINE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2055; C. 1900. II. 433) aus Benzoldiazotat u. Isonitromethannatrium, bezw. aus Diazoniumsalz u. Diphenylnitromethan vermeintlich gewonnene *Benzolazonitrodiphenylmethan* wird hierbei nicht gewonnen, sondern ist entsprechend den Formeln:



identisch mit dem von Vff. früher (l. c.) beschriebenen *Benzophenon-p-nitrophenylhydrazon*, wobei intermediär zwar Phenylazodiphenylnitromethan entsteht, sich aber entsprechend der Gleichung umlagert. — Vff. haben weiter einige Ketohydrazone nitrosiert, um zu prüfen, welchen Einfluß Kernsubstitution im Phenylhydrazinrest sowohl auf den Verlauf der Nitrosaminbildung, wie auf den der Oxydation u. Umlagerung ausübe u. festgestellt, daß die Nitrosierung glatt verläuft, daß aber bei bester p-Stellung u. vollends, wenn diese u. eine o-Stellung substituiert sind, die Umlagerung der Nitrosamine in die Nitrohydrazone erheblichem Widerstand begegnet.

Benzophenon-p-tolylhydrazon, $C_{20}H_{18}N_2$, aus p-Tolylhydrazin u. Benzophenon in A. + Eg. (Wasserbad); gelbliche Blättchen, aus A., F. 83°; ll. in Ä., Aceton, Bzl., schwerer, nur in der Wärme in A., Eg.; Tafeln, aus Eg. — *Nitrosamin*, $C_{20}H_{17}ON_2$, $= (C_6H_5)_2C : N \cdot N(NO) \cdot C_7H_7$, aus dem Hydrazon in Eg. mit $NaNO_2$ in konz. wss. Lsg. unter Kühlung; ll. in A., Ä., Bzl.; citronengelbe Nadeln aus Bzl.-PAe., bräunen sich gegen 98°, über 100° Entw. nitroser Gase, sind bei 108° zu einem roten Öl geschmolzen. Dies Verh. ist charakterist. für die Nitrosohydrazone; sie geben alle die Liebermannsche Rk. — Gibt in Ä. + etwas Eg. *Benzophenon-o-nitroso-p-tolylhydrazon*, $C_{20}H_{17}O_2N_2$, hellrote Blättchen, aus Aceton + A., F. 164°; zwl. in sd. A., ll. in h. Bzl., Aceton. Die Umwandlung des Nitrosamins in die Nitroverb. vollzieht sich merklich schwerer als bei der Phenylverb. — *Benzophenonaminotolylhydrazon*, $C_{20}H_{18}N_2$, aus der Nitroverb. durch Red. mit Zn-Staub-Eg. bei 5°; citronengelbe Drusen, aus Bzl.-PAe., F. 202°; ll. in Ä., Bzl., l. in A. — *Benzophenon-o-tolylhydrazon*, $C_{20}H_{18}N_2$, gelbliche, würfelförmliche Krystalle, aus A., F. 102°; ll. in Ä., Bzl., Aceton, l. in A., Eg. — Gibt bei der Nitrosierung ein nicht einheitliches Reaktionsprod.; das Nitrosamin ist schon in die Nitroverb. umgelagert: *Benzophenon-p-nitro-o-tolylhydrazon*, $C_{20}H_{17}O_2N_2$, strohgelbe, prismat. Säulen, aus Ä., F. 176°; ll. in w. Ä., Aceton, Bzl., zwl. in sd. A. — *Benzophenon-*asymm.*-m-xyllylhydrazon*, $C_{21}H_{20}N_2$, schwach gelbe Nadeln, aus A., F. 84°; sll. in Ä., Aceton, Bzl., ll. in sd. A., Eg. — *Nitrosamin*, $C_{21}H_{19}ON_2$, $= (C_6H_5)_2C : N \cdot N(NO) \cdot C_8H_8$, orangegelbe Prismen, aus Bzl.-PAe., F. 104°; ll. in Bzl., l. in A., wl. in Ä., PAe. Lagert sich unter Einw. von Essigsäure oder HCl schwerer um als die analogen Derivv. Gibt in Bzl. mit alkoh. HCl das *Nitrosamin des Benzophenon-nitroxylhydrazons*, $C_{21}H_{19}O_2N_4$, $= (C_6H_5)_2C : N \cdot N(NO) \cdot C_6H_4(CH_2)_2 \cdot 2 \cdot 4(NO_2)_2$, blutrote Nadeln, aus A.-Ä., F. 119–120° (Aufschäumen); geben die Liebermannsche Rk., ll. außer in PAe. Vermutlich kommt seine B. dadurch zustande, daß HNO_2 , die einer partiellen Spaltung des Nitrosohydrazons entstammt, hier kernnitrierend gewirkt hat; es kann auch primär die Umlagerung des Nitrosamins u. dann Nitrosierung erfolgt sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1612–16. Erlangen, Inst. f. angew. Ch. d. Univ.)

BUSCH.

Julius v. Braun und Paul Engelbertz, *Gemischte organische Sulfide und Bromcyan*. Da das Verh. gegen $BrCN$ die für die Valenzlehre wichtige Frage nach der Haftfestigkeit von Resten verschiedener Größe u. Struktur beantworten kann, haben Vff. als drittes Element neben dem N u. As (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1438; C. 1900. II. 44 ff. u. STEINKOPF, DONAT u. JAEGER, Ber. Dtsch.

Chem. Ges. 55. 2597; C. 1922. III. 1375) noch den S in den Kreis ihrer Unters. gezogen. Verss. an den 5 Sulfiden $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$; $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$; $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ ergaben bei den drei ersten, daß wie in der N-Reihe die Haftfestigkeit eines gesätt. Restes am S eine direkte Funktion seiner Größe ist; der Benzylrest wird auch vom S genau wie vom N lockerer gebunden als der kleinste gesätt. Rest. Während der Allyl- u. Benzylrest vom N gleichzeitig abgelöst werden, jedoch so, daß der Allylrest die Hauptmenge ausmacht (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1279; C. 1902. I. 1093), kehrt sich beim S das Verhältnis um, u. der Benzylkomplex wird in viel größerem Betrage als der Allylrest herausgespalten.

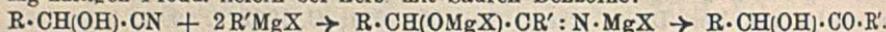
n-Butylthiourethan, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NS}_2 = \text{NH}_2 \cdot (\text{S}) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$, aus mit A. überschichtetem dithiocarbaminsaurem Ammonium mit der äquivalenten Menge *n*-Butylbromid; Krystalle, F. 46–47°; ll. in allen organ. Lösungsm. Gibt mit verd. KOH (etwas über 2 Mol.) auf dem Wasserbade *n*-Butylmercaptan, Kp. 99–100°. — *n*-Propyl-*n*-butylsulfid, $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{S}$, aus 1 Mol. Butylmercaptan, 1 Mol. Propylbromid u. 1 Mol. Natriumäthylat durch Kochen in alkoh. Lsg.; Kp. 153–155°, riecht penetrant. Gibt mit BrCN bei 60–70° im Rohr *n*-Propylbromid u. Butylrhodanid. — Äthylpropylsulfid gibt analog Äthylbromid u. *n*-Propylrhodanid; Methyläthylsulfid gibt Methylbromid, wobei allerdings die völlige Abwesenheit von Äthylbromid nicht bewiesen werden konnte, u. Äthylrhodanid. — Methylbenzylsulfid, Kp.₁₂ 91–92°, gibt mit BrCN Methylrhodanid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$, Kp. 130–132°, mit Ä.-Dampf etwas flüchtig, u. Benzylbromid, das mittels Trimethylamin als Benzyltrimethylammoniumbromid, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NBr}$, isoliert wurde. — Allylbenzylsulfid, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S}$, aus Benzylsulfhydrat, Allylbromid u. Na-Äthylat in alkoh. Lsg.; Kp.₁₂ 121–122°. Gibt mit BrCN $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SCN}$ (wenig) u. $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SCN}$ (viel); isoliert wurde das Benzylbromid als Benzyltrimethylammoniumbromid, das mit einer C-ärmeren Verb. vermischt war, Benzylrhodanid u. Allylsenföhl, durch Umlagerung aus Allylrhodanid entstanden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1573–77. Frankfurt a/M., Chem. Inst. d. Univ.)
BUSCH.

N. Zelinsky, Über das Verhalten des 1,1-Dimethylcyclohexans bei der Dehydrogenisationskatalyse. (Verss. mit Fr. Delzowa.) 1,1-Dimethyl-3,5-dibromcyclohexan, Kp.₁₆ 128–130,5°, gibt bei der Red. mit Zn-Pd 1,1-Dimethylcyclohexan, Kp. 118,5 bis 120°, D_{20}^{20} 0,7820, $n_D^{20} = 1,4342$. Wird bei der Dehydrogenisation über sehr akt. platinisiertem Asbest bei 300° nicht verändert, da es 2 CH_3 -Gruppen an demselben C-Atom enthält u. nicht zu den hexahydroaromat. KW-stoffen zu rechnen ist. Die Dehydrogenisationskatalyse hat sonach einen ausgesprochen selektiven Charakter. — Hexahydro-*o*-xylol, Kp. 127,5–128° (korr.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1716–18. Moskau, Lab. f. organ. Ch. d. Univ.)
BUSCH.

Julius v. Braun und Georg Lemke, Zur Reindarstellung des *d*- und *l*-Limonens. Vff. haben aus den Tetrabromiden in der 5-fachen Menge Ä. mit 3 At. Mg u. wenig J bei Eiskühlung, zuletzt bei Siedetemp., die beiden opt. Isomeren des Limonens dargestellt (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 610. 55. 3541; C. 1921. I. 899. 1922. III. 412). — Techn. *l*-Limonen (SCHIMMEL & Co.), D_{16}^{16} 0,8484; spezif. Drehung $-92^\circ 40'$; *l*-Limonentetrabromid daraus, F. 104°, mit der gleichen Menge *d*-Tetrabromid vermischt: F. 124° des racem. Dipententetrabromids, $[\alpha]_D^{20} = -74^\circ 36'$ (2,235 g in 10 ccm Chlf.). — *d*- u. *l*-Limonen aus Tetrabromid zeigten beide nach Dest. über Na Kp. 176–176,4°. — *d*-Limonen, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, D_{16}^{16} 0,8411, $[\alpha]_D^{20} = +126^\circ 8,4'$ ($+55^\circ 3'$ im 5 cm-Rohr ohne Lösungsm.); $[\alpha]_D^{20} = +117^\circ 27'$ (in Chlf., $l = 10$ cm, $c = 0,09551$). — *l*-Limonen, D_{16}^{16} 0,8422; $[\alpha]_D^{20} = -122^\circ 6'$ ($-51^\circ 25'$ im 5 cm-Rohr ohne Lösungsm.). — Anschließend tritt beim Vorhandensein der *l*-Konfiguration die Racemisierung oder eine geringfügige strukturelle Änderung des Moleküls etwas

leichter als beim Vorhandensein der d-Konfiguration ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1562—63. Frankfurt a/M., Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

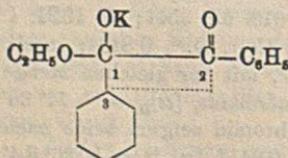
Yasuhiko Asahina und Masanobu Terasaka, *Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Cyanhydrine*. I. Eine neue Bildungsweise der substituierten Benzoinen. Aromat. Organomagnesiumverbb. verbinden sich ziemlich glatt mit arom. Aldehydcyanhydrinen (in Ä. oder Bzl. gel., Lsg. mit Na_2SO_4 getrocknet), die Mg-haltigen Prodd. liefern bei Zers. mit Säuren Benzoinen:



Außer Benzoin selbst wurden auf diesem Wege hergestellt: *Isobenzofuroin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_8$ (Formel nebstehend), farblose Prismen, F. 119°, isomer dem Benzofuroin von FISCHER (LIEBIGS ANN. 211. 288), gibt dasselbe Benzofuril. — *p*-Methoxybenzoin, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_8 = \text{CH}_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, Prismen aus A., F. 89°. — *p*-Oxybenzoin, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_8$, Blättchen, F. 148°, in A. durch FeCl_3 olivgrün. — *o*-Methoxybenzoin, Prismen aus Bzl., F. 58°; gibt mit Fehlingscher Lsg. *o*-Methoxybenzil, schwach gelbliche Prismen, F. 71,5°, dieses bei Erwärmen mit Alkali *o*-Methoxybenzilsäure, mit $2\text{H}_2\text{O}$ Nadeln, F. 100—101°, durch konz. H_2SO_4 dunkelrot gefärbt. — *o,p'*-Dimethoxybenzoin, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$, breite Prismen, F. 92—93°; daraus mit Fehlingscher Lsg. *o,p'*-Dimethoxybenzil, feine, farblose Prismen, F. 104 bis 105°, durch Alkali in *o,p'*-Dimethoxybenzilsäure, F. 162°, übergehend. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1923. Nr. 494. 19—21. Tokyo, Pharm. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

A. Schönberg und K. T. Keller, *Benzilsäureumlagerung in der Kälte und unter Luftabschluß*. Über die Ursache der Radikalwanderung bei der Benzilsäureumlagerung. (VII. Mitteilung über *o*-Chinone und 1,2-Diketone). (VI. vgl. SCHÖNBERG u. MALCHOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3746; C. 1923. I. 341). Bei der Darst. von Benzilsäure aus Benzil mit alkoh. KOH oder mit Kaliumalkoholat kann man die B. von Benzoessäure vollkommen vermeiden, wenn man die Umlagerung unter Luftabschluß u. in der Kälte vornimmt. Diese Methode hat sich auch für die Darst. substituierter Benzilsäuren bewährt. — 2,2'-Dimethoxybenzilsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$, aus 2,2'-Dimethoxybenzil (10 g) in Ä. mit K-Äthylat (4,4 g K in 90%ig. Ä.), Nadeln, aus Bzl. + Lg., F. 160°; ll. in Bzl., CS_2 , A., Chlf., wl. in Lg., h. W., l. in konz. H_2SO_4 mit olivgrüner Farbe. — 4,4'-Diäthoxybenzilsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_8$, aus 4,4'-Diäthoxybenzil ebenso; Nadeln, aus Toluol + Lg., F. 99°; l. in konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe. — Die früher (vgl. VORLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2465; C. 1911. II. 1525) ohne Luftabschluß hergestellte 4,4'-Diäthoxybenzilsäure ist vielleicht *p*-Äthoxybenzoessäure, verunreinigt mit geringen Mengen 4,4'-Diäthoxybenzilsäure gewesen. — 3,3'-Dimethoxybenzilsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_8$, aus 3,3'-Dimethoxybenzil; Nadeln, F. 105°; H_2SO_4 -Rk.: blaßgrün, beim Erwärmen tief laubgrün; l. in A., Bzl., CS_2 , wl. in Lg., h. W.

Der Vers., daß 1 Mol. Benzil durch 1 Mol. Kaliumalkoholat 85% der Theorie an Benzilsäure lieferte, scheint zu beweisen, daß das Zwischenprod. der Benzilsäureumlagerung nicht das Benzildialkoholat, sondern das Benzilmonoalkoholat (s. nebstehend), bezw. mit KOH das K-Salz des Benzilmonohydrates ist. — Die Ursache der Radikalwanderung erblicken Vff. in der Tatsache, daß das Benzilmonoalkoholat u. das K-Salz des Benzilmonohydrats dadurch charakterisiert sind, daß sie je ein valenz übersättigtes C-Atom 1 u. ein valenzuntersättigtes C-Atom 2 besitzen. Von letzterem u. dem C-Atom 3 müssen daher starke Partialvalenzen ausgehen, die sich gegenseitig absättigen. Im Benzilmonoalkoholat u. dem K-Salz des Benzilmonohydrats herrschen also abnorme



Spannungsverhältnisse, die zur Stabilisierung unter Radikalwanderung drängen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1638—42. Berlin, Techn. Hochsch.) BUSCH.

N. Zelinsky, *Naphthene in ihrem Verhalten gegen die Dehydrogenisationskatalyse. Beitrag zur Aufklärung der Natur des Erdöls* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3678; C. 1913. I. 410.) Es wird die Anwendung der Dehydrogenisationsmethode zur Unters. von KW-stoffen des kaukas. Erdöls mitgeteilt. — Mehrere Jahre aufbewahrtes *Octanaphthen* zeigte nach der Dest. über Na Kp.₇₅₀ 118—119°, $n_D^{20} = 1,4161$, $D^{20} 0,7546$ u. war frei von aromat. KW-stoffen. Erleidet über Pt-Schwarz bei 300—310° nur eine schwache Dehydrogenisation. Dem Originalpräparat sind mindestens 15—20% Octan-KW-stoffe beigemengt. — Ein älteres Präparat des *Isooctanaphthens* zeigte bei der Dest. über Na Kp. 123—125° (korr.), $n_D^{22} = 1,4218$ u. bei der Dehydrogenisation nur sehr geringe H-Entbindung; danach $D^{20} 0,7693$, $n_D^{20} = 1,4231$. Die Übereinstimmung der Konstanten mit denen des früher aus Heptanaphthencarbonsäure dargestellten Isooctanaphthens gibt eine gewisse Begründung für die Annahme eines genet. Zusammenhanges des Isooctanaphthens mit der Heptanaphthencarbonsäure. — Das nahezu passive Verh. beider Octanaphthene zur Dehydrogenisationskatalyse berechtigt weiter zu der Annahme, daß sie in bezug auf das in ihnen enthaltene Ringsystem ident. sind oder einander sehr nahe stehen. — *Nonanaphthen*, aus Bzn., Kp. 136—137,5° (korr.), $n_D^{21} = 1,4222$; $D^{20} 0,7652$. Erleidet über Pd-Schwarz bei 300—310° eine schwache Dehydrogenisation. Zeigt danach nach Behandlung mit 10%ig. rauchender H_2SO_4 , die anscheinend mit den Naphthenen langsam in Rk. tritt, während 7%ig. rauchende H_2SO_4 nicht einwirkt, $n_D^{20} = 1,4206$ u. $D^{20} 0,7607$. Aus der Analyse ist zu ersehen, daß Nonanaphthen, nach der Entfernung einer geringen Menge anderer in ihm enthaltener cycl. Formen mittels rauchender H_2SO_4 , ein Gemisch darstellt, in dem KW-stoffe mit offener Kette nicht weniger als 50% ausmachen.

1,4-Dimethyl-2-äthylcyclopentan geht mit rauchender 10%ig. H_2SO_4 zum Teil in Lsg. unter Dunkelfärbung, aber fast ohne Selbsterwärmung u. ohne Entw. von SO_2 , während die hexahydroaromat. KW-stoffe durch H_2SO_4 oxydiert werden. Synthet. *Cyclopentan* verhält sich gegen rauchende Säure obiger Konz. passiv, es geht unter Rot-Gelb-Färbung ein wenig in Lsg., aber ohne Selbsterwärmung u. ohne Gasausscheidung. — Vf. glaubt, dieses Verh. als Merkmal zur Unterscheidung der *Cyclopentane* von den *Cyclohexan-KW-stoffen* anwenden zu können. — Natürliches Nonanaphthen enthält demnach nur in ganz unbedeutender Menge hexahydroaromat. KW-stoffe, ist also ein anderes Ringsystem (*Cyclopentan?*), u. ein Gemisch aus einem cycl. KW-stoff C_9H_{18} mit Isomeren des Nonans. — Die Anwendung der Dehydrogenisationsmethode bei der Unters. der natürlichen KW-stoffe führt zu der Auffassung, daß nicht nur die aus Naphthensäuren künstlich dargestellten Naphthene, sondern auch die natürlichen Naphthene des Erdöls hauptsächlich aus cycl., nicht hexahydroaromat. KW-stoffen bestehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1718—23. Moskau, Lab. f. organ. Ch. d. Univ.) BUSCH.

N. Zelinsky, *Über Dekahydronaphthalin und sein Verhalten gegenüber der Dehydrogenisationskatalyse*. Während Vf. mit dem bei 300° reduzierten Ni nur 4H-Atome an Naphthalin anlagern konnte, erhielt er aus *Naphthalin* unter Verwendung von Pt- oder Pd-Schwarz bei 120°, desgl. aus *Tetrahydronaphthalin* im H_2 -Strom über akt. platinieren Asbest bei 150—160° *Dekahydronaphthalin*; Kp. 189 bis 190° (korr.); $D^{17} 0,8804$; $n_D^{17} = 1,4719$. Bei der Dehydrogenisation bei 300° über Pd-Schwarz werden alle 10 H_2 -Atome auf einmal abgespalten unter B. von Naphthalin; Zwischenprodd., besonders Tetrahydronaphthalin, entstehen nicht. — Dies bekräftigt die feststehenden Ansicht über die chem. Gleichwertigkeit der beiden Kerne des Naphthalins. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1723—24. Moskau, Lab. f. organ. Ch. d. Univ.) BUSCH.

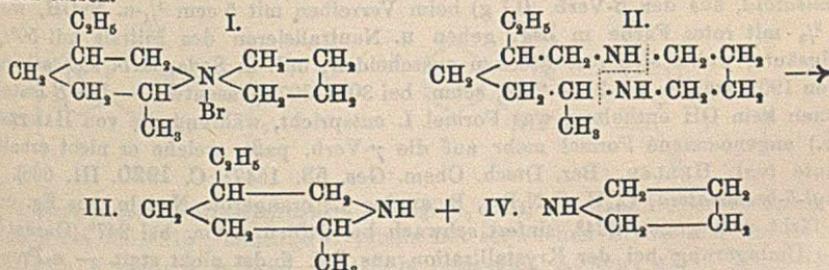
H. Fischer und K. Schneller, *Über einige Pyrrolderivate*. (Vgl. FISCHER u. ZERWECK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 519; C. 1923. I. 840.) Im Verfolg einer früheren Arbeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2390; C. 1922. III. 1344) wurde 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-chloracetylpyrrol gewonnen, in dem das Cl gegen NH_2 u. $\text{N}(\text{OH})_2$ austauschbar ist, ferner 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-dichloracetylpyrrol, in dem das Cl sehr fest haftet. Beim Vers., aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol mit COCl_2 ein Dipyrrolketon zu gewinnen, entstand infolge einseitiger Rk. nur die entsprechende Pyrrol-5-carbonsäure. — 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-5-essigsäureäthylester gab mit $\text{N}_2\text{H}_4\text{O}$ weder Hydrazon noch Ketazin, sondern 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-pyrazolon-3 (vgl. ODDO, Gazz. chim. ital. 50. II. 258; C. 1921. I. 573). — 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol gab mit Cyanessigsäuremethylester den 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-5-essigsäuremethylester, mit Cyanessigsäure aber statt der entsprechenden Säure das substituierte 5-Acetylpyrrol; die gleiche Unbeständigkeit der Carboxylgruppe zeigte sich in der Maleinsäurereihe, indem beim Vers. zur Darst. von β, β' -Methylessigsäuremaleinsäureanhydrid durch Umsetzen von Acetessigester mit Chloressigsäure, Anlagern von HCN u. Verseifen statt dessen Dimethylmaleinsäureanhydrid entstand. — Bei Vers., die CO-Gruppe in den Pyrrolketonen zu reduzieren, gab 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-benzoylpyrrol das Bis-[2,4-dimethyl-3-carbäthoxy]-pyrrolphenylmethan (vgl. FEIST, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1653; C. 1902. I. 1357; der F. wurde nur zu 182° gefunden), vermutlich infolge Spaltung des zunächst entstehenden sekund. Alkohols in Benzaldehyd (Geruch deutlich) u. entsprechendes Pyrrol, das dann weiter mit jenem oder diesem reagiert.

Tetrazotiertes Benzidin wurde mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy- u. -acetylpyrrol gekuppelt, um zu prüfen, ob in die entstehenden Farbstoffe Fe komplex eingeführt werden könne. Die Vers. verliefen negativ, was aber bei der außerordentlich geringen Löslichkeit der Farbstoffe keine Schlüsse erlaubt. — Kondensation des Dimethylcarbäthoxy-pyrrols mit Tetramethyldiaminobenzhydrol lieferte 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-tetramethyl-p-diaminodiphenylmethan als farblose Verb. mit typ. Erscheinungen von Halochromie; diese fanden sich auch, obwohl weniger ausgeprägt, bei dem Kondensationsprod. desselben Pyrrols mit Benzhydrol (vgl. FISCHER u. KAAH, Ztschr. f. physiol. Ch. 120. 268; C. 1922. III. 914) sowie bei denen dieses Hydrols mit dem entsprechenden Dimethylacetylpyrrol u. mit 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol.

Versuchssteil. 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-chloracetylpyrrol, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NCl}$, durch Behandlung des aus dem Dimethylacetylpyrrol u. Chloracetonitril in Ä. bei Einleiten von HCl -Gas entstandenen Imins mit W., seidglänzende Blättchen (aus A.), F. 173° , ll. in Eg., Chlf., Aceton, Pyridin, l. in w. A. u. Bzl., unl. in Ä. u. W., reizt die Nasenschleimhaut. — 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-aminoacetylpyrrol, gelbe Kristalle, bei Erhitzen zers., wl. in A., Eg. u. Pyridin, unl. in W. u. Ä., l. in konz. H_2SO_4 veilchenblau, in Wärme stahlblau. — 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-dimethylaminoacetylpyrrol, filzige Nadeln, F. 104° , ll. in allen gebräuchlichen Lösungsm., an Luft bald unter B. eines rotbraunen Öles zers. Sulfat, lange Nadeln, F. 56° , beständig. — 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-dichloracetylpyrrol, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NCl}_2$, analog der 1. Verb. aus dem Dimethylcarbäthoxy-pyrrol u. Dichloracetonitril, filzige Nadeln, F. 171° , Löslichkeit wie bei jener, Lsgg. meist gelb, mit konz. H_2SO_4 goldgelb. — Säurechlorid der 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-5-carbonsäure, aus dem Pyrrol u. COCl_2 in Toluol bei starker Kühlung (sonst entsteht direkt die Säure), dann bei $50-60^\circ$, Blättchen, F. 192° , an Luft rasch unter Rotfärbung zers. — 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-pyrazolon, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$, sehr feine, seidglänzende Nadeln, F. 268° , swl. in A., Aceton, Chlf., l. in w. Eg. u. Pyridin, unl. in W., Ä., Bzl., CS_2 . — 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-5-essigsäuremethylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, seidglänzende Nadeln, F. 124° , ll. in Chlf., Aceton, Pyridin, in Wärme l. in Eg., A., Bzl., unl. in

W. u. Ä. — 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-acetylpyrrol, $C_{11}H_{15}O_2N$, Nadeln (aus A.), F. 139°. — Benzindinfarbstoff aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol, $C_{30}H_{32}O_4N_6$, orangerot mit grünlichem Oberflächenschimmer, an feuchter Luft leicht grünlich-schwarz bis schwarz, aus Chlf. krystallisierbar, F. 239°, unl. in A., PAe., fast unl. in Eg., swl. in Ä., Essigester, Aceton, Bzl., wl. in Chlf., unl. in verd. Säuren u. Alkalien, l. in w. konz. HNO_3 , in konz. H_2SO_4 mit intensiv violetter Farbe. — Benzindinfarbstoff aus 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol, $C_{28}H_{28}O_2N_6$, hellorange, F. 298°, Eigenschaften u. Löslichkeit wie beim vorigen, bei höherer Temp. u. an feuchter Luft Zers. unter Grünfärbung. — 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-tetramethyl-p-diaminodiphenylmethan, $C_{28}H_{32}O_2N_6$, feine Blättchen (aus A.), F. 176°, bei längerem Stehen an Luft blau, ll. in Chlf., Eg., Aceton, Bzl., Pyridin, wl. in A. u. Ä., unl. in PAe., unl. in Alkalien; Lsg. in Eg. k. rosa (starke Absorption in Rot u. an Grenze Grün-Blau), w. intensiv blau. Mit konz. HCl gelb, bei Verd. blau. — 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrolidiphenylmethan (hergestellt von Weiß), $C_{22}H_{22}O_2N$, F. 142°. Mit konz. H_2SO_4 sofort intensive Gelbfärbung, bei Zusatz von W. weißer Nd. — 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrolidiphenylmethan (Weiß), $C_{21}H_{21}ON$, F. 165°, mit konz. H_2SO_4 wie vorige Verb. (Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 240—53. München, Organ.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SPIEGEL.

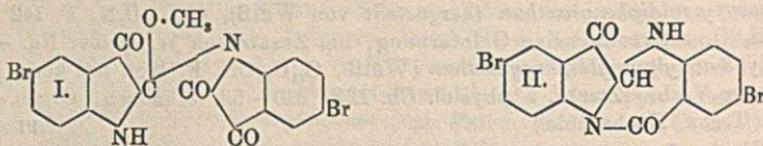
Julius v. Braun, Georg Lemke und Annemarie Nelken, *Cyclische Bisimine und ihr Zerfall*. (II. Mitteilung.) (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2059; C. 1922. III. 722.) Vff. verwerten die therm. Spaltung cycl. Bisimine, um das schwer faßbare Pyrrolidin etwas leichter zugänglich zu machen, indem sie vom Kopellidin, 2-Methyl-5-äthylpiperidin ausgehend, mit Tetramethylenbromid zu I. u. über II. zu IV. kommen. — An Stelle der bisher üblichen Bezeichnungen *Kopellidin* u. *Isokopellidin* bezeichnen sie die beiden (cis-, trans-)Modifikationen als A- u. B-Kopellidin, das Basengemisch als Kopellidin, u. zwar das Kopellidin (Chlorhydrat wl. in Aceton) als A-, das Isokopellidin (ll. u. schwer kryst. Chlorhydrat) als B-Kopellidin. — Die A- u. B-Bisimine II. werden sich zweifellos in zwei akt. Modifikationen spalten lassen.



A-Kopellidylpyrrolidiniumbromid, $C_{12}H_{24}NBr$ (I), aus 2 Mol. A-Kopellidin mit 1 Mol. Dibrombutan in der dreifachen Menge A. (Wasserbad); sl. in A., aus A.-Ä., F. 195°, hygroskop.; Chlorid, $C_{12}H_{24}NCl$, B. mit AgCl, noch hygroskopischer; Pt-Salz, $C_{24}H_{48}N_2Cl_6Pt$, Krystalle, aus W., F. 242° (Zers.). — B-Kopellidylpyrrolidiniumbromid, $C_{12}H_{24}NBr$ (I), B. ebenso aus B-Kopellidin; aus Ä.-A., langsam erstarrendes Öl, F. 176—177°; ist viel hygroskop. als die A-Verb.; Pt-Salz des Chlorids, $C_{24}H_{48}N_2Cl_6Pt$, Zers. sich bei 234°. — Kopellidylpyrrolidiniumbromid (I), aus A + B, ist noch hygroskop. als B, F. unscharf 130—160°. — A- u. B-Kopellidylpyrrolidiniumbromid geben mit 3 Gewichtsteilen 25%ig. wss. NH_3 bei 180° (24 Stdn.) A- u. B-Kopellidin (III.), Pyrrolidin (IV.), C_4H_9N , Kp. 86—88° u. A- u. B-Methyläthylbispentamethylenimin (II). — Die Ausbeute an Pyrrolidin ist am besten beim Arbeiten mit A-Bromid. — A-Methyläthylbispentamethylenimin, $C_{12}H_{28}N_2$ (II), Kp. 132—136°, riecht schwach, unl. in W.; Pikrolonat, $C_{22}H_{42}O_{10}N_{10}$, F. 174—175°.

Gibt mit Alkali u. CH_3J ein quartäres Jodid, dieses das Chlorid; $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$, gelbes Krystallpulver, F. 254°; $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Au}_2$, F. 223—225°. — *B-Methyläthylbispentamethylenimin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (II.), Aussehen, Geruch u. Kp. wie die A-Verb.; Pikrolonat, $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_{10}\text{N}_{10}$, F. 144°. $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$, F. 252°. $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Au}_2$, F. 216 bis 218°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1564—69. Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

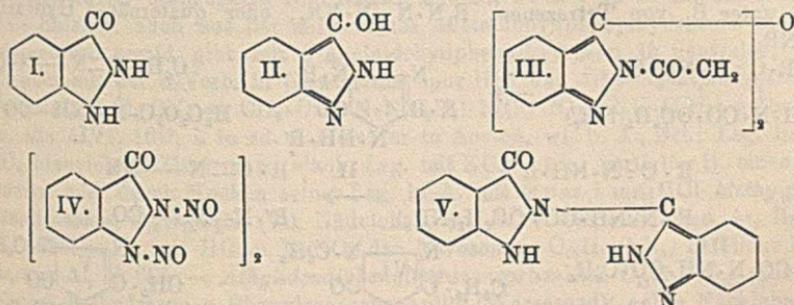
Gustav Heller und Hellmuth Lauth, *Über die Natur der Isoide* (II.) (I. vgl. HELLER u. BENADE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1006; C. 1922. I. 1295.) Vf. weist die Bemerkung von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3180; C. 1922. III. 841), daß seine Mol.-Gew.-Best. unrichtig gewesen seien, zurück u. geht ausführlich auf die Polemik von HANTZSCH ein. — Vf. haben die Vers. auf die Derivv. des 5-Bromisatins ausgedehnt. Die Verb. entsprechen in ihren Eigenschaften den nicht bromierten.



β-Methyl-5-bromisatoid (*5-Bromisatoid-0-methyläther*), $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$, (I.), aus 5-Bromisatin in absol. A. mit Na beim Schütteln, Eintragen in eine wss. Lsg. der berechneten Menge AgNO_3 , mehrtägiges Stehen in Ä. mit CH_3J u. Aussetzen dem Lichte, in Essigsäureanhydrid; orangerote Nadeln, aus Eg., beginnt, sich bei 225° dunkel zu färben, sintert bei 240°, schm. gegen 262° unter stürmischer Gasentw., die bei langsamem Erhitzen zuweilen ausbleibt; II. in b. A., Aceton, Essigester, wl. in Bzl., Chlf., unl. in Lg.; wl. in HCl, in konz. H_2SO_4 dunkelrot, auf Zusatz von thiophenhaltigem Bzl. braunstichig rot; nach Lösen in h. Bzl. (l. orangerot) scheint Umlagerung in die α -Form stattzufinden: Täfelchen u. Nadeln, beginnt sich gegen 238° dunkel zu färben, schm. bei 259—260° (Gasentw.). — *γ-Methylbromisatoid*, aus der β -Verb. (0,1 g) beim Verreiben mit 5 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH, wobei ca. $\frac{1}{3}$ mit roter Farbe in Lsg. gehen u. Neutralisieren des Filtrats mit 50%ig. Essigsäure, wobei sich rote Flocken ausscheiden; unl. in Soda, färbt sich schwach gegen 190°, stärker bei 240—250°, schm. bei 306—307° (Gasentw.). — Die β -Isoide können kein OH enthalten, was Formel I. entspricht, während die von HANTZSCH (l. c.) angenommene Formel mehr auf die γ -Verb. paßt, welche er nicht erhalten konnte (vgl. HELLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1547; C. 1920. III. 666). — *Äthyl-5-bromisatoid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_2$, B. analog I.; orangerote Nadeln, aus Eg. oder A., färbt sich gegen 224°, sintert schwach bei 240° u. schm. bei 247° (Gasentw.). Eine Umlagerung bei der Krystallisation aus Bzl. findet nicht statt. — *n-Propyl-5-bromisatoid*, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_2$, beginnt sich gegen 227° zu zers., ist bei 232° unter mäßiger Gasentw. u. Färbung geschm.; rotorangene Nadeln, aus 14 Tln. Eg.; im allgemeinen leichter l., mäßig wl. in h. Lg. — *Anhydro-5-bromindozyll- α -4'-bromanthranilid*, $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ (II.), aus Methylbromisatoid in Eg. mit 48%ig. HBr (Wasserbad); verwachsene Körner, aus Amylalkohol, F. 309—310° (Gasentw.); im allgemeinen swl., unl. in Alkali, swl. in konz. HCl, l. in konz. H_2SO_4 tiefrot; wird auch aus der Äthylverb. erhalten. Gibt mit 15 Tln. Eg. u. der berechneten Menge Chromsäurelsg. *Anhydro-5-bromisatin- α -4'-bromanthranilid*, $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$; gelbe Nadeln, aus Eg., F. 318°; wl. in A., Aceton, ll. in Essigester; gibt wie das Anhydroisatinanthranilid (vgl. FRIEDLÄNDER, ROSCHDESTWENSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1846; C. 1915. II. 1301) in methylalkoh. KOH beim gelinden Erwärmen Blaufärbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1591—94. Leipzig, Univ.) BUSCH.

Gustav Heller und Willi Köhler, *Über neue Isomeriefälle, II. Struktur-*

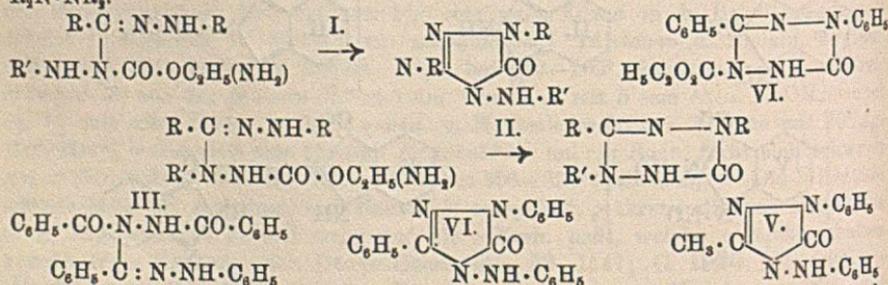
assoziation. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2757; C. 1917. I. 210). Der von THODE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 69. 92; C. 1904. I. 729) als Benzoisopyrazolon = 3-Keto-1,3-dihydroindazol (I.) aufgefaßten Verb., deren Formel E. FISCHER auch dem o-Hydrazinbenzoesäureanhydrid gegeben hatte, geben Vf. Formel II. — Seine Neigung zu Kondensationen zeigte sich durch die B. einer Verb. mit PCl_5 , der wahrscheinlich Formel IV. zukommt, indem sich primär das Chlorid bildet, das dann mit einem zweiten Mol. reagiert. — In den beiden Formeln I. u. II. drückt sich eine vollständige Analogie mit den früher (l. c.) besprochenen Isomeriepaaren Oxychinaldin-Ketohydrochinaldin u. Isatin-Isatol aus. Wie Isatol, sind auch Oxyindazol u. γ -Oxychinaldin trimolekular assoziiert. In Campher nach RAST wurden hierfür scharfe Zahlen erhalten, für γ -Oxychinaldin auch in sd. Aceton. Während Isatol auch in Phenol trimolekular ist, zeigt das Oxyindazol vorwiegend bimolare Assoziation, was auch als beginnende Solvatbildung aufgefaßt werden kann, während γ -Oxychinaldin darin monomolekular ist. — Durch diese Neigung zum dreifachen Zusammenschluß der p-Lactime ist jedenfalls die Tatsache zu erklären, daß hier die beiden tautomeren Formen nebeneinander bestehen, während im allgemeinen nur entweder Lactam oder Lactim beständig ist. Anscheinend liegt also für diese Fälle eine neue Art von Assoziation vor, durch welche eine an u. für sich tautomere Form als selbständige Verb. infolge des Zusammenschlusses festgehalten wird. Diese Erscheinung kann als *Strukturassoziatio*n bezeichnet werden. Gewisse Lösungsm. vermögen in einzelnen Fällen die polymere Form ohne Umlagerung unter B. von Solvaten aufzulösen, ebenso existieren Derivv. mit einfachem Mol.-Gew., die ihrerseits wieder assoziiert sein können. — Man hat die Wahl, die Substanzen mono- oder trimolekular anzusehen.



3-Oxyindazol (Benzoisopyrazolon, $\text{C}_7\text{H}_5\text{ON}_2$, (II), aus o-Aminobenzhydrazid mit Chinolin bei 200—210°; blättrige Krystalle mit schwachen Braunstich, aus A. oder Essigsäure, F. 206°; ll. in verd. NaOH, h. Essigester, Aceton, wl. in W., Bzl., Ä., gibt in A. mit FeCl_3 schmutzig blaue Färbung. — 2-Acetyl-3-oxyindazol, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$, aus Eg., F. 188° (Aufschäumen); l. in verd. NaOH, h. Eg., wl. in A., Bzl., W., Aceton, Essigester, konz. HCl, kaum l. in Ä., Chlf. — Bis-N-acetyldiazyl-3-äther, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ (III), aus Acetyloxyindazol mit Eg. bei Siedetemp.; ll. in h. A., Essigester, Bzl., wl. in Lg., aus A., F. 190°; ll. in konz. HCl, unl. in Alkali. — Monoacetyldiazyläther, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$, aus III. mit starker HCl (Wasserbad) oder aus Acetyloxyindazol; rhomb. Tafeln, aus Essigester, F. 206°; ll. in Alkali, Säure, h. A., mäßig l. in Bzl., wl. in W., Lg.; gibt mit Nitrit in salzsaurer Lsg. einen Nd. — Bisbenzoisopyrazolyll, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}_4$ (V), aus II. mit POCl_3 u. PCl_5 (Siedetemp.); Blättchen, aus Bzl., F. 228°; unl. in NaOH, ll. in h. Essigester, A., wl. in Lg.; die Lsgg. zeigen bläulich-rote Fluorescenz. Gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid eine Substanz, Nadeln, aus A., F. 250°. — 1,2-Dinitroso-3-ketodihydroindazol, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$ (IV), aus II. in verd. HCl + NaNO_2 (10°); wl. in A., Bzl.,

Aceton, unl. in Säure, Alkali, schwach gelbe Rhomboeder, aus Eg., F. 249° (Zers.). Ist bimolekular, gibt keine LIEBERMANNsche Rk., läßt sich mit Zn u. HCl nur schwer reduzieren. Gibt beim Erhitzen mit konz. HCl in geringer Menge eine Cl-haltige Substanz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1595—1600. Leipzig, Univ.) BUSCH.

M. Busch, Helmut Müller und Eugen Schwarz, Über Tetrazone aus Hydrazonen und Azoverbindungen. (Vgl. BUSCH u. KUNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2347; C. 1916. II. 1138.) Vff. zeigen, daß die B. von Tetrazanen (i. c.) aus Benzaldehydphenylhydrazonen u. Benzolazobenzoyl eine, Acylazoverbb. allgemein zukommende, Rk. ist. Während sie einerseits einen Beweis für ihre Ansicht, daß der Imid-H des Hydrazons die Rk. vermittelt, in der Tatsache sehen, daß Hydrazone aus sek. Hydrazinen, $R \cdot CH : N \cdot NR_2$, nicht addieren, finden sie andererseits keine Erklärung dafür, daß auch Ketonhydrazone, $R_2C : N \cdot NH \cdot R$, sich meist unzugänglich erweisen, obwohl in ihnen die gleichen Verhältnisse, bzgl. der Imidgruppe obzuwalten scheinen (vgl. DIELS, LIEBIGS Ann. 429. 1; C. 1923. I. 230). — Die einer monoacylierten Azoverb. entstammenden Tetrazane geben in alkalkoh. Lsg. eine dunkelrote Lsg., also Formacylverb., wobei jedoch ein Teil auch dem nachstehenden Prozeß anheimfällt. Die gelben alkoh. Lsgg. der diacylierten Tetrazane werden durch Lauge entfärbt, u. geben Hydrazinohydrazone, die ihrerseits eine innere Kondensation erfahren. Bei monoacyliertem Azokörper erfolgt die Umlegung des Tetrazans zum Hydrazinohydrazon derart, daß der das Acyl tragende N sich nach I. an den Carbonyl-C des Hydrazons legt unter B. von einem Triazol; trägt die Azogruppe beiderseits Acyl, ist also in den Formeln R' durch Acyl vertreten, so erscheint System II. bevorzugt, wobei ein Tetrazin entsteht. — Der Azodicarbonsäureester erweist sich asymm. sek. Hydrazinen gegenüber als Dehydrierungsmittel unter B. von Tetrazanen, $R_2N : N : N \cdot NR_2$, oder quaternären Hydrazinen, $R_2N \cdot NR_2$.



Benzolazobenzoyl wird von Aceton-, Acetophenon- u. Benzophenonphenylhydrazon weder in Lsg. noch beim Zusammenschmelzen addiert; in Lsg. setzt langsam eine Red. der Azoverb. zu *Benzoylphenylhydrazin* ein. — *1-Benzal 2-phenyl-3,4-dibenzoyltetrazan*, $C_{27}H_{21}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot COC_6H_5$, aus Azodibenzoyl u. Benzaldehydphenylhydrazon in Ä. neben *Dibenzoylhydrazin*. Gelbe Nadeln, aus Ä., F. 139°; ll. in Bzl., l. in A., Chlf., wl. in Ä., kaum l. in Pae. — Wird durch naszierenden H in Benzaldehydphenylhydrazon u. Dibenzoylhydrazin zerlegt. Wird durch Erhitzen über den F. oder in A. mit HCl oder in essigsaurer Lsg. oder beim Sieden in Bzl. umgelagert zum *Dibenzoylhydrazinobenzalphenylhydrazon*, $C_{27}H_{21}O_3N_4$ (III.); Nadeln, aus konz. alkoh. Lsg., F. 192°; ll. in A., Bzl., Aceton, l. in Ä., Chlf. — III. gibt beim Kochen in A. + verd. H_2SO_4 *Tribenzoylhydrazin* u. Phenylhydrazin, wird aber durch NH_3 u. Pyridin nicht verändert. — Azodibenzoyl gibt mit Benzaldehyd-p-bromphenylhydrazon sofort das *Dibenzoylhydrazinobenzaldehydbromphenylhydrazon*, $C_{27}H_{21}O_3N_4Br$; F. 200°; ll. in A., Bzl., wl. in Ä. — Die hydrolyt. Spaltung mit verd. H_2SO_4 führt zu *Tribenzoylhydrazin* u. p-Bromphenylhydrazin. — *Äthylidenphenyldibenzoyltetrazan*, β -Form, $C_{22}H_{16}O_3N_4$, aus β -Acetalde-

hydphenylhydrazon u. Azodibenzoyl; gelbe Nadeln, aus A., F. 158°; ll. in sd. A., l. in Bzl., wl. in Ä. — α -Form, $C_{12}H_{20}O_2N_4$, aus α -Acetaldehydphenylhydrazon; gelbe Nadeln, aus A., F. 144–145°. Löslichkeit ähnlich der der β -Form. — Mit NH_3 lagert sich die β -Form in A. leicht in das Isomere um, während durch HCl beide Formen in das *Dibenzoylhydrazinoacetaldehydphenylhydrazon*, $C_{22}H_{20}O_2N_4$, übergeführt werden; Nadelchen, aus verd. A., F. 178–179°; ll. in w. A., w. Bzl., l. in Ä., Lg. — Acetophenon- u. Benzophenonphenylhydrazon geben mit Azodibenzoyl lediglich Dibenzoylhydrazin.

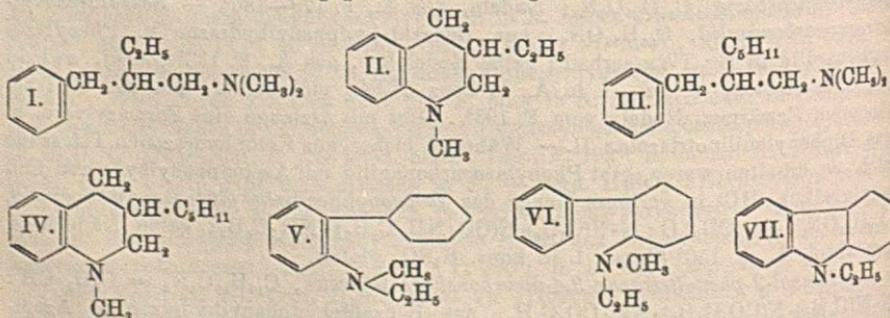
1 *Benzal-2,4-diphenyltetrazan-3-carbonsäureäthylester*, $C_{21}H_{22}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Benzaldehydphenylhydrazon u. Phenylazocarbon-säureester in Eg.; gelbe Nadeln, aus A., F. 124–125° (Zers.); ll. in A., l. in Eg., Bzl., wl. in Ä. — Gibt mit Eg.-Zn-Staub Phenylhydrazin-carbonsäureäthylester u. Benzaldehydphenylhydrazon. Ist beständig gegen HCl. Gibt in A. mit KOH *Diphenylanilinotriazol*, $C_{10}H_{15}ON_4$ (IV.); Nadeln, aus A., F. 175°; l. in Ä., sd. A., ll. in Bzl. — *Äthylidendiphenyltetrazan-carbonsäureäthylester*, $C_{17}H_{20}O_2N_4$, aus Acetaldehydphenylhydrazon u. Phenylazocarbon-säureester in Ggw. von H-Ion (in A. + HCl); gelbe Nadeln, F. 105–106°; ll. in A., l. in Ä., Bzl., Eg., wl. in Lg., kaum l. in PAe. Die aus der α - u. β -Form des Hydrazons gewonnenen Prodd. erwiesen sich als identisch, da bei Ggw. von HCl nur die β -Form existiert. — Beständig gegen Mineralsäure; gibt in A. (schwach erwärmt) mit wenig KOH dunkelrote Färbung unter B. eines Formazylderiv.; Farbe in konz. H_2SO_4 grünblau. — Mit Ketonhydrazonen keine Rk. des Phenylazocarbon-säureesters. — Phenylazocetaldehydoxim reagiert nur mit β -Acetaldehydphenylhydrazon in Ä. + Eg. unter B. von *Äthylidendiphenyltetrazan-acetaldoxim*, $C_{15}H_{19}ON_5 = CH_3 \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5) \cdot N(C[CH_3] : NOH) \cdot NH \cdot C_6H_5$; orangegelbe Nadelchen, aus A., F. 83°; ll. in A., Ä., Bzl., l. in Lg. — Entsteht auch aus der α -Form des Acetaldehydphenylhydrazons in Eg. — Phenylazocarbonamid gibt mit β -Acetaldehydphenylhydrazon in neutraler, alkoh. Lsg., oder mit der α -Verb. in Ggw. einer Spur HCl das *Äthylidendiphenyltetrazan-carbonamid*, $C_{15}H_{17}ON_5 = CH_3 \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$; gelbe Blättchen, aus A., F. 164°, l. in sd. A., leichter in Aceton, wl. in Ä., Bzl.; Lsg. in konz. H_2SO_4 blauviolett. Gibt in w. alkoh. Lsg. mit KOH unter partieller B. eines Formazylderiv. oder durch Kochen seiner Lsg. in A. mit etwas konz. HCl *Methylphenylanilinotriazol*, $C_{15}H_{15}O_2N_5$ (V.), Nadelchen, aus A., F. 148°; ll. in sd. A., Bzl., zll. in Ä. Gibt in A. mit HCl u. $NaNO_2$ das *Nitrosamin*, $C_{15}H_{15}O_2N_5$, gelbliche Nadelchen, aus A., F. 68°. — *Äthylidendiphenyltetrazan-carbanilid*, $C_{21}H_{21}ON_5$, aus Acetaldehydphenylhydrazon u. Phenylazocarbonanilid (Wasserbad); gelbe Nadelchen, aus A., F. 158°, ll. in sd. A., Bzl., l. in Ä.; in konz. H_2SO_4 blauviolett. — Die alkoh. Lsg. färbt sich + Ätzlauge (w.) dunkelrot; gegen HCl relativ beständig; gibt beim Kochen der salzsauren alkoh. Lsg. nach der Umlagerung in das entsprechende Hydrazinhydrazon durch Spaltung von letzterem Phenylhydrazin u. *2-Acetyl-1,4-diphenylsemicarbazid*, $C_{15}H_{15}O_2N_5$; Nadeln, aus A., F. 179–180°. — *Benzaldiphenyltetrazan-carbonanilid*, $C_{26}H_{23}ON_5$, aus Benzaldehydphenylhydrazon u. Phenylazocarbonanilid in Eg. (Wasserbad); gelbe Nadelchen, aus A., F. 133° (Zers.), zwl. in A., ll. in Aceton, w. Bzl., l. in Ä., in konz. H_2SO_4 violettblau. Gibt mit HCl bei längerem Erwärmen Nadeln vom F. 193°. Gibt mit Ätzlauge eine Formazyilverb. u. das Diphenylanilinotriazol II. — Während bisher aus Ketonhydrazonen Tetrazane nicht zu erhalten waren, gibt Phenylazocarbonanilid mit Acetonphenylhydrazon und wenig alkoh. HCl in geringer Menge das *Isopropylidendiphenyltetrazan-carbonanilid*, $C_{23}H_{23}ON_5 = (CH_3)_2C : N \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$; gelbe Nadelchen, aus absol. A., F. 150° (Zers.); l. in konz. H_2SO_4 violett.

1 *Benzal-2-phenyltetrazan-3,4-dicarbon-säureäthylester*, $C_{19}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, aus Benzaldehydphenylhydrazon u. Azodi-

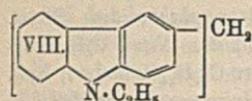
carbonsäureester (Wasserbad); hellcitronengelbe Nadelchen, aus A., F. 106°; ll. in w. A., w. Bzl., l. in Ä., Eg., wl. in PAe. L. in konz. H₂SO₄ zunächst grün, dann gelb-braunviolett. Gibt in Ä. mit alkoh. HCl oder mit Ätzlauge in A. *Diphenylketotetrahydrotetrazincarbonsäureäthylester*, C₁₇H₁₆O₃N₄ (VI.), Nadeln, aus Bzl.-PAe., F. 149—150°; l. in Ä., sd. A., ll. in Bzl., wl. in PAe.; langsam l. in wss. Lauge, in sehr fein verteiltem Zustand auch in wss. NH₃. Bildet kein Nitrosamin; wird auffallend schwer verseift. Gibt mit konz. H₂SO₄ beim Erwärmen unter CO₂-Entw. eine Sulfosäure. — *1-m-Nitrobenzal-2-phenyltetrazan-3,4-dicarbon säureäthylester*, C₁₉H₂₁O₆N₃, aus m-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon u. Azodicarbonsäureester (Wasserbad); gelbe Prismen, aus A., F. 159—160° (Zers.); l. in sd. A., Bzl., wl. in Ä., kaum l. in PAe. Gibt beim Schmelzen oder beim Erwärmen der salzsauren alkoh. Lsg. *m-Nitrophenylphenylketotetrahydrotetrazincarbonsäureäthylester*, C₁₇H₁₅O₃N₃, Nadeln oder sechseckige Blättchen, aus A., F. 179—180°, ll. in sd. A., wl. in Ä.; entsteht auch in alkoh. Lsg. mit KOH. — *1-o-Oxybenzal-2-phenyltetrazan-3,4-dicarbon säureäthylester*, aus Salicylaldehydphenylhydrazon u. Azodicarbonsäureester in A.; hellgelbe Krystalle aus A., F. 147—148°; ll. in w. A., w. Bzl.; Lsg. in konz. H₂SO₄ braungelb — beim Erwärmen vorübergehend grün, dann mißfarbig. Gibt beim Schmelzen oder wie oben *o-Oxyphenylphenylketotetrahydrotetrazincarbonsäureäthylester*, C₁₇H₁₆O₄N₄, Nadelchen, aus A., F. 184—185°. — *1-Äthyliden-2-phenyltetrazan-3,4-dicarbon säureäthylester*, aus α- oder β-Acetaldehydphenylhydrazon, gibt mit HCl *Methylphenylketotetrahydrotetrazincarbonsäureäthylester*, C₁₂H₁₄O₃N₄, Prismen, aus A., Nadeln, aus Bzl., F. 112°, l. in verd. Laugen, reichlich l. in sd. A., sd. Bzl. Bei Azodicarbonsäureester + Ketonhydrazonen resultierte nur partielle Red. der Azoverb. — *1-Benzal-2-o-tolyltetrazan-3,4-dicarbon säureäthylester*, C₂₀H₂₄O₄N₄ + C₆H₆, aus Benzaldehyd-o-tolyhydrazon + Azodicarbonsäureester nur beim direkten Zusammenschmelzen; schwach gelb gefärbte Prismen, aus Bzl., F. (Eintauchen in H₂SO₄ von 110°) 112—113°, wird wieder fest, F. dann 140—141°; benzolfreie Tafeln oder Prismen, aus A., F. 145°. Wird durch Lauge oder HCl in A. kondensiert zu *Phenyl-o-tolyketotetrahydrotetrazincarbonsäureäthylester*, C₁₈H₁₈O₃N₄, Nadelchen, aus sd. A. (ll.), beginnen unter 90° zu sintern, F. 93—94°. — *1-o-Oxybenzal-2-o-tolyltetrazan-3,4-dicarbon säureäthylester*, C₂₀H₂₄O₅N₄, aus Salicylaldehydtolyhydrazon ebenso; Prismen, aus A., F. 104—106°; ll. in w. Bzl., A., Ä.; l. in konz. H₂SO₄ braun, dann bald schmutzig violett. Gibt *o-Oxyphenyl-o-tolyketotetrahydrotetrazincarbonsäureäthylester*, Nadeln, aus A. (ll.), F. 178°; l. in wss. Suspension + wenig KOH. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1600—12. Erlangen, Inst. f. angew. Ch. d. Univ.)

BUSCH.

Julius v. Braun, *Die relative Festigkeit cyclischer Basen*. IX. Mitteilung. (VII. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3818; C. 1923. I. 942.) Auch die Einführung von größeren aliphat. Ketten übt keinen sehr beträchtlichen Einfluß auf die Ringfestigkeit des Tetrahydrochinolins gegenüber Na-Amalgam aus: Wie SEEMANN feststellen



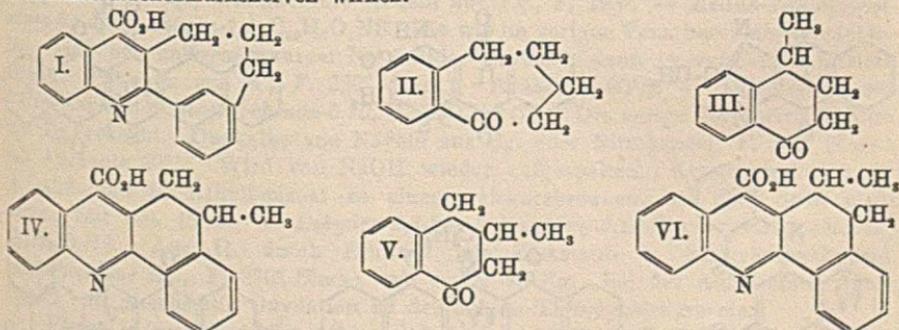
konnte, werden β -Äthyl- u. β -Amyltetrahydrochinolin in Form ihrer quartären Chloride unter B. von 70% I. u. 30% II., bzw. 71% III. u. 29% IV. angegriffen. — Aus dem Chlormethylat des N-Äthylhexahydrocarbazols wird, wie Ritter feststellte, neben V. u. VI. VII.: Äthyl- u. nicht Methylhexahydrobenzol gebildet, so daß sich der kleinere von den beiden Alkylresten vom N löst.



Verb. $C_{13}H_{21}N$ (I.), aus dem quartären Jodmethylat des β -Äthyltetrahydrochinolins, Verwandeln in das Chlorid, Behandeln mit Na-Amalgam u. Trennung von II.; Kp.₁₂ 112–114°; Pikrat, rhomb. Säulen, aus A., F. 132°; Jodmethylat, $C_{14}H_{24}NJ$, F. 155–160°. — Verb. $C_{16}H_{27}N$ (III.), analog aus dem quartären Jodmethylat des β -Amyltetrahydrochinolins; Kp.₁₁ 147–149°; Pikrat, F. 97°; Jodmethylat, $C_{17}H_{30}NJ$, aus h. W., F. 95°. — Verb. $C_{19}H_{33}N_2$ (VIII.), aus Äthylhexahydrocarbazol mit 0,5 Mol. CH_2O u. HCl beim Erwärmen; aus verd. A., F. 89–90°. — Dijodmethylat, $C_{21}H_{44}N_2J_2$, F. 83–84°. — Das Jodmethylat des Äthylhexahydrocarbazols gibt nach Ersatz des J durch Cl mit Na-Amalgam u. Behandeln des Basengemisches mit CH_2O Verb. III., Verb. $C_{15}H_{23}N$ (V.), Kp.₁₂ 147–149°, Pikrat, F. 164° u. Verb. VI., deren Jodmethylat, $C_{16}H_{26}NJ$, bei 186° schm. u. ll. in W., A., Chlf. ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1570–73. Frankfurt a/M., Chem. Inst. d Univ.)

BUSCH.

Julius v. Braun und August Stuckenschmidt, *Über Benzopolymethylenverbindungen. IX. Weitere cyclische Analoga des Atophans.* (VIII. vgl. v. BRAUN u. WOLFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3675; C. 1923. I. 431.) Das aus Benzosuberone II. gewonnene Homotetrophan I. schließt sich nach POHL dem Tetrophan l. c.) in seiner physiol. Wrkg. qualitativ u. quantitativ eng an. Die Verss. zeigen, daß die Äthylkette im Tetrophan noch um ein Glied verlängert werden kann, ohne daß das Mol. in seiner pharmakolog. Wirksamkeit eine wesentliche Änderung erfährt u. weisen auf eine Verzweigung dieser Kette als auf ein wirksames Mittel hin, um die Tetrophanwrkg. vielleicht noch erheblich zu steigern. — Daß dem Benzosuberone Formel II. u. nicht III. oder V. oder I. nicht Formel IV. oder VI. zukommt, wurde durch den negativen Vers., aus II. α - oder β -Methylnaphthalin durch Red. zum Benzosuberone u. Dehydrierung herzustellen u. die Synthese von III.–VI. bewiesen; III. u. V. sind verschieden von II. u. IV. u. VI. von I. I. besitzt annähernd den Wirkungsgrad von Tetrophan, während IV. u. VI. stärker auf erschlaffte Rückenmarksnerven wirken.

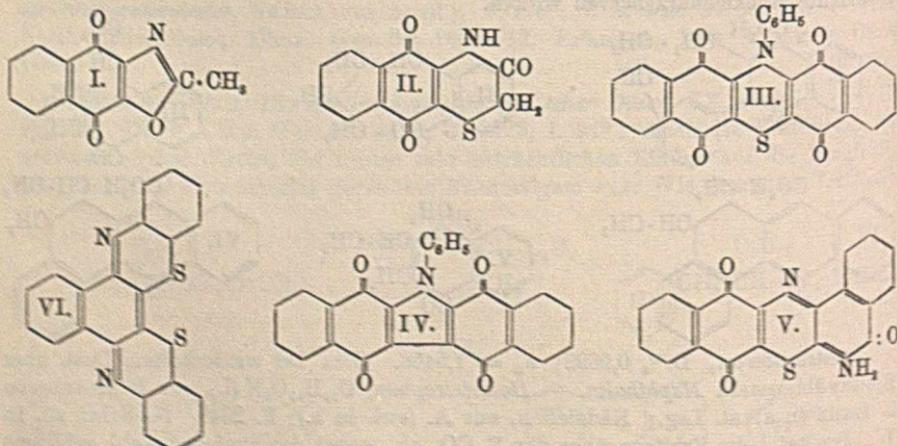


Benzosuberone, D.₁₉ 0,9693; $n_D = 1,5458$. Gibt bei wiederholtem Dest. über Bleioxydbleisstein Naphthalin. — Homotetrophan, $C_{19}H_{15}O_2N$ (I.), aus Benzosuberone u. Isatin in alk. Lsg.; Nadelchen, aus A. (swl. in h.), F. 294°. Na-Salz: zll. in W. Spaltet beim Erhitzen über den F. CO_2 ab, wobei das zunächst wohl gebildete Homodihydronaphthaeridin eine weitere Veränderung erfährt. — γ -Phenyl-n-butylbromid gibt mit KCN das Nitril $C_{11}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_2)_3 \cdot CN$, Kp.₁₂ 125

bis 126°. Gibt mit HCl bei 120° (Rohr) γ -Phenyl-n-valeriansäure, $C_{11}H_{14}O_2$, Kp.₁₂ 165°. Chlorid, Kp.₁₂ 118–119°, gibt in 10-facher Menge CS_2 mit $AlCl_3$ δ -Methyl- α -tetralon, $C_{11}H_{12}O$ (III.), Kp.₁₂ 133–134°; D.¹⁹₄ 1,0779, $n_D^{19} = 1,5620$. Semicarbazon, $C_{12}H_{15}ON_3$, Krystalle, aus verd. CH_3OH , F. 204°. — 4-Methyltetrophan, $C_{10}H_{16}O_2N$ (IV.), aus III. + Isatin; schwach gelbliche Nadeln, aus A., F. 262°; wl. in A. Gibt beim Erhitzen über den F. 4-Methyldihydronaphthacridin, Pikrat, $C_{24}H_{18}O_4N_4$, aus A., F. 178°. — β -Benzylpropylbromid gibt das Nitril $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$, Kp.₁₂ 121°, das beim Verseifen die Säure $C_{11}H_{14}O_2$ liefert; Kp.₁₂ 161°. — Chlorid, $C_{11}H_{13}OCl$, Kp.₁₂ 123°. — Gibt wie das Isomere das γ -Methyl- α -tetralon, $C_{11}H_{12}O$ (V.); Kp.₁₂ 127–128°; D.¹⁹₄ 1,0747; $n_D^{19} = 1,5590$. Semicarbazon, aus verd. A., F. 177°. — 3-Methyltetrophan, $C_{10}H_{15}O_2N$, aus V. mit Isatin, F. 242 bis 243°; in A. etwas leichter l. als das Isomere. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1724–29. Frankfurt a/M., Chem. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

K. Fries und P. Oohwat, Neues über Dichlor-2,3-naphthochinon-1,4. Die Austauschbarkeit der Cl-Atome des Dichlor-2,3-naphthochinons-1,4 ist je nach der Natur des einwirkenden Reagens verschieden, bald treten beide, bald nur eins in Rk. Mit Mercaptanen u. Na-Azid reagiert das Chinon so lebhaft, daß gleichzeitig beide Cl-Atome substituiert werden, ohne daß eine Zwischenstufe gefaßt werden kann. Ähnlich verhält sich Chloranil; gegen Mercaptane reagieren gleich sämtliche vier Cl-Atome, gegen Na-Azid zuerst nur zwei. In diesem Diazid werden durch Anilin auffallender Weise nicht die Cl-Atome, sondern die Azidgruppen substituiert. Auch mit Oxythionaphthen u. Cumaranonon treten sämtliche Cl-Atome der beiden chlorierten Chinone in Rk. (vgl. zweitfolgendes Ref.). — Das Amino-2-chlor-3-naphthochinon-1,4 ist gegen NH_3 u. Amine indifferent, erst nach Acetylierung der NH_2 -Gruppe wird das Cl erneut gegen Aminreste ausgetauscht. Dagegen reagiert es leicht mit Na_2S unter B. von Amino-2-mercapto-3-naphthochinon-1,4, das allerdings selbst nicht in reiner Form isoliert werden konnte. Erneuter Umsatz des letzteren mit Dichlornaphthochinon ergab nicht das erwartete lineare Dinaphthophtiazin, sondern nahm einen anderen Verlauf, dagegen liefert das Anilino-2-mercapto-3-naphthochinon-1,4 die gewünschte Verb. III., welche leicht unter Eliminierung des S in die Carbazolverb. IV. übergeht. Etwas ähnliches beobachteten BRASS u. KÖHLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2543; C. 1923. I. 446). Die der Verb. IV. entsprechende O-freie Grundsubstanz konnte nicht erhalten werden, da



die Red. bei der Fortnahme zweier O-Atome stehen blieb. — VI. sind der Ansicht, daß die Umsetzungen der Halogenchinone, obwohl sie im Endresultat als einfache

Substitutionsvorgänge erscheinen, nicht als solche aufgefaßt werden können. Denn die „Beweglichkeit“ der Halogenatome kann nicht sehr groß sein, da das Dichlornaphthochinon z. B. bei anhaltendem Kochen mit AgNO_3 in Eg. nur Spuren von Cl abgibt u. der Friedel-Craftschen Rk. nicht zugänglich ist. Im Brom-2-naphthochinon-1,4 wird durch Anilin nicht das Br, sondern der in 3 stehende H ersetzt, wie bei den halogenfreien Chinonen. In allen Fällen dürften zunächst Additionsprodd. gebildet werden, welcher Art, bleibt vorläufig dahingestellt. Jedoch darf nicht verkannt werden, daß auch mit dieser Auslegung nicht sämtliche Erscheinungen ihre restlose Erklärung finden. — Schließlich wird noch die Beobachtung mitgeteilt, daß sich *Methyl-* bzw. *Äthyl-2-naphthochinon-1,4* u. *Dimethyl-2,6-benzochinon-1,4* u. ihre Halogenderiv. den in gleichen Stellungen anilino-substituierten ganz analog verhalten, indem sie nicht mit Anilin u. Alkalien, wohl aber mit Mercaptanen, Oxythionaphthen u. Na-Azid reagieren.

Versuche. *Acetamino-2-chlor-3-naphthochinon-1,4*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}$. Aus Aminochlornaphthochinon (vgl. ULLMANN u. ETTISCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 259; C. 1921. I. 623. Darst. am besten aus Dichlornaphthochinon durch tropfenweises Zufügen von konz. NH_3 zur sd. alkoh. Lsg. u. einstd. Kochen) u. Essigsäureanhydrid mit konz. H_2SO_4 unter Kühlung. Braunrote Blättchen aus A., F. 219°, swl. in Ä., Chlf., Bzn., zl. in A., Bzl., Eg. Gibt mit sd. NaOH Oxychlornaphthochinon. — *Methyl-2-[lin.-naphthoxazol]-chinon-4,9*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ (I.). Durch $\frac{1}{2}$ -std. Kochen von Aminochlornaphthochinon mit Essigsäureanhydrid u. konz. H_2SO_4 . Bräunlichgelbe Kryställchen aus Nitrobenzol, F. 317°, wl. außer in Eg. u. Nitrobenzol. Gibt mit H_2SO_4 oder verd. NaOH u. A. Aminooxynaphthochinon. — *Methyl-2-diacetoxy-4,9-[lin.-naphthoxazol]*, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$. Aus I. mit Zinkstaub u. sd. Essigsäureanhydrid. Nadeln aus Eg., F. 222°, wl. in Bzn., Ä., zl. in A., Bzl. Gibt mit Alkali infolge Spaltung u. Oxydation Aminooxynaphthochinon. — *Amino-2-methylmercapto-3-naphthochinon-1,4*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$. Aus Aminochlornaphthochinon u. Na_2S in sd. A. entsteht eine tiefblaue Lsg. von *Aminomercaptonaphthochinon-Na*, die mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ erwärmt wird. Braunrote Nadeln aus A., F. 132°, ll. in Eg., sl. in Bzl., A., wl. in Bzn. Lsg. in konz. H_2SO_4 braunrot, in alkoh. Alkali weinrot. Mit H_2O_2 bildet sich kein Sulfoxyd, sondern die SCH_3 -Gruppe wird abgespalten. Ganz analog liefert die entsprechende Anlinoverb. (vgl. FRIES u. KERRON, LIEBIGS Ann. 427. 287; C. 1922. III. 918) mit H_2O_2 in h. Eg. *Anilino-2-naphthochinon-1,4*, bräunlichrote Nadeln aus Eg., F. 193°. — *Amino-2-thioglykolsäure-3-naphthochinon-1,4*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{NS}$. Die wie im vorigen Vers. bereitete Mercaptanlsg. wird mit chloressigsäurem Na 1 Stde. gekocht, dann in verd. HCl filtriert. Braune Blättchen aus A., F. 220° (Zers.). Ausbeute 90%. — *Dihydro-2,3-oxo-3-[lin.-naphtho-p-thiazin]-chinon-5,10*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{NS}$ (II.). Die vorige Verb. wird $\frac{1}{2}$ Stde. mit Eg. gekocht. Dunkelbraune Nadeln aus Eg. oder Nitrobenzol, F. 260° (Zers.), wl. Ausbeute 90%. Wird von NaOH wieder aufgespalten. Kondensiert sich mit α -Isatinanilid in Äthylbenzoat zu einem schwarzbraunen, bei 360° noch nicht schm., fast unl. Prod. — *Dihydro-2,3-oxo-3-diacetoxy-5,10-[lin.-naphtho-p-thiazin]*, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NS}$. Aus II. durch Erhitzen mit Zinkstaub u. Essigsäureanhydrid. Blättchen aus Eg., F. 270° (Zers.), wl. außer in Eg. Bei der Aufspaltung durch NaOH tritt gleichzeitig Oxydation zu der obigen Thioglykolsäure ein.

Phenyl-14-[lin.-dinaphtho-p-thiazin]-dichinon-1,6,7,12, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NS}$ (III.). Die aus Anilino-2-chlor-3-naphthochinon-1,4 u. Na_2S in sd. A. erhaltene blaue Mercaptanlsg. wird mit Dichlornaphthochinon 1 Stde. gekocht. Braune Kryställchen, wl. Lsg. in konz. H_2SO_4 braun, indifferent gegen Alkali. — *Phenyl-13-[lin.-dibenzocarbazo]-dichinon-1,6,7,12*, $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ (IV.). Aus III. mit sd. Nitrobenzol oder schneller durch Erwärmen mit wenig HNO_3 , D. 1,4, in Eg., Auskochen mit Eg., dann Nitrobenzol. Gelbe Nadelchen aus Naphthalin, F. über 400°, wl. beständig gegen h. HNO_3 u.

Alkali. Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb. — *Tetraacetoxy-1,6,7,12-phenyl-13-[lin.-dibenzocarbazol]*, $C_{24}H_{24}O_8N$. Aus IV. mit h. Essigsäureanhydrid u. Zinkstaub bis zur Lsg. Gelbe Krystalle aus Eg., F. 275° (Zers.), wl. außer in Eg. u. Nitrobenzol. Die Lsgg. fluorescieren blaugelb. auf Alkalizusatz grüngelb. — *Phenyl-13-[lin.-dibenzocarbazol]-chinon-1,6*, $C_{26}H_{18}O_2N$. IV. wird mit überschüssigem $SnCl_2$ in Eg. mehrere Stdn. erwärmt, dann in verd. HCl gegossen. Die erst violetten Flocken werden an der Luft orange gelb. Tiefbraune Krystalle aus Nitrobenzol, F. über 360°, swl. Die Lsgg. fluorescieren grüngelb. — [*p-Chloranilin*]-2-chlor-3-naphthochinon-1,4, $C_{16}H_9O_2NCl_2$. Aus Dichlornaphthochinon u. p-Chloranilin. Rote Krystalle, F. 266°, wl. außer in Nitrobenzol. — Die folgenden Verb. werden analog den oben beschriebenen dargestellt. — *p-Chlorphenyl-14-[lin.-dinaphtho-p-thiazin]-dichinon-1,6,7,12*, $C_{36}H_{12}O_4NClS$ (vgl. III.). Braune Krystalle, F. über 360°. — *p-Chlorphenyl-13-[lin.-dibenzocarbazol]-dichinon-1,6,7,12*, $C_{26}H_{11}O_2NCl$ (vgl. IV.). Gelbe Blättchen aus Nitrobenzol, F. über 360°. — *Tetraacetoxy-1,6,7,12-p-chlorphenyl-13-[lin.-dibenzocarbazol]*, $C_{24}H_{24}O_8NCl$. Gelbe Krystalle, F. über 360°. — *p-Chlorphenyl-13-[lin.-dibenzocarbazol]-chinon-1,6*, $C_{26}H_{11}O_2NCl$. Braune Krystalle aus Nitrobenzol, F. über 360°. Gibt eine braune Hydrosulfidküpe.

Diazido-2,3-naphthochinon-1,4, $C_{10}H_6O_2N_6$. Dichlornaphthochinon wird mit konz. Na -Lsg. in alkoh. Aufschlammung kurz auf dem Wasserbad erhitzt. Orange gelbe Krystalle aus A., F. 136°, verpufft bei raschem Erhitzen, im Vakuum schon bei 100°. Zers. sich mit konz. H_2SO_4 heftig. Gegen Reiben u. Stoß unempfindlich. — *Acetoxy-2-chlor-3-naphthochinon-1,4*, $C_{12}H_7O_4Cl$. Durch Erhitzen von Dichlornaphthochinon mit Na-Acetat in A. u. Ausfällen mit W. Gelbe Nadeln aus A., F. 98°, ll. in Bzn. u. Bzl., wl. in A. — *Verb. $C_{20}H_{10}O_8N_2S$* (V.). Eine Lsg. von Aminomercaptonaphthochinon-Na (vgl. oben) wird mit Aminochlornaphthochinon 1 Stde gekocht. Bräunlichgelbe Krystalle aus Nitrobenzol, F. über 360°, wl., beständig gegen Alkali. Lsg. in konz. H_2SO_4 braun. — o-Nitranilin, β -Aminoanthrachinon u. Amino-2-chlor-3-naphthochinon-1,4 reagieren nicht mit Dichlornaphthochinon.

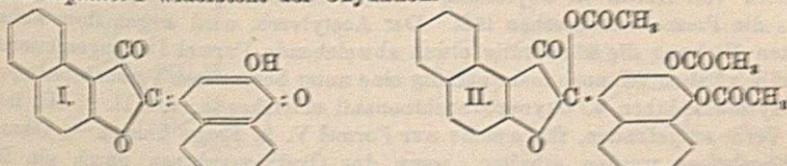
Bis-[o-nitrophenylmercapto]-2,3-naphthochinon-1,4, $C_{22}H_{12}O_6N_4S_2$. Dichlornaphthochinon wird mit o-Nitrothiophenol in A. $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt u. das Prod. mit Eg. ausgekocht. Zinnoberrote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 253°, wl. außer in Nitrobenzol, gegen Alkali indifferent. Lsg. in konz. H_2SO_4 rotbraun, wird mit W. unverändert gefällt. — *Bis-[o-nitrophenylmercapto]-2,3-dioxy-1,4-naphthalin*, $C_{22}H_{14}O_8N_4S_2$. Durch Red. der vorigen Verb. mit $SnCl_2$ in Eg. bei Zimmertemp. Nadeln aus Xylol oder Eg., F. 233°, zwl. in A., Bzl., zl. in Eg., Xylol. Wird durch konz. H_2SO_4 zum Chinon zurückoxydiert. — *Diacyloverb.*, $C_{26}H_{18}O_8N_4S_2$. Nadeln aus Eg., F. 217°. — *Verb. $C_{22}H_{12}N_4S_2$* (VI.). (*Chinondisimid aus Dibenzo-[naphthodithiazin-1,2,3,4]*). Bis-[o-nitrophenylmercapto]-naphthochinon wird mit überschüssigem $SnCl_2$ in Eg. gekocht, bis das erst gebildete Hydrochinon wieder gel. ist. Das ausgeschiedene Doppelsalz, schwarz glänzende Nadeln, wird mit sd. verd. NaOH u. etwas A. zers. Tiefrote Nadeln aus Xylol oder Pyridin, F. über 360°, wl. Die Lsgg. der Salze sind tiefgrün. Mit Zinkstaub u. Eg. Entfärbung u. Ausscheidung grüngelber Krystalle, die sich an der Luft zurückoxydieren. — [*o-Nitrophenylmercapto*]-2-*anilino-3-naphthochinon-1,4*, $C_{22}H_{14}O_4N_2S$. Aus Bis-[o-nitrophenylmercapto]-naphthochinon u. sd. Anilin, Ausfällen mit A. Wird von gleichzeitig gebildetem o,o'-Dinitrodiphenylsulfid durch fraktionierte Krystallisation aus Bzl. getrennt. Blaurote, violett-glänzende Blättchen, F. 216°, zl. in A., Bzl., ll. in Eg., Xylol. Die braune Lsg. in NaOH gibt mit Säure ein hellrotes, noch unbekanntes Prod.

(Mit W. Pense.) *Tetra-[o-nitrophenylmercapto]-benzochinon-1,4*, $C_{20}H_{12}O_{10}N_4S_4$. Aus Chloranil u. o-Nitrothiophenol in sd. A. (1 Stde.), Auskochen des Prod. mit A. u. Xylol. Bräunlichgelbe Krystalle aus Nitrobenzol, die beim Erhitzen verpuffen, swl. Wird von alkoh. KOH u. konz. H_2SO_4 schwer angegriffen, durch längeres

Kochen mit Nitrobenzol in ein anderes Prod. gleicher Zus. umgewandelt. — Es gelang nicht, die Umsetzung auf den Austausch von nur zwei Cl-Atomen zu beschränken, doch konnte ein *Chlortris-[o-nitrophenylmercapto]-benzochinon* isoliert werden. — *Diamilino-2,5-bis-[o-nitrophenylmercapto]-3,6-benzochinon-1,4*, $C_{20}H_{11}O_8N_4S_2$. Die Tetraverb. wird einige Min. mit Anilin gekocht. Gelbrote Kryställchen aus Nitrobenzol oder Anilin, F. über 360° , swl., unverändert l. in alkoh. KOH. Lsg. in konz. H_2SO_4 dunkelviolett. — *Dichlor-2,5-diazido-3,6-benzochinonin-1,4*, bildet sich aus Chloranil u. konz. was. N_2Na -Lsg. in h. Eg. Zinnoberrote Kryställchen, wl. in A., Eg., sl. in Xylol, aber unter Zers. Verpufft heftig beim Erhitzen, ist unempfindlich gegen Stoß u. Schlag. Wird zu dem bekannten *Dichlor-2,5-diamino-3,6-benzochinon-1,4*, rotbraune Kryställchen aus Nitrobenzol, reduziert, wenn man zur alkoh. Aufschlammung langsam Na_2S -Lsg. gibt; verfährt man umgekehrt u. erwärmt, so bildet sich *Chloranilsäures Na*. Beim Erwärmen mit Anilin entsteht *Dichlor-2,5-diamilino-3,6-benzochinon-1,4*. — *Tetraazidobenzochinon-1,4* bildet sich, wenn eine alkoh. Suspension der Dichlordiazidoverb. mit überschüssigem N_2Na vorsichtig erwärmt wird. Bräunlichgelbe, blauschwarz glänzende Prismen, nur unter Zers. l. Explodiert durch Erhitzen, Stoß u. Schlag. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1291 bis 1304. Braunschweig.)

LINDENBAUM.

K. Fries und H. Ehlers, *Über die Autoxydation des Aceto-1-naphthols-2*. Das *Aceto-1-naphthol-2* unterliegt in alkal. Lsg. ganz analog dem *Aceto-2-naphthol-1* (vgl. FRIES u. LEUE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 753; C. 1922. I. 966) der Autoxydation, die ebenfalls durch überschüssiges Alkali verhindert wird. Neben Essigsäure entsteht die Indolignonverb. I., deren Konst. durch Synthese bewiesen wird. Sie entspricht in ihren Eigenschaften dem Isomeren (I. e.), abgesehen davon, daß bei der Acetylierung noch 1 Mol. Essigsäureanhydrid unter B. von II. addiert, jedoch leicht wieder abgespalten wird. — Es gelang noch nicht, einen Einblick in den Verlauf der Autoxydationsrk. zu gewinnen. Oxynaphthochinon kann nicht als Zwischenprod. angenommen werden, da es sich nicht kondensieren läßt. — *Bromo-4-aceto-2-naphthol-1* widersteht der Oxydation.

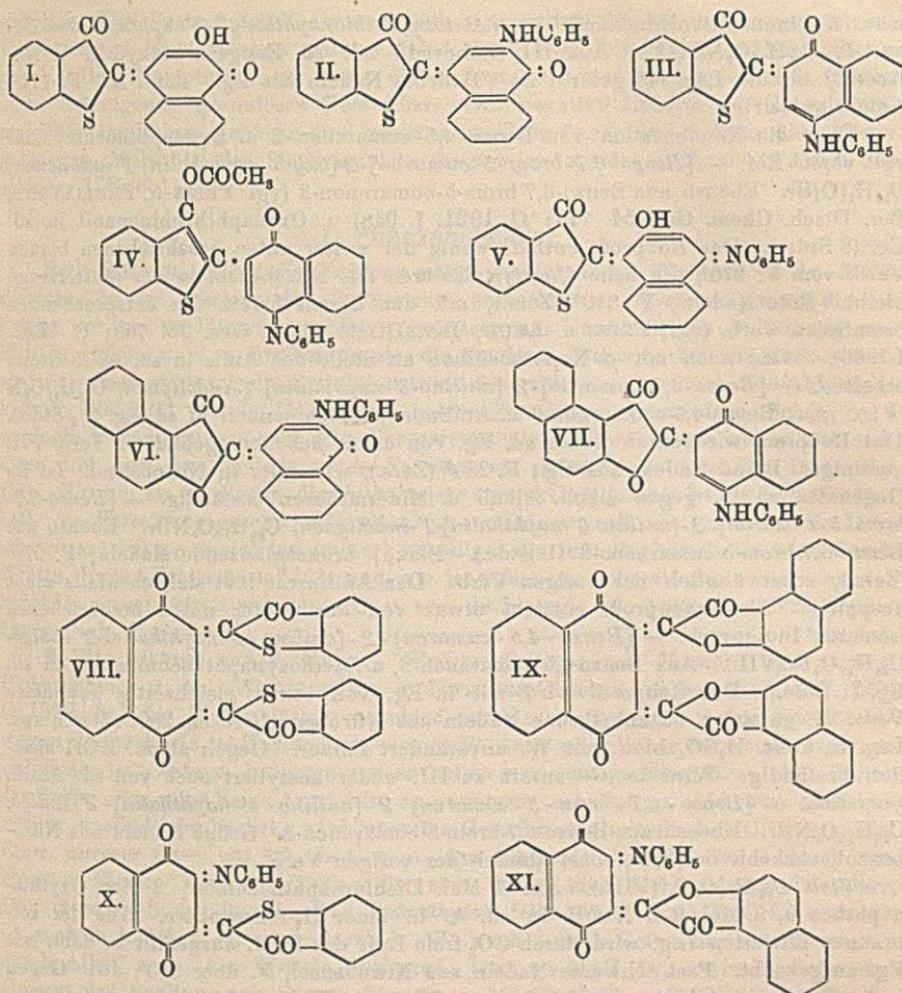


Versuche. Die Darst. des *Aceto-1-naphthols-2* (vgl. FRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 711; C. 1921. I. 947) wird durch Isolierung des Na-Salzes verbessert. Ausbeute 80%, — [*Benzo-4,5-cumaron*]-2-[*oxy-3-naphthalin*]-1-indolignon, $C_{22}H_{12}O_4$ (I.) Eine Lsg. des Acetonaphthols in verd. NaOH (1 Mol.) wird in flachem Gefäß eingedampft, der Rückstand nach Zusatz von W. nochmals, darauf A. zugefügt u. mit konz. HCl gefällt. Rote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 308° nach vorhergehender Dunkelfärbung, swl. Wird aus der blaugrünen Lsg. in konz. H_2SO_4 mit W. unverändert gefällt. Die schwarzen Alkalisalze werden von A. tiefblau gel. u. von W. hydrolysiert. Mit sd. Anilin erfolgt Spaltung in *Benzo-4,5-cumaron-3* u. *Anilino-β-naphthochinon*. — *Carbäthoxyverb.*, $C_{25}H_{14}O_3$. I. (Rohprod.) wird mit A. angerieben u. mit Chlorameisensäureester u. verd. NaOH geschüttelt. Rotbraune Nadeln aus A., F. 243° . — Synthet. wird I. durch $\frac{1}{2}$ -std. Kochen gleicher Teile *Benzo-4,5-cumaron-3* u. *Oxy-2-naphthochinon-1,4-anil-4* in möglichst wenig Eg. erhalten (über die grünen u. blauen Nebenprod. vgl. nachst. Ref.). Mit schlechterer Ausbeute entsteht die Verb. mit β -Naphthochinon an Stelle des Anils in sd. A. (3 Stdn.) (vgl. D. R. P. 288151; C. 1915. II. 569). — Das *Benzo-4,5-cumaron-3* (vgl. FRIES u. FRELSTEDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 717; C. 1921. I. 948) wird

besser entsprechend der Methode von STÖRMER u. ATENSTÄDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3560; C. 1902. II. 1317) dargestellt: Glykolsäure- β -naphthyläther wird mit PCl_5 in Bzl. in das Chlorid übergeführt u. mit AlCl_3 behandelt (Wasserbad, 3 Stdn.). Weiter wie üblich. Das Rohprod. wird mit 50%ig. A. ausgekocht. Nadeln aus verd. A., F. 133°. — Verb. $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_8$ (II.). Aus I. mit Essigsäureanhydrid u. konz. H_2SO_4 bei 40°. Schwach gelbe Nadeln aus A. oder Bzl., F. 223°, swl. in Bzn., Ä., zl. in A., ll. in Eg. Gibt bei 150° Essigsäureanhydrid ab unter B. der Monoacetylverb. — Brom-4-aceto-2-naphthol-1 wird weder in NaOH-Lsg. (1 Mol.) mit O noch in sd. Eg. oder Bzl. mit PbO_2 oxydiert. Von HNO_3 , D. 1,5, in Eg. bei höchstens 40° wird es in das Nitro-4-aceto-2-naphthol von FRIEDLÄNDER übergeführt. Brom-4-äthyl-2-naphthol-1 liefert unter gleichen Bedingungen Äthyl-2-naphthochinon-1,4. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1304—8. Braunschweig.) LINDENB.

K. Fries und H. Ehlers, Über indigoide Verbindungen aus Oxy-2-naphthochinon-1,4-anil-4 und Benzocumaranon oder Oxythionaphthen. Ganz analoge blaue u. grüne Nebenprodd. wie bei der synthet. Darst. der Indolignonverb. aus Benzocumaranon u. Oxy-2-naphthochinon-1,4-anil-4 (vgl. vorst. Ref.) bilden sich auch aus diesem mit Oxythionaphthen neben dem schon bekannten Indolignon I. (vgl. SACHS u. ÖHOLM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 955; C. 1914. I. 1668, sowie D.R.P. 286151, Kl. 22e [KALLE]; Frdl. 12. 227; C. 1915. II. 569). Dem blauen Prod. kommt Formel II. zu, denn es ist leicht aus Oxythionaphthen u. Anilino-2-naphthochinon-1,4-anil-4 zu erhalten (vgl. Patentanmeldung K. 58201, Kl. 22e [KALLE]), in I. überführbar u. umgekehrt. Das Anilinoanil verdankt seine B. aus dem Oxyanil dem gleichen Zersetzungsvorgang, den ZINCKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 282) beim Methyläther des letzteren beobachtet hat. — Das zweite, blaugrüne Nebenprod. besitzt Formel III., bei seiner Entstehung ist offenbar die OH-Gruppe des Anils in Rk. getreten, denn es bildet sich als Hauptprod. aus Oxythionaphthen u. Methoxy-2-naphthochinon-1,4-anil-4 unter Austritt von CH_3OH . Nebenher wird hierbei, der Zinckeschen Zers. des Methoxyanils entsprechend, etwas II. erhalten. III. wird von Anilin in Oxythionaphthen u. Anilino-naphthochinonanil gespalten, wie es die Formel voraussehen läßt. Der Acetylverb. wird wegen ihrer auffallend hellroten Färbung die konstitutiv etwas abweichende Formel IV. zugeschrieben. — Schließlich haben Vf. noch mehr zufällig eine unter besonderen Versuchsbedingungen aus Oxythionaphthen u. Oxynaphthochinonanil entstehende, mit II. u. III. isomere dritte Verb. aufgefunden, für welche nur Formel V. in Frage kommt. — Ganz analoge Ergebnisse werden erhalten, wenn das Oxythionaphthen durch ein Benzocumaranon ersetzt wird. Den aus Benzo-4,5-cumaranon-3 u. Oxynaphthochinonanil neben dem Indolignon (Formel I. im vorst. Ref.) sich bildenden Nebenprodd. kommen die Formeln VI. u. VII. zu. Ein Analogon der Verb. V. wurde hier nicht beobachtet. — Wie schon im zweitvorst. Ref. angedeutet, reagiert auch das Dichlor-2,3-naphthochinon-1,4 mit Oxythionaphthen u. Cumaranon, u. zwar unter gleichzeitigem Ersatz beider Cl-Atome, am besten in Ggw. von Alkali. Unter Luftabschluß entstehen zunächst klare Salzlsgg., deren Träger jedoch nicht isoliert werden konnten, denn bei Luftzutritt bilden sich sofort die Oxydationsprodd. VIII. u. IX. — Das Chlor-2-anilino-3-naphthochinon-1,4 liefert analog — ebenfalls über alkalilösliche, oxydable Zwischenprodd. hinweg — Verb., denen mit Vorbehalt die Formeln X. u. XI. erteilt werden, da diese die unveränderte Löslichkeit in alkoh. Alkali nicht recht verstehen lassen. — Die Unters. werden fortgesetzt.

Versuche. Thionaphthen-2-[oxy-3-naphthalin]-1-indolignon, $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ (I.). Aus Oxythionaphthen u. Oxynaphthochinonanil in sd. Eg. (10 Min.). Das nebenher gebildete Thioindigorot wird bei 50° abfiltriert, das mit W. ausgefällte Prod. mit verd. NaOH u. darauf mit sd. Eg. gereinigt. Rote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 224°. — Thionaphthen-2-[oxy-2-naphthalin]-1-indolignonanil-4', $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NS}$ (V.). Aus den



gleichen Komponenten (1 : 2) mit 5 Teilen Essigsäureanhydrid in 50 Teilen sd. A. (3 Stdn.). Das Rohprod. wird mit sd. A. von etwas Thioindigo u. Verb. II. getrennt. Dunkelrote Blättchen aus A., F. 242°, wl., leichter in Nitrobenzol, unl. in wss., l. in alkoh. NaOH. Lsg. in konz. H₂SO₄ schmutzigbraun. Mit sd., etwas feuchtem Nitrobenzol bildet sich Thioindigo. — *Thionaphthen-2-[anilino-3'-naphthalin]-1'-indolignon*, C₁₄H₁₀O₂NS (II.). Aus Oxythionaphthen u. Anilinonaphthochinonanil in sd. Eg. (1 Stde). Tiefblaue Nadeln aus Eg., F. 234°, wl., leichter in Nitrobenzol. Lsg. in konz. H₂SO₄ tiefgrün. Wird von h. alkoh. Lauge oder von Mineralsäuren in sd. Eg. in Anilin u. I. gespalten u. bildet sich umgekehrt aus I. mit sd. Anilin in A. (+ ZnCl₂). — *Thionaphthen-2-[anilino-4'-naphthalin]-2'-indigo*, C₂₄H₁₅O₂NS (III.). Aus Oxythionaphthen u. Methoxynaphthochinonanil in sd. Eg. (5 Min.). [Dieses Anil wird besser als nach ZINCKE (l. c.) aus dem Oxyanil mit (CH₃)₂SO₄ u. NaOH erhalten.] Das mit W. gefällte Prod., das etwas II. enthält, wird mit CH₃OH ausgekocht u. über die Acetylverb. (IV.) gereinigt. Grünblaue, bronzegänzende Nadeln aus Nitrobenzol, F. ca. 224° (Zers.), wl. in A., zl. in Eg., Bzl., Nitrobenzol. Lsg. in alkoh. NaOH grün, in konz. H₂SO₄ hellgrün. Mit sd. Anilin (3 Stdn.) erhält

man Anilinnaphthochinonanil. — [Acetoxy-3'-thionaphthenyl]-2-naphthochinon-1,4-anil 4, $C_{20}H_{17}O_2NS$ (IV). Aus III. (Rohprod.) mit sd. Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat, bis die Lsg. rot gefärbt ist. Hellrote Nadeln aus Eg., dann A., F. 174°. Leicht verseifbar.

Über die Kondensation von Benzo-4,5-cumaron-3 u. Oxynaphthochinonanil vgl. vorst. Ref. — [Benzo-6,7-brom-5-cumaron]-2-[oxy-3'-naphthalin]-1'-indolignon, $C_{22}H_{11}O_4Br$. Ebenso aus Benzo-6,7-brom-5-cumaron-3 (vgl. FRIES u. FRELLSTEDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 715; C. 1921. I. 948) u. Oxynaphthochinonanil in sd. Eg. (3 Stdn.). Das Rohprod. enthält wenig der weiter unten beschriebenen blauen Verb. vom F. 270°, die beim Umkrystallisieren aus Nitrobenzol in der Mutterlauge bleibt. Rote Nadeln, F. 310° (Zers.), mit den Eigenschaften der entsprechenden bromfreien Verb. (vgl. FRIES u. LEUE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 753; C. 1922. I. 966). Wird auch mit β -Naphthochinon an Stelle des Anils in sd. A. (5 Stdn.) erhalten. — [Benzo-4,5-cumaron]-2-[anilino-3'-naphthalin]-1'-indolignon, $C_{22}H_{17}O_4N$ (VI). Aus Benzo-4,5-cumaron-3 u. Anilinnaphthochinonanil in sd. Eg. (1/2 Stde.). Das Rohprod. wird durch wenig sd. Eg. von etwas nebenher gebildeter Verb. VII. gereinigt. Blaue Nadeln aus Eg., F. 280° (Zers.), wl. außer in Nitrobenzol. Ist im Gegensatz zu II. gegen alkoh. Alkali u. Mineralsäuren beständig. — [Benzo-6,7-brom-5-cumaron]-2-[anilino-3'-naphthalin]-1'-indolignon, $C_{22}H_{16}O_4NBr$. Ebenso aus Benzo-6,7-brom-5-cumaron-3 (1 Stde.). Blaue, bronzeglänzende Nadeln, F. 270° (Zers.), sonst ähnlich der vorigen Verb. Der Anilinrest läßt sich ebenfalls nicht abspalten. Als Nebenprod. entsteht etwas von der weiter unten beschriebenen isomeren Indigoverb. — [Benzo-4,5-cumaron]-2-[anilino-4'-naphthalin]-2'-indigo, $C_{22}H_{17}O_4N$ (VII). Aus Benzo-4,5-cumaron-3 u. Methoxynaphthochinonanil in sd. Eg. (1 Stde.). Das Rohprod. wird mit h. Eg. von etwas gleichzeitig gebildeter Verb. VI. gereinigt. Dunkelgrüne Nadeln aus Nitrobenzol, F. ca. 280° (Zers.), swl. Lsg. in konz. H_2SO_4 blau, mit W. unverändert fällbar. Gegen alkoh. KOH ziemlich beständig. Wird im Gegensatz zu III. weder acetyliert noch von sd. Anilin gespalten. — [Benzo-6,7-brom-5-cumaron]-2-[anilino-4'-naphthalin]-2'-indigo, $C_{22}H_{16}O_4NBr$. Ebenso aus Benzo-6,7-brom-5-cumaron-3. Grüne Nadeln aus Nitrobenzol, verkohlt bei 232°, sonst ähnlich der vorigen Verb.

Verb. $C_{22}H_{17}O_4S_2$ (VIII). Aus 1 Mol. Dichlornaphthochinon, 2 Mol. Oxythionaphthen u. 3 Mol. 2-n. NaOH in sd. A. in einer H_2 -Atmosphäre. Aus der rotbraunen filtrierten Lsg. wird durch CO_2 -freie Luft das Prod. ausgefällt u. dann mit Eg. ausgekocht. Fast schwarze Nadeln aus Nitrobenzol, F. über 360°, swl. Gegen konz. H_2SO_4 u. Alkali sehr beständig. Gibt mit Hydrosulfit eine dunkle Küpe, färbt die Faser jedoch nur sehr schwach. — Verb. $C_{24}H_{18}O_6$ (IX). Ebenso mit Benzo-4,5-cumaron-3. Dunkelviolette Nadeln aus Nitrobenzol, der vorigen Verb. sehr ähnlich. — Verb. $C_{24}H_{19}O_6NS$ (X). Aus Chloranilinnaphthochinon u. Oxythionaphthen. Dunkelrote Nadeln aus Nitrobenzol, F. über 360°, swl. Aus der orangeneren Lsg. in konz. H_2SO_4 fällt W. ein weißes Prod. In alkoh. Kali mit tiefblauer Farbe unverändert l. Mit Hydrosulfit verküperbar. — Verb. $C_{22}H_{15}O_4N$ (XI). Ebenso mit Benzo-4,5-cumaron-3. Rote Nadeln aus Nitrobenzol, der vorigen Verb. sehr ähnlich. Lsg. in konz. H_2SO_4 gelbrot, in alkoh. NaOH rotviolett. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1308—19. Braunschweig.) LINDENBAUM.

E. Biochemie.

Paul Becquerel, Beobachtungen über Nekrobiose des Protoplasmas der Pflanzen mit Hilfe eines neuen Vitalfärbungsmittels. Aus einer Mischung von 2 Teilen Methylenblau, 1 Teil Bismarckbraun u. 1 Teil Neutralrot in wss. Lsg. von 1:10000 hat Vf. ein Vitalfärbungsmittel gewonnen. Die Pflanzenzelle färbt sich damit grün, das Protoplasma u. der Kern gelb, die Vakuolen rötlichbraun, die Mikrosomen

grünlich. Der Verlauf der Nekrobiose läßt sich mittels der Vitalfärbung verfolgen. Cytoplasma u. Nukleoplasma machen dabei eine irreversible kolloidale Umwandlung durch. Das Protoplasma geht aus einem Zustand eines homogenen Gels in den eines heterogenen granulösen Gels über. Die negative Ladung der Cytoplasmamoleküle im Leben geht in eine positive im Tode über, wobei dann die negativ geladenen Moleküle des Methylenblaus angezogen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 601—3.) LEWIN.

I. Pflanzenchemie.

Erik Ohlsson, *Über die Existenz zweier amylolytischer Fermente in der Malt-Diastase*. In der Diastase sind 2 Fermente enthalten, eine *Dextrinogenase*, die die Stärke nur bis zu Dextrinen abbaut, gemessen am Umschlag der Jodfärbung von blau in violett, u. eine *Saccharogenase*, die Stärke u. Dextrine bis zur Maltose aufspaltet, gemessen durch die Reduktionskraft des gebildeten Zuckers. Die Abhängigkeit der Stabilität von der $[H^+]$ ist bei beiden Fermenten verschieden. Bei pH ca. 4 wird die Dextrinogenase viel schneller zerstört als die Saccharogenase, so daß sich diese frei von dem erstgenannten Ferment auf diese Weise darstellen läßt. Bei alkal. Rk. (pH ca. 10) liegen die Verhältnisse umgekehrt, jedoch ist die Verschiedenheit der Zersetzungsgeschwindigkeiten hier weniger groß. Dagegen ist die Dextrinogenase bei pH 6 viel temperaturbeständiger als ihre Begleiterin u. kann durch 20 Min. langes Erhitzen auf 70° , wodurch jene fast garnicht alteriert wird, von der Saccharogenase befreit werden. (C. r. soc. de biologie 87. 1183—84. 1922. Kopenhagen, Lab. Carlsberg.) OHLE.

E. Winterstein und A. Guyer, *Weitere Beiträge zur Kenntnis des Taxins*. II. Mitteilung. (I. vgl. WINTERSTEIN u. IATRIDES, Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 240; C. 1922. I. 503.) Eichenblätter verschiedener Herkunft zeigen keine bemerkenswerten Unterschiede im Taxingehalt, der in Blättern männlicher höher als in denen weiblicher ist. Äste u. Jungsprossen enthalten nur geringe Mengen. — Alle Verss., das Taxin oder seine Salze krystallin. zu gewinnen, scheiterten. Als neue charakterist. u. empfindliche Farbrk. wird intensive Grünfärbung mit alkoh. HCl angegeben. Einw. nitrosen Gase auf äth. Lsg. zers. das Alkaloid nicht, liefert Gemisch von Nitrit u. Nitrat. Dest. des Taxins für sich liefert eine kleine Menge *Zimtsäure*, Dest. über Zn-Staub *Styrol*. Das *Jodmethylat*, jetzt als $C_{37}H_{51}O_{10}N \cdot CH_3J$ erkannt, ist auch in k. W. l. u. wird durch h. W. nach kurzer Zeit langsam ebenso wie durch Alkali zers. Das N-freie Spaltprod., jetzt als $C_{35}H_{44}O_{10}$ erwiesen, liefert bei Dest. u. bei Spaltung mit Säuren *Zimtsäure*, bei Oxydation mit $KMnO_4$, wobei intensiver Geruch nach $C_6H_5 \cdot CHO$, *Benzoesäure*, durch Einw. von Laugen in der Kälte Essig- u. *Zimtsäure* neben einem nicht näher bestimmten, in W. l. Prod. — Oxydation des Taxins mit PbO_2 , gibt Benzoe- u. Oxalsäure neben CH_2O , Einw. von Laugen Essigsäure (1 Mol.), wenig *Zimtsäure* u. einen amorphen, N-haltigen Körper, der noch die meisten Taxinrk. zeigt. Aus diesem wie aus Taxin selbst entsteht durch Spaltung mit Säure neben *Zimtsäure* u. harziger Substanz eine krystallin. N-haltige, auch krystallin. Salze liefernde Verb. $C_{11}H_{15}O_2N$, bei Erhitzen über F. unter B. von *Zimtsäure* u. $(CH_3)_2NH$ zers., durch $KMnO_4$ zu *Benzoesäure* u. wenig Benzamid oxydiert, die als β -*Dimethylaminohydrozimtsäure* angesprochen wird. Auf Grund dieser Ergebnisse wird dem Taxin die folgende vorläufige Formel gegeben, wobei noch ungewiß bleibt, in welcher Weise der N-haltige Komplex an den Rest gebunden ist: $C_6H_5 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot COO(C_{24}H_{34}O_8) \cdot OOC \cdot CH_2$. Bei Einw. von Pilzen u. Bakterien erleidet Taxin Zers., wobei größtenteils andere Spaltprodd. als durch chem. Agenzien auftreten. Bzgl. der physiol. Eigenschaften wird auf die eingehende Unters. von PENNINGER (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 29. 310; C. 1923. I. 553) verwiesen, im übrigen festgestellt, daß bei Kaninchen Gewöhnung

an per os gegebenes Toxin bis zur 3-fachen letalen Dosis möglich ist, daß intravenöse Anwendung bereits bei 1 mg pro kg Änderung des Blutdruckes verursacht, bei 2 mg tötet. Als Abbauprod. durch den tier. Organismus wurde Benzoesäure, im Harn teilweise als Hippursäure nachgewiesen. — Da Beziehungen in der Konst. mit *Veratrin* vermutet worden, wurde dessen Jodmethylat hergestellt (F. 220–224°, Zers.) u. mit NaOH schwach gekocht; dabei trat kein Basengeruch auf, so daß wohl eine andere Art der N-Bindung vorliegen dürfte.

Versuchsteil. Die Darst. des Taxins wurde dahin geändert, daß der saure Auszug mit NaOH alkaliert u. mit Bzl. ausgezogen wird. Für Herst. wurde das Blattmaterial auch mit Kalkmilch verrieben, nach 2-tägigem Antrocknen mit Bzl. 4 Stdn. durchgerührt, ausgepreßt, die Lsg. filtriert, mit 1%ig. H_2SO_4 ausgeschüttelt, aus dieser das Alkaloid durch schwache NaOH freigemacht u. ausgeäthert. Die Ausbeute ist hierbei schlechter. Die Base wurde aus ganz frischen Blättern weiblicher Pflanzen rein weiß erhalten, Beginn des Sinterns dann erst bei 100°, vollständig geschm. 111°. — Das früher erwähnte Kondensationsprod. mit Phloroglucin aus den Prodd. der *Oxydation mit H_2O_2* , hat sich als Trichlorphloroglucin erwiesen. Als Oxydationsprod. in saurer Lsg. wurden hier Essig-, Benzoe-, u. Oxalsäure u. Benzamid nachgewiesen. — β -Dimethylaminohydrozimtsäure (vgl. oben), in freiem Zustande bisher nicht rein erhalten. *Chlorhydrat*, spießförmige Krystalle, F. bei ziemlich raschem Erhitzen 173–174° (Zers.), sl. in W. mit stark saurer Rk., l. in Alkoholen, Pyridin, Aceton, unl. in Ä., Essigester, KW-stoffen, CS_2 , CCl_4 usw.; *Bromhydrat*, Nadeln, F. 183°; *Au-Salz*, gelbe Nadeln, F. 135–136°; *Pt-Salz*, lange Spieße, F. 208–210°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 175–229. Zürich, Agrikulturchem. Lab. d. Techn. Hochsch.) SPIEGEL.

Richard Willstätter und Adolf Pollinger, *Über Peroxydase*. 3. Abhandlung. (2. Vgl. LIEBIGS Ann. 422. 47; C. 1921. I. 739.) Im Interesse einer einheitlichen Bezeichnungswise der Masse in der Fermentchemie lassen Vff. den Ausdruck Menge-Wertprodukt fallen. An seine Stelle tritt die Peroxydase-Einheit (P.E.), unter der 1 g peroxydasehaltiger Substanz von der Purpurogallinzahl (P.Z.) 1 verstanden wird. Dieser Einheit entspricht der Peroxydasegehalt in 5 g frischen Meerrettichwurzeln von der dafür n. P.Z. = 0,2 oder die Enzymmenge in 20 g frischer weißer Rübe von der üblichen P.Z. 0,05. Der Begriff der P.Z. wird unverändert beibehalten; sie bedeutet also diejenige Menge Purpurogallin in mg, die von 1 mg Substanz im Medium von 5 g Pyrogallol, 50 mg H_2O_2 , gelöst in 2 l W. von 20,0° in 5 Min. gebildet werden kann, wobei jedoch zu beachten ist, daß die zu den Bestst. angewandte Substanzmenge so zu wählen ist, daß von ihr unter den obigen Bedingungen nur eine zwischen 15 u. 25 mg liegende Menge Purpurogallin erzeugt wird. Bei hochwertigen Peroxydasepräparaten, bei denen die Proportionalität zwischen Reaktionsdauer u. Fermentmenge schon nach einer Reaktionszeit von 5 Min. nicht mehr besteht, wird sie zur Best. der P.Z. auf 3 Min. abgekürzt u. der erhaltene Wert auf 5 Min. umgerechnet.

Grundlagen der Adsorptionsverfahren. Von *Tonerde* wird die Peroxydase aus wss. Lsg., auch aus sehr verd., nur sehr wenig adsorbiert, dagegen vollständig aus 50%ig. A. Das Adsorbat läßt sich durch W., am besten CO_2 -haltiges, leicht wieder zerlegen. Dieses Verh. erinnert an die Eigenschaften amphoterer Verbb., z. B. Polypeptide, die in wss. Lsg. neutral reagieren, in alkoh. Lsg. dagegen als Carbonsäuren, u. neutral reagierende Alkalisalze liefern. Es scheint demnach der Adsorption des Enzyms aus der alkoh. Lsg. durch Tonerde ein Neutralisationsvorgang zugrunde zu liegen. Im Gegensatz zur Pankreasamylase sind es bei der Peroxydase nicht Begleitstoffe, die das Verh. des Ferments bei der Adsorption durch Tonerde bestimmen, sondern es ist das Ferment selbst, da auch die reinsten bisher erhaltenen Präparate diese Eigenschaft bewahrt haben. Mit steigendem

Reinheitsgrade nimmt allerdings die Adsorbierbarkeit etwas ab, was auf der Abtrennung von Beimischungen beruhen dürfte, die der Peroxydase im Adsorptionsverh. vermutlich sehr nahe stehen. Die verschiedenen Tonerdesorten sind bzgl. ihres Adsorptionsvermögens nicht gleichwertig. Am besten erwies sich eine als B bezeichnete Sorte, die nach der in der zweiten Abhandlung gegebenen Vorschrift durch Fällung mit NH_3 , aber ohne längeres Kochen bereitet wurde. — *Kaolin*, u. zwar am besten mit sd. HCl vorbehandeltes, adsorbiert das Ferment bereits aus wss. Lsg. gut in mit der Verd. steigendem Maße. Durch Zusatz von Eg. bis zu einer Konz. von $\frac{1}{50}$ -n. wird die Adsorbierbarkeit des Ferments weiterhin erhöht. Bei der Adsorption aus wss.-alkoh. Lsgg. spielt die Verd. keine Rolle. Die bas. Eigenschaften des Ferments überwiegen also die sauren. Bei der Adsorption durch Kaolin bleiben die glucosid. Beimengungen in der Mutterlauge zurück. Das aus dem Kaolin-Nd. mit sehr verd. NH_3 eluierte Ferment gibt nicht mehr die Rk. von MOLISCH. Bei der Kaolinadsorption beobachtet man stets einen scheinbaren Verlust an Enzym. Dieses Adsorbens scheint ähnlich zu wirken wie die amphotere pflanzliche Substanz oder wie Na_2HPO_4 , bezw. Dikaliumcitrat, die die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen u. gleichzeitig die B. eines besonders reinen Purpurogallins, frei von dem gewöhnlich auftretenden rosafarbigem Nebenprod., verursachen. Infolge dieses scheinbaren Enzymverlustes findet man bei der Elution des Ferments eine 100% überschreitende Ausbeute. Die Reinigung mit Kaolin ist zweckmäßig erst dann anzuwenden, wenn durch Vorbehandlung mit Tonerde eine P.Z. von über 700 erreicht ist, da erst bei solchen Präparaten sowohl die Adsorption wie die Elution quantitativ verlaufen, bei weniger reinen Präparaten, dagegen mit beträchtlichen Verlusten verknüpft sind. — *Tannin* fällt auch aus den Lsgg. der reinsten Präparate violettstichige bräunliche Flocken. Diese Rk. kommt daher wahrscheinlich dem Enzym selbst zu. *Gallussäure* fällt die Peroxydase weder aus wss. noch aus alkoh. (50%ig.) Lsg. Dagegen wird es von ausfallendem Bleigallat mitgerissen. Der Nd. gibt beim Auswaschen mit W. nur wenig Enzym ab, mehr an NaHCO_3 -Lsg., wobei er pulvrig krystallin. wird. Dabei geht aber ein Teil der Gallussäure mit in Lsg. Das aus dem Nd. mit H_2S entstehende PbS hält die Peroxydase so fest, daß sie mit den üblichen Mitteln nicht eluiert werden kann. Durch das Tanninverf. gelingt es, den *Fe-Gehalt* der Peroxydasepräparate ganz wesentlich herabzudrücken. Jedoch läßt sich dieses Reinigungsmittel mit Erfolg nur bei hochwertigen Präparaten (von P.Z. ca. 2000) anwenden, da sonst die Elution Schwierigkeiten macht. Die Tanninfällung wird in Eg.-haltigem verd. A. aufgelöst, u. durch Adsorption an Kaolin die Peroxydase vom Tannin getrennt.

Hemmungserscheinungen. Die Unsicherheit, mit der die Reinigungsprozesse in quantitativer Hinsicht behaftet sind, u. die oftmals in ihrem Verlaufe beobachteten unerklärlichen Enzymverluste lassen Zweifel daran aufkommen, ob die bisher allgemein angenommene Voraussetzung, die Begleitstoffe würden die enzymat. Wirksamkeit der Peroxydase nicht beeinflussen, wirklich zulässig ist. Vff. werfen daher die Frage auf, ob nicht manche Verluste nur vorgetäuscht werden durch Zersetzungsprod., die dem Enzym noch sehr nahe stehen, sich mit ihm assoziieren u. dadurch eine Störung der Reaktionssphäre seiner aktiven Gruppe bedingen, was eine Hemmung der enzymat. Wirksamkeit, also die Auffindung zu niedriger P.Z.-Werte zur Folge hätte. Für diese Annahme sprechen zwei Beobachtungen, nach denen es einerseits gelingt, gealterte Präparate nach dem Adsorptionsverf. wieder auf einen höheren Reinheitsgrad zu heben, andererseits die peroxydat. Wrgk. spontan zunimmt, z. B. beim Aufbewahren ihrer Lsgg., u. von wenig reinen Präparaten auch in trockenem Zustand, bei der Adsorption, beim Eindampfen der Lsgg. u. bei der Isolierung der Präparate. Als vorläufige Erklärung für diesen

letztenannten Erscheinungskomplex betrachten Vff. die weiter fortschreitende Zers. der Hemmungstoffe zu inaktiven Substanzen.

Peroxydasepräparate. Vff. beschreiben die Darst. von zwei hochwertigen Fermentpräparaten, von denen das eine nur durch Tonerde u. Kaolinadsorptionen, das zweite außerdem über das Tanninadsorbat gereinigt worden ist. Die Ergebnisse sind im letzten Beispiel gleichmäßiger, jedoch Ausbeute u. Reinheitsgrad nicht besser als im ersten Falle. Bzgl. der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Man erhielt nach beiden Verff. Präparate von P.Z.-Werte >3000 . Sie gaben nicht mehr die Rkk. auf Eiweiß u. Kohlenhydrate, von Tannin werden ihre Lsgg. vollständig gefällt u. geben mit J-KJ-Lsg. einen flockigen, braunen Nd. $HgCl_2$ oder Uranylacetat rufen keine Veränderungen hervor, mit Phosphorwolframsäure erhält man nur eine schwache Trübung. Beim Erhitzen gibt die Substanz Kaffeeröstgeruch u. verkohlt langsam, ohne erhebliche Mengen von Dämpfen zu entwickeln. Sie ist schwer verbrennbar. Pyrrolrk. gibt sie nicht. Die Lsgg. besitzen eine schöne, aber nicht intensive hellrotbräunliche Farbe. Die verd. Lsgg. geben auf Zusatz von A. zuerst Farbumschlag in einen grünlischen, darauf wieder in einen rötlichen Ton. Die eingetrockneten Präparate sind durchsichtig braune, hornähnliche Massen, als feines Pulver hellbraun. — Die Beziehungen zwischen Farbe u. peroxydat. Wrkg. wurden während des Reinigungsprozesses vergleichend untersucht. Infolge experimenteller Schwierigkeiten sind die Ergebnisse noch wenig durchsichtig, doch lassen sich daraus bereits folgende Schlüsse ziehen: Sowohl bei der Reinigung der rohen Peroxydase durch Tonerde- u. Kaolinadsorptionen, wie bei der Abtrennung von Fe-Verbb. durch Tannin geht mehr Farbe als peroxydat. Wrkg. verloren, was auf die Abtrennung von farbigen Begleitstoffen hindeutet. Die reinere Peroxydase verliert bei weiterer Reinigung mehr an Enzymwrkg. als an Farbe, woraus hervorgeht, daß die Zers. des Enzyms ohne Farbverlust erfolgt. — In der zweiten Abhandlung dieser Reihe wurde mitgeteilt, daß ein Teil der Peroxydase aus den Zellen der Pflanzenwurzel leicht hinausdiffundiert, ein anderer sehr schwer oder gar nicht. Durch die Feststellung, daß die durch Kaolinbehandlung gereinigte Peroxydase keine Zucker-, bezw. Kohlenhydratrk. mehr gibt, ist einer der damals gegebenen Erklärungsverss. der Boden entzogen worden. Wie später ausführlich mitgeteilt werden soll, läßt sich indessen mit verd. $NaHCO_3$ die gesamte Fermentmenge aus Meerrettich oder Rübe extrahieren, u. es ist wahrscheinlich, daß ein Teil der Peroxydase im Zellsaft gel., ein anderer Teil am Protoplasma gebunden ist u. dieser erst durch völlige Zerstörung der Zellstruktur freigelegt wird. — Der früher erhobene Befund, daß der Fe-Gehalt der Peroxydasepräparate ungefähr proportional mit der P.Z. ansteigt, läßt sich bei weiterer Reinigung nicht mehr bestätigen. Insbesondere kann mit Hilfe der Tanninfällung der Fe-Gehalt eines Präparates von der P.Z. 1500 auf 0,04% heruntergedrückt werden. Die Fe-Bestst. wurden nach der Rhodanidmethode von WILLSTÄTTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1152; C. 1922. II. 358) ausgeführt, die den sehr kleinen zur Analyse gelangenden Fe-Mengen angepaßt wurde. Ein anderes Präparat von P.Z. ca. 2000 u. einem Fe-Gehalt von 0,11% wurde durch die Tanninmethone auf P.Z. 3070 u. Fe-Gehalt 0,064% gebracht. — Der P-Gehalt der Peroxydase ist Verunreinigungen zuzuschreiben. In einem Präparat von P.Z. 2000 wurden nach der nephelometr. Methode von KLEINMANN nur noch 0,027% P gefunden.

Präparat von der P.Z.	C	H	N
1335	45,56 (47,04)	6,7 (6,9)	10,34 (10,62)
2000	45,50 (49,10)	6,86 (7,41)	10,93 (11,80)
2070	45,06 (49,41)	7,14 (7,83)	10,78 (11,82)
2000	44,69 (46,78)	7,61 (7,96)	12,97 (13,57)
3070	42,63 (45,97)	7,98 (8,60)	8,69 (9,37)

Die Ergebnisse der Elementaranalysen sind in der Tabelle zusammengestellt. Die eingeklammerten Zahlen sind für die aschefreie Substanz berechnet. (LIEBIGS Ann. 430. 289—319. München, Chem. Lab. der Bayer. Akad. der Wissensch.) OHLE.

Tatsuo Kariyone und Yushiro Kimura, *Über die Bestandteile der Pirsichblätter*. In Blättern der in Japan kultivierten Pirsichbäume, *Pirus sinensis* LINDL. (I.) u. *P. communis* L. (II.), fanden Vff. in %:

	Wasser	Asche	Arbutin (in trockenen Blättern)	Tannin
I. Juli	57,856	7,996	0,300	2,405
I. September	49,792	2,960	0,170	2,910
II.	58,260	2,212	0,577	8,140

(Journ. Pharm. Soc. Japan 1923. Nr. 494. 23.)

SPIEGEL.

Marcel Mirande, *Über gewisse organoide produktive Gebilde (Sterinoplasten) in der Epidermis der Zwiebelschalen der weißen Lilie*. Es handelt sich um doppelbrechende Sphäroide von oft mehr als 30 μ Durchmesser. Aus diesen Körpern kristallisiert eine Substanz aus, die zur B. von Steinchen führt. Die Organoiden färben sich lebhaft unter Vitalfärbung, sind nicht l. in W., wohl aber in Alkoholen, Ä., Chlf., Aceton u. konz. Säuren. Nach Behandlung der Organite mit ammoniakalischer AgNO_3 -Lsg. werden sie unl. für A. Es handelt sich hier um ein pflanzliches Cholesterin. Die Hülle der Sterinoplasten besteht aus Proteinsubstanzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 327—30.)

LEWIN.

Marcel Mirande, *Über die proteolipoide Natur der Sterinoplasten der weißen Lilie*. (Vgl. vorst. Ref.) Der zentrale Teil der Sterinoplasten ist lipoider Natur, die Hülle ist aus Eiweißkörpern aufgebaut. Die Innenschicht der Hülle stellt ein feines Häutchen dar, das eine proteolipoide Zus. zeigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 596—98.)

LEWIN.

H. Yanagisawa und N. Takashima, *Zur Kenntnis des japanischen Vogelleims*. III. (II. vgl. Journ. Pharm. Soc. Japan 1922. Nr. 481. 2; C. 1922. III. 186.) Trochol liefert mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NCS}$ ein Diphenylcarbammat, $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_2(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$, farblose Prismen, F. 167°, ferner bei Einw. der entsprechenden Säuren Formylderiv., $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{O}_2\cdot\text{OCH}$, perlmutterglänzende Schuppen, F. 306°, u. Phthalestersäure, $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$, F. 224—228°. — Oxydation mit 30%ig. H_2O_2 in Eg. liefert das Keton(?) Trocholon, Trocholsuperoxyd u. Trocholsäure. Trocholon, $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_3$, Blättchen, F. 215°; Semicarbazon, F. 290°; Oxim, F. 217°. — Trocholsäure, $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_4$, feine, körnige Krystalle, F. 282°, liefert ein Diacetat vom F. 145°. — Trocholsuperoxyd, $(\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_5)_2$, amorphes Pulver, F. ca. 100°. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1923. Nr. 494. 24.)

SPIEGEL.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Erich Putter, *Die Bedeutung der physikalischen Chemie für die Bakteriologie*. Ausführliches Referat mit erschöpfenden Literaturangaben. (Klin. Wehchr. 2. 888—93. 936—40. Greifswald, Hygien. Inst.)

FRANK.

H. von Euler und Karl Myrbäck, *Enzymatische Analogiefälle zum Danysz-Effekt*. (Vgl. DANYSZ, Ann. Inst. Pasteur 16. 331; C. 1902. II. 295.) Zwischen der „Selbstregeneration“ der durch Schwermetallsalz vergifteten Saccharase (vgl. v. EULER u. SVANBERG, Fermentforschung 3. 330; C. 1920. III. 200) u. dem DANYSZ-Effekt besteht eine auffallende Analogie. Da diese Selbstregeneration aber in hochgereinigten Saccharaselsgg. ausbleibt, ist zu schließen, daß diese Erscheinung auf der Ggw. enzymat. unwirksamer Beimengungen der Saccharase beruht. Vielleicht wird das Metallion von der Saccharase relativ sehr schnell gebunden, dann setzt aber sofort eine langsamer verlaufende Rk. ein, durch die die Verunreinigungen mit den vergiftenden Metallionen reagieren u. diese so der Saccharase entziehen. Demnach ist möglicherweise auch der Danyszeffekt durch Bestandteile der Toxin-

lsgg. bedingt, die selbst keine Toxine sind, u. könnte dann in gereinigten Toxinlsgg. ebenfalls verschwinden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 33. 483—95. Stockholm, Biochem. Lab. d. Univ.)

WOLFF.

D. Prianischnikow, *Zur Frage über die Bedeutung des Calciums für die Pflanzen*. Gemeinschaftlich mit **M. Demontowitsch** ausgeführte Unterss. über den physiolog. Antagonismus freier Säuren u. der Ca-Salze u. über die Einw. der Neutralsalze auf die Toxizität der H⁺ ergaben, daß verd. Lsgg. der Salze der bivalenten Metalle *Mg, Mn, Ba, Sr, Ca* in Konz. von 0,0005—0,005-n. die Säureresistenz von *Elodea* u. der roten Rübe merklich erhöhten. Die Ca-Salze zeigten die stärkste antitox. Wrkg. Die Salze monovalenter Kationen — Na, K — hatten bei den angegebenen Verdünnungen keine oder eine nur sehr schwache Wrkg. gegen die H⁺. Bei Verwendung schwacher Salzlsgg. wurde keine spezif. Wrkg. der Anionen auf den Entgiftungseffekt der Salze beobachtet. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 41. 138—44. 1922.)

BERJU.

St. Jonesco, *Umwandlung des Chromogens der gelben Blüten von *Medicago falcata* unter der Wirkung einer Oxydase*. (Vgl. COMBES, C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 240; C. 1922. I. 1045.) Vf. hält daran fest, daß es sich bei seinen Verss. nicht um *Phlobatannine* gehandelt habe. Mit konz. H₂SO₄ liefert das Chromogen eine violettrote Farbe, die in Braun übergeht. Mit CH₃COOH erhält man dann Fluoreszenz. Mit *Tannin* erhält man diese Rk. nicht. Mit Na u. K erhält man eine gelbe Farbkr., während die Rk. mit *Tannin* rot ausfällt. Auch andere Farbkr. stehen im Gegensatz zu denen des *Tannins*. Alkaloide geben mit dem Chromogen keinen Nd., während *Tannin* einen weißen Nd. gibt. Nach Vf. steht das Pigment den *Phenolen* nahe. Durch Oxydation geht das Pigment in ein *Anthocyan* über. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 592—95. 1922.)

LEWIN.

Marcel Mirande, *Über die Beziehung zwischen Anthocyanin und Oxydasen*. (Vgl. vorst. Ref. u. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 711; C. 1923. I. 691.) In allen Teilen der Lilienzwiebel fand Vf. *Oxydasen*. Die Anthocyaninbildung bleibt aus bei völligem Abschluß von O₂. Wahrscheinlich läuft der Oxydationsvorgang während der B. der Phenol-Chromogenverb. ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 595—97. 1922.)*

LEWIN.

F. Schanz †, *Erscheinungen der optischen Sensibilisation bei den Pflanzen*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 190. 311; C. 1922. I. 595.) In Wasserkulturen mit Buschbohnen, die mit Lsgg. von Eosin u. Erythrosin versetzt worden waren, wurden die Pflanzen durch den Einfluß des Tageslichtes innerhalb 24 Stdn. getötet, während die Pflanzen der nicht mit diesen Sensibilatoren versetzten Kulturen sich in n. Weise weiter entwickelten. Eine in gleicher Weise behandelte, aber im Dunkeln aufbewahrte Versuchsserie, entwickelte sich durchweg gleichmäßig etioliert weiter. Diese Verss. zeigen, daß bei den Pflanzen, ebenso wie Vf. bei seinen Tierverss. nachgewiesen hat, sich durch Sensibilisation Lichtschlag erzeugen läßt. Bei ähnlichen Verss. mit Topfkulturen der gleichen Pflanzen verhielt sich ein Teil der Eosinpflanzen wie im Gebirge wachsende Pflanzen. Es ist daher denkbar, daß durch das Eosin die Wrkg. des kurzwelligen Lichtes auf die Pflanzen erhöht wird. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 41. 165—70. 1922.)

BERJU.

L. W. Larson und **W. P. Larson**, *Faktoren, die den Fettgehalt der Bakterien beherrschen, und der Einfluß von Fett auf Hautbildung*. Verss. an *Colibacillen*, *Staphylokokken*, *Bac. mucosus* u. *Bac. megatherium* zeigen einen je nach Nährboden u. Bakterienart schwankenden Gehalt an in Öl l. Stoffen. Kohlenhydrate u. Glycerin werden nur dann in Fett verwandelt, wenn sie von den betreffenden Bakterien nicht zers. werden. Der Fettgehalt des *Tuberkelbacillus* ist nicht abhängig von der Virulenz, sondern von seiner biol. Wrkg. auf Glycerin des Nährbodens, seine Säurefestigkeit nicht von der Menge des Fettes, sondern von dessen Art u.

von Ggw. anderer Stoffe. — Hautbildung der Bakterien hängt sowohl von ihrem Fettgehalt als auch von der Oberflächenspannung des Mediums ab. (Journ. of infect. dis. 31. 407—15. 1922. Minneapolis, Univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. 17. 410. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Ivan C. Hall und Samuel B. Randall, *Die Säurebildung des Bacillus Welchii*. Der Prozeß verläuft in Peptonfleischnährmedium mit Überschuß verschiedener Zuckerarten in einer Kurve, die Zerstörung ursprünglich gebildeter Säure vermuten läßt, da gerade bei Zuckerüberschuß Rückgang der $[H^+]$ u. der titrierbaren Acidität eintritt. Aus Milchzucker wird besonders wenig Säure gebildet. (Journ. of infect. dis. 31. 483—93. 1922; Ber. ges. Physiol. 17. 411. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Edwin Scheidegger, *Studien zum Bakteriophagenproblem*. IV. Mitteilung. *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf das lytische Agens und den Ablauf der übertragbaren Bakteriolyse*. (III. vgl. DOERR u. BERGER, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 97. 422; C. 1923. I. 1600.) Eine $pH = 4,5$ entsprechende $[H^+]$ schädigt das lyt. Agens in mehreren Stdn. bei 20—37° nicht, zerstört es aber bei 56° in 2 Stdn. vollständig oder fast vollständig, während in kürzerer Zeit nur quantitative Abnahme stattfindet. Bei 37° entwickelt sich Bact. coli in derart saurer, lysinhaltiger Bouillon ungestört ohne Annahme neuer erblicher Eigenschaften, während das lyt. Prinzip weder Vermehrung noch Verminderung erfährt. Herst. von neutraler oder schwach alkal. Rk. bringt dann das Bakteriophagenphänomen sofort in Gang. Diese Erscheinungen sprechen für die unbelebte Natur des lyt. Prinzips. (Ztschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. 99. 403—16. Basel, Hyg. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

E. Pozerski und Max M. Lévy, *Über die Exkretion von Phosphorverbindungen durch Mikroben*. Mit Hilfe einer von BORDE (Bl. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux 1. 1921) angegebenen Methode stellen Vf. fest, daß Shigabacillen u. Proteus vulgaris, wenn sie in dest. W. suspendiert im Brutschrank bei 37° gehalten werden, beträchtliche Mengen P-haltiger Prodd. sezernieren. Diese Absonderung findet solange statt, als noch lebende Bacillen anwesend sind. Durch Erhitzen abgetötete Bakterien geben keine derartigen Substanzen ab. — Die Rk. von BORDE wurde in der Weise angestellt, daß 5 ccm der klar zentrifugierten Fl. mit 4 Tropfen Sulfo-molybdänreagenz u. dann mit 2 Tropfen frisch bereiteter $SnCl_2$ -Lsg. versetzt werden. Eine Blaufärbung zeigt die Ggw. von P-haltiger Substanz an. Die Rk. ist sehr empfindlich, daher müssen die Reagenzien P-frei sein u. die Gefäße dürfen keine P-Verbb. an dest. W. abgeben. 0,005 mg NH_4 - bzw. Na-Phosphat können mit dieser Rk. noch nachgewiesen werden. (C. r. soc. de biologie 87. 1157—59. 1922. Inst. Pasteur.) OHLE.

Ch. Dopter, J. Dumas und Combiesco, *Über die Natur des Dysenterietoxins*. Die Angaben der amerkan. Forscher OLITSKY u. KLEGER, daß die Shigabacillen ein thermolabiles Exotoxin, welches die nervösen Symptome hervorrufen soll, u. ein thermostabiles Endotoxin, das die Darmsymptome erzeugen soll, produzieren, können nicht bestätigt werden. (C. r. soc. de biologie 87. 1140—41. 1922.) OHLE.

K. G. Dernby und S. Siwe, *Die proteolytischen Enzyme der Diphtheriebacillen und ihre Beziehungen zum Toxin*. Die Diphtheriebacillen enthalten eine Endo-tryptase die das Ansteigen des pH in ihren alten Kulturen bedingt, in denen durch autolyt. Zerfall der Bakterienleiber das Ferment in Freiheit gesetzt wird. Ebenso wie die Pankreastryptase wirkt es schädigend auf das Toxin ein. (C. r. soc. de biologie 87. 1177. 1922. Stockholm, Bakteriolog. Lab. des Schwed. Staates.) OHLE.

E. Wollman, A. Urbain und J. Ostrowsky, *Anwendung der Colitechnik beim Studium der proteolytischen Fähigkeit von Streptokokken*. Mit Hilfe der früher (C. r. soc. de biologie 82. 1263; C. 1920. I. 537) mitgeteilten Methodik, die darauf beruht, daß B. coli Albumine wie Na-Albuminat oder Caseinat nicht anzugreifen

vermag, haben Vf. festgestellt, daß sowohl die pathogenen als auch die nicht pathogenen Streptokokkenstämme proteolyt. wirksam sind, da ihre Kulturen auf diesen Proteinen oder menschlichem Serum nach Beimpfung mit *B. coli* Indol bilden, das sich nach 48 Stdn. mittels der EHRlich'schen Rk. nachweisen läßt. (C. r. soc. de biologie 87. 1138—39. 1922. Inst. Pasteur u. Labor. der Militärveterinäre.) OHLE.

3. Tierchemie.

Fritz Laquer, *Einiges über die physiologische Bedeutung der Phosphorsäure*. Zusammenfassende Übersicht. (Naturwissenschaften 11. 300—4. Frankfurt a. M.) LEW.

G. Quagliariello, *Das Hämocyanin*. Zusammenfassende Darst. (Naturwissenschaften 11. 261—68. Neapel.) LEWIN.

Karl Grunenberg, *Über die Differenzierung des Serumbilirubins durch seine Chloroformlöslichkeit*. Die von verschiedenen Autoren festgestellten zwei Bilirubinmodifikationen unterscheiden sich nach Vf. auch noch durch ihre verschiedene Löslichkeit beim Ausschütteln mit Chlf. In einer Reihe klin. Fälle mit Bilirubinämie fand Vf., daß das Bilirubin annähernd quantitativ in Chlf. übergeht; das „indirekte“ Bilirubin ist fast vollständig in Chlf. l. Das Bilirubin des Rückstandes geht nach Behandlung mit Aceton u. Ä. nur in Chlf. über, wenn dieses angesäuert ist. Wurde das Citratplasma des Blutes dieser Patienten vorher angesäuert, so ging weniger Bilirubin in Chlf. über. Nach vorheriger Alkalinisierung des Citratplasmas gingen höchstens Spuren von Bilirubin in Chlf. über. Vf. konnte mit seiner Methode der Rückstandbehandlung mehr Bilirubin in Chlf. bringen als ohne Alkalinisierung des Citratplasmas. Bei Bilirubinämie infolge eines mechan. Ikterus stand die in Chlf. übergehende Menge Bilirubin nicht im Verhältnis zur Menge des Bilirubins im Blut; es war also größtenteils nicht l. in Chlf. Hier bewirkte die vorhergehende Ansäuerung einen gesteigerten Übergang des Bilirubins in Chlf. Stauungsbilirubin mit direkter Diazork. ist sonach größtenteils nicht l. in Chlf. Zwischen der Diazork. u. dem Auftreten der beiden Bilirubinmodifikationen besteht ein Zusammenhang derart, daß das Alkali der Gallenwege wohl eine intramolekulare Atomverschiebung im Bilirubinmolekül zustande bringt, dessen Ausdruck die „direkte“ Diazork., wie auch die schwerere Löslichkeit in Chlf. ist. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 31. 119—46. Berlin.) LEWIN.

E. Fauré-Fremiet und Henriette Garrault, *Untersuchungen über die Fett- und Lipoidsubstanzen des Forelleneies (Trutta fario)*. Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1923. I. 694. Nachzutragen ist, daß auf einige Schwierigkeiten bei Anwendung des Verf. von KUMAGAWA u. SUTO hingewiesen wird, B. eines sehr reichlichen N-haltigen Nd. (Vitelline) u. unvollständige Verseifung der Lipide. Die histochem. zuweilen in der Randschicht des Eicytoplasmas gefundenen öligen Tröpfchen bestehen wahrscheinlich aus Oleomyristylglyceriden. Phosphatide u. Cholesterin sind anscheinend mit dem Cytoplasma inniger verbunden. (Bull. de la soc. de chim. biol. 4. 379—87. 1922; Ber. ges. Physiol. 17. 290. Ref. FARKAS.) SP.

4. Tierphysiologie.

Sotaro Kai, *Ist Phospholipin Bestandteil hydrolytischer Enzyme?* Von Kephalin, auch nach Extraktion mit Bzl., wurde kein fördernder Einfluß auf Wrkg. von Pepsin, Pepsinogen, Lab u. Trypsin festgestellt, durch größere Mengen sogar hemmender. (Japan. med. world 2. 291—96. 1922. Univ. of Cincinnati; Ber. ges. Physiol. 17. 407. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

Camillo Artom, *Über das Verhalten der getrockneten Enzyme in der Wärme*. II. *Die Enzyme der Darmschleimhäute*. (I. vgl. Arch. Farmalogica sperim. 33. 1; C. 1922. III. 1012.) Die bei Zimmertemp. getrocknete Darmschleimhaut des Hundes verliert nach $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen auf 60° als wss. Suspension ihre Inversionsfähigkeit,

auf 80° auch ihre protelyt. Wirksamkeit. Erhitzt man sie dagegen in trockenem Zustande $\frac{1}{2}$ Stde. sogar auf 100°, so wird die Aktivität der beiden Fermente wohl geschwächt, aber nicht vernichtet, u. zwar um ca. 60% bzw. 40%. (Arch. Farmacologica 34. 131—44. 1922. Messina, Univ.) OHLE.

Emil Abderhalden und Andor Fodor, *Studien über die Pepsinwirkung*. Durch kurze Extraktion von Magenschleimhaut mit Säure gewonnene Auszüge gaben keine Eiweißrk., hatten aber bei starker Biuretrk. bedeutende Verdauungswrkg.; die Pepsinwrkg. ist also zunächst an keinen proteinartigen Stoff gebunden. Dialysierter u. nichtdialysierter HCl-Auszug zeigen keine auffallenden Unterschiede des Wirkungsgrades. — Durch Anwendung von Ultrafiltraten u. Dialysaten ließ sich zeigen, daß die Pepsinwrkg. nicht einheitlich ist, sondern sich aus mindestens zwei Teilvorgängen zusammensetzt, von denen einer keine Änderung der Formoltitrationszahl oder des refraktometr. Wertes, wohl aber bedeutende Leitfähigkeitsverminderung hervorbringt, der zweite in dieser Richtung zwar auch noch, aber unbedeutend wirkt, beträchtlich dagegen in jenen. Der erste, vorwiegend physikal., tritt sofort, der zweite erst nach längerer Zeit ein. Bei schwacher Alkalinität, besonders aber im isoelekt. Intervall tritt prakt. keine Verdauung, dagegen ein Abfall der Formoltiterwerte ein, der bei saurer Rk. ausbleibt. (Fermentforschung 7. 61—67. Halle a. S., Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Friedl Weber, *Enzymatische Regulation der Spaltöffnungsbewegung*. Übersicht über die Versuchsergebnisse über die Bedeutung der Diastase bei der Funktion der Spaltöffnungen. (Naturwissenschaften 11. 309—16. Graz.) LEWIN.

Leo Jarno, *Über das Antipepsin des Magensaftes*. Vf. stellte Hemmung der Pepsinwrkg. durch Galle, stark durch Gallensäuresalze, mäßig durch Cholsäure u. Lipoide, mehr oder weniger stark durch Glykokoll, Leucin, Tyrosin, Alanin, Asparaginsäure u. Cystin (Na-Salze stärker als freie Aminosäuren) fest, ferner antipept. Wrkg. von Magensäften nur bei Ggw. von Gallensäuren, hält danach das Antipepsin des Magensaftes für ident. mit Galle. *Taurocholsaures Na* wird zur Behandlung des *Ulcus ventriculi* empfohlen. (Arch. f. Verdauungskrankh. 30. 191—202. 1922. Budapest, Hyg.-bakteriol. Inst.; Ber. ges. Physiol. 17. 342. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

Erna Schlossmann, *Zur Kenntnis des lipolytischen Milchfermentes*. Krit. Temp. für Frauenmilchlipase 64—65°. Das Ferment kann durch Schütteln nicht inaktiviert werden. Zusatz von > 3 Teilen Kuhmilch zur Frauenmilch hebt die Wirksamkeit auf. (Ztschr. f. Kinderheilk. 33. 218—22. 1922. Dortmund, Städt. Krankenhaus; Ber. ges. Physiol. 17. 406. Ref. DAVIDSOHN.) SPIEGEL.

Kiko Goto, *Über den Chlor-, Schwefel- und Phosphorgehalt des Blutes und der Gewebe von Hungertieren*. Cl zeigt im Hungerzustande von Beginn an Steigen mit einem Maximum nach 10 Tagen, nicht lediglich durch Konz. des Blutes erklärbar. Gesamt-S wird wenig verändert, der „extrahierbare“ S (S in organ. Bindung?) weist Schwankungen ohne gesetzmäßige Beziehung zu Dauer u. Stärke des Hungerzustandes auf. Gesamt-P fällt langsam nach kurzem Anstieg, extrahierbarer P umgekehrt. — Im Salzgehalt der einzelnen Organe fanden sich mehrfach recht beträchtliche Schwankungen ohne gesetzmäßige Beziehungen. (Tōhoku Journ. of exp. med. 3. 195—205. 1922. Sendai, Imp. Univ.; Ber. ges. Physiol. 17. 358—59. Ref. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

Arthur van Dessel, *Die Verteilung des Chloroforms im Blute*. In Nachprüfung der Arbeiten von POHL u. NICLOUX stellt Vf. im Gegensatze zu deren Angaben fest, daß von im Blute vorhandenem Chlf. mindestens ebenso viel im Serum wie in den Blutkörperchen sich findet, entsprechend dem höheren Lipoidgehalte von jenem. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de therap. 27. 1—22. 1922. Louvain, Lab. de therap.; Ber. ges. Physiol. 17. 197. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

Joseph Vorschütz, *Worauf beruht das Wesen der einfachen, wie der Gruppen-Hämagglutination und die verschiedene Ladung der roten Blutkörperchen?* (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 186. 290; C. 1921. III. 141.) Im Gegensatz zu anderen Autoren unterscheidet Vf. nicht 4, sondern 5 Agglutinationsgruppen. Ausschlaggebend ist für das Zustandekommen der Agglutination die verschiedene quantitative Ladung der Erythrocyten, innerhalb einer Species sowohl als auch verschiedener Rassen. Maßgebend ist ferner noch die Globulinkonz. Zellen mit höherem Eiweißgehalt senken sich schneller als solche mit niedrigerem Eiweißgehalt. (Ztschr. f. klin. Med. 96. 383—90. Köln.) LEWIN.

Erich Gabbe, *Untersuchungen über die elektrische Ladung der Blutkörperchen.* Vergleichende Unters. der Senkungsgeschwindigkeit der Körperchen im eigenen Plasma u. der Umladbarkeit durch La-Ionen der in NaCl-haltiger Rohrzuckerlag. suspendierten Körperchen läßt keine gesetzmäßigen Beziehungen zwischen den durch beide Methoden feststellbaren Größen erkennen. Auf die Ladung ist die Art der Anionen von spezif. Einfluß; ähnlicher Einfluß der Art ein- u. zweiwertiger Kationen ist nicht nachweisbar. Die Anionen ergeben, nach ihrer Fähigkeit zur Aufladung geordnet, die Hofmeistersche Reihe. Die mangelnde Übereinstimmung zwischen Senkungsgeschwindigkeit u. Umladbarkeit wird darauf bezogen, daß die Ladung der Körperchen in ihrem eigenen Plasma durch Verdünnung mit einer Umladungsfl. von konstanter Zus. geändert wird. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 33. 324—37. Köln, Med. Klin. Lindenburg; Berlin, Pathol. Inst. d. Charité.) WOLFF.

Stefan Went, *Über die agglutinierende Wirkung der Serumfraktionen.* Der mittels der verschiedenen Methoden gewonnene Nd. aus dem Serum entspricht sicherlich den *Globulinen*. Aber nicht in allen Fällen werden die Agglutinine mit den Globulinen ausgeschieden. Beim Ausfällen der Agglutinine spielen physikal. Vorgänge, vor allem Adsorption eine Rolle. Bei der Globulinausfällung reißt das Präcipitat einen Teil der Agglutinine mit. Der Globulinnd., der durch Dialyse, CO₂ u. HCl gewonnen wird, enthält keine Agglutinine, wohl aber der Nd. bei Aussalzung mit (NH₄)₂SO₄, MgSO₄ u. Na₂SO₄. Am vollständigsten findet die Adsorption in salzhaltigen Medien statt, ungünstig ist ein Medium ohne Salz oder Säure. Agglutinine sind hiernach nicht ident. mit Globulinen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 35. 503—22. Budapest.) LEWIN.

Franz Skrop, *Über die Isolierung und Bestimmung der komplementbindenden Substanz syphilitischer Sera.* I. Mitteilung. Aus den Eiweißfraktionen u. den Lipoiden konnte Vf. die komplementbindende Substanz nicht isolieren. Durch Kataphorese ist sie vom Serum zu trennen. Die Substanz ist ausgesprochen elektropositiv u. findet sich in geringer Konz. auch in n. Serum. Da Komplement u. Antigen gleichfalls positive Ladung haben, hält Vf. die Komplementbindung für einen physikalisch-chem. Vorgang. Auch ohne Ggw. von Serum kann eine gewisse Antigenmenge Komplement binden. Die bei der Rk. verwendete Antigendosis kann ihre bindende Wrkg. nur in Ggw. von luet. Serum ausüben. Auf einem Plus an komplementbindender Substanz beruht auch die Labilität des Serum-eiweißes u. die Flockungsrk. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 35. 523—38. Budapest.) LEWIN.

Alex Radosavljevic, *Über Komplement bei Malaria.* Vf. findet Herabsetzung des Komplementgehalts des Bluteserums. Der Komplementschwund bei der Malaria erfolgt präparoxysmal im Zusammenhang mit der hämoklasischen Krise, u. zwar als Ausdruck einer Störung im Gleichgewicht der *Kolloide* des Blutplasmas. Diese Störung ist bedingt durch Einschwemmung von Zerfallsprodd. der Plasmodien u. Erythrocyten in die Blutbahn. Ob auch eine Komplementbindung infolge anaphylakt. Vorgänge im Malariaanfall der Komplementverarmung zugrunde liegt ent-

scheidet Vf. nicht. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 35. 429—46, Belgrad.)

LEWIN.

William A. Perlzweig, *Vorläufige Mitteilung über die Natur des immunisierenden Antigens des Pneumococcus. Typus I.* Das Mäuse immunisierende Antigen abgetöteter Pneumokokken findet sich in dem nach ROWLAND oder durch Fällung mit A. aus der Gallensalzlsg. gewonnenen Nucleoprotein, ist l. in 70—83%ig, nicht in 95—99%ig. A., l. in neutralen, sauren u. alkal. wss. Lsgg., in den letzten durch NaCl zerstörbar (?), gegen Verdauung widerstandsfähig. Es scheint dem Vitamin B nahezustehen. (Proc. of the New York pathol. soc. 21. 133—35. 1921; Ber. ges. Physiol. 17. 418. Ref. SELIGMANN.)

SPIEGEL.

Katami Haramaki, *Vitamine und Eisenstoffwechsel beim erwachsenen Individuum.* Ein Stoffwechselfers. bei einem mit ausgekochtem Fleisch poliertem Reis, Schweineschmalz u. Salzen ernährtem ausgewachsenem Hunde zeigte, daß der Körper auch ohne Vitamine Fe zu retinieren vermag. Wurden zu der Nahrung jetzt Vitamine (Zitronensaft, Butter statt Schmalz, u. Reiskleie) gegeben, so war die Fe-Bilanz gegen Schluß der Vitaminperiode etwas günstiger. (Biochem. Ztschr. 134. 354—59. 1922. Berlin.)

ARON.

S. Yoshie, *Über die Bedeutung der verschiedenen Vitamine für die Eisenassimilation beim heranwachsenden Individuum und über die Zusammensetzung der Körperasche bei vitaminfreier und vitaminhaltiger Ernährung.* (Vgl. HARAMAKI, Biochem. Ztschr. 134. 354; vorst. Ref.) Junge heranwachsende Mäuse wurden in 5 Gruppen mit einem Gemisch aus poliertem Reis, Salzen, u. dem Eisenpräparat *Triferrin* ernährt. Gruppe I erhielt als Zulage Butter, Gruppe II Reiskleie, Gruppe III frischen Kohlrübenpreßsaft, Gruppe IV blieb vitaminfrei, Gruppe V erhielt alle 3 Zulagen. Nach Verlauf von 4 Wochen wurden die Tiere analysiert. Das in der Kleie u. den Kohlrüben erhaltenen Vitamin B u. C haben einen ausschlaggebenden Einfluß auf die Größe des Eisengehaltes dieser Tiere. Vitamin A (Butter) ist nur von geringer Wrkg. auf die Fe-Assimilation bzw. Retention, wie die Unterschiede im Fe-Gehalt der verschiedenen Tiere zeigen. Auf das Körpergewicht gerechnet ist der Gesamtaschegehalt bei den vitaminfrei ernährten Tieren am höchsten. Es folgen die Tiere mit Butter, dann die mit Kohlrübenpreßsaft, dann die mit Reiskleie u. schließlich die Normaltiere. Da Ca, Mg u. P dem Gesamtaschegehalt parallel gehen, beruhen diese Veränderungen wahrscheinlich auf dem relativen Schwund von Weichteilen bzw. der Widerstandsfähigkeit des Skeletts gegenüber der avitaminösen Störung. Dafür sprechen auch die für K u. NaCl erhaltenen Werte. (Biochem. Ztschr. 134. 363—74. 1922. Berlin.)

ARON.

S. Yoshie, *Über den Einfluß der Funktion auf den Verlauf der Avitaminosen.* Wurden vitaminfrei ernährte junge Ratten gezwungen täglich in einer Lauftrammel 1—4 Stdn. zu laufen, so traten bei ihnen schwerere Funktionsstörungen im zentralen u. peripheren Nervensystem unter Körpergewichtsabnahme ein, als bei gleichartig ernährten Ruheratten. Die Lauftiere starben auch früher als die Vergleichsruheratten. N. ernährte Lauftiere zeigen im Vergleich zu Ruhetieren keine nennenswerte Schädigung durch die Laufarbeit. (Biochem. Ztschr. 134. 375—80. 1922. Berlin.)

ARON.

J. A. Collazo, *Untersuchungen über den Kohlehydratstoffwechsel bei der Avitaminose. I. Mitteilung. Über den Blutzucker.* Wurden Tauben, Hühner, Meerschweinchen u. Hunde vitaminfrei ernährt, so zeigte sich am deutlichsten bei Tauben, daß fast sofort mit Einsatz der vitaminfreien Ernährung eine progressive Senkung des Blutzuckergehaltes eintritt. Nach 10—14 Tagen ist gewöhnlich der tiefste Punkt der Kurve erreicht, u. es beginnt nunmehr der Blutzuckergehalt progressiv anzusteigen. Nicht alle Tiere erleben die ganze Kurve. Immer geht unmittelbar dem Eintritt des Todes eine Senkung des Blutzuckergehaltes voraus.

Bei den mit n. Nahrung unterernährten Tauben zeigten sich dieselben Verhältnisse wie bei den vitaminfrei ernährten Tauben. Die Auffassung der Avitaminose als einer Art Hungerzustand besteht demnach zu Recht. Die anfängliche Senkung des Blutzuckergehaltes wird darauf zurückgeführt, daß der zirkulierende Zucker in diesem hungerartigen Zustande im Stoffwechsel im gesteigerten Maße verbraucht wird. Zur Vermehrung des Blutzuckergehaltes kommt es, weil der zirkulierende Zucker bei der progressiven Krankheit nicht durch Glykolyse zerstört u. nicht zur Glykogenbildung verwendet wird, denn die Zelle ist in ihrer Assimilationsfähigkeit gestört. (Biochem. Ztschr. 134. 194—214. 1922. Montevideo-Berlin.) ARON.

J. A. Collazo, *Der Kohlehydratstoffwechsel bei Avitaminose*. II. Mitteilung. *Glykogen und Avitaminose*. (I. vgl. vorst. Ref.) Im hyperglykäm. Stadium der Avitaminose wurde bei verschiedenen Tieren Leber, Skelett u. Herzmuskeln, bei Hühnern u. Tauben der ganze Tierkörper so gut wie glykogenfrei gefunden. Einfach hungernde Tiere zeigen im letzten Stadium bei gleichzeitiger geringer Hyperglykämie einen wesentlich höheren Leber-, Herz- u. Muskelglykogengehalt. Die Veränderungen im Kohlehydratstoffwechsel waren bei den verschiedenen Tierarten die gleichen, ob Vitamin A, B oder C fehlten. (Biochem. Ztschr. 136. 20—25. Berlin.) ARON.

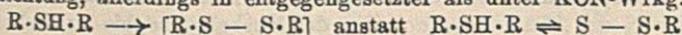
J. A. Collazo, *Der Kohlehydratstoffwechsel bei Avitaminose*. III. Mitteilung. *Über den Einfluß von Traubenzuckerszufuhr in kleinen und großen Mengen auf den Blutzucker beim normalen, hungernden und avitaminösen Körper*. (II. vgl. vorst. Ref.) Große Mengen per os zugeführten Traubenzuckers werden am leichtesten vom n. Tiere, schwerer vom hungernden, sehr schwer vom vitaminfrei ernährten Hunde bewältigt. Kleine Traubenzuckermengen riefen beim n. Tier u. Hungertier einen Anstieg, beim vitaminfrei ernährten Tier ein Absinken des Blutzuckergehalts hervor. Die Störung im Zuckerstoffwechsel bei der Avitaminose muß eine andere Ursache haben als die im Hunger. Auch bei rektaler, intraperitonealer u. subcutaner Zufuhr wird der Traubenzucker vom vitaminfrei ernährten Hunde anders verarbeitet als vom hungernden u. vom n. ernährten. (Biochem. Ztschr. 136. 26—37. Berlin.) ARON.

J. A. Collazo, *Untersuchungen über den Kohlehydratstoffwechsel bei der Avitaminose*. IV. Mitteilung. *Über die toxische Wirkung intermediärer Stoffwechselprodukte nach der Zuführung verschiedener Zuckerarten bei der Avitaminose*. (III. vgl. vorst. Ref.) Bei Hunden, Meerschweinchen u. Tauben, die avitaminös ernährt wurden, traten im fortgeschrittenen Stadium der Avitaminose auf orale intravenöse Zufuhr großer Mengen von Traubenzucker schwere Krankheitssymptome, wie Erbrechen, Atmungsstörungen, Bewegungsstörungen, gelegentlich auch der Tod auf. Wahrscheinlich handelt es sich hier um das Auftreten tox. intramedialer Stoffwechselprodd. Die Veränderungen im Reduktionswert des Blutes stehen mit Anomalien des Kohlehydratstoffwechsels im Zusammenhang. Die Zelle ist für den n. Umsatz der Kohlehydrate in ganz besonderer Weise auf die Vitamine angewiesen. (Biochem. Ztschr. 136. 278—90.) ARON.

S. Henry Ayers und **Courtland S. Mudge**, *Die Beziehung der Vitamine zu dem Wachstum eines Streptococcus*. Die Verss. an pathogenen Streptokokken, die in reiner Peptonlsg. nicht angehen, zeigen, daß die Förderung des Wachstums durch Hefeextrakt oder andere vitaminhaltige Materialien nicht dem Vitamin zuschreiben ist. Gerade die vitaminreichen Fraktionen des Hefeautolysats sind wirkungslos. Die fördernde Wrkg. von Kohleextrakt stimmt ungefähr mit derjenigen einer Zuckermenge überein, die der im Extrakt enthaltenen entspricht. Butterfett u. Lebertran, die Vitamin A enthalten, fördern zwar, aber auch pflanzliche Fette außer Chaulmoograöl, das hemmt, u. auch Mineralöle, selbst Vaseline u.

festes Paraffin. (Journ. of bacteriol. 7. 449—64. 1922. Washington, U. S. Dep. of agric.; Ber. ges. Physiol. 17. 172—73. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Emil Aberhalden und Ernst Wertheimer, *Studien über Autoxydationen. (Versuche mit Cystein und Geweben. Studien über das Wesen der Blausäurevergiftung.)* Die Autoxydation von Cystein steht in enger Abhängigkeit von der Rk. Ausgesprochen saure Rk. verlangsamt die Oxydation. Bei Lackmusneutralität verläuft sie rasch, bei alkal. Rk. ist sie noch deutlich. Die Temp. hat einen deutlichen Einfluß auf die Autoxydation des Cysteins, denn bei Erwärmen auf 100° verschwindet die Nitroprussidnatriumrk. *Fe, Cu, Hg* u. *As* beschleunigen die Oxydation, *Pb, Ni, Co, Ur, Th, Cd* u. Licht haben keinen Einfluß. Im Verfolg der früheren Verss. über die Wrkg. von HCN (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 147; C. 1922. III. 632) fanden Vff., daß die Organe der mit KCN vergifteten Tiere doppelt solange die Nitroprussidnatriumrk. zeigten als diejenigen n. Tiere. An einem Leberextrakt ließ sich ebenfalls die Hemmung der Autoxydation durch HCN verfolgen. Ebenso wurde die Hemmung der Autoxydation durch KCN an Cystein selbst nachgewiesen. Wider alles Erwarten wirkten aber die Alkohole der homologen Reihe, Chlf. u. Ä., beschleunigend. Es wurde dann weiter der Prozeß der Rückred. des oxydierten Prod. verfolgt. Die Sulfhydrylgruppe des Cysteins wird nämlich von den Geweben wieder reduziert. Was nun die Hemmung der Autoxydation der Sulfhydrylgruppe durch KCN betrifft, so nehmen Vff. an, daß der Angriffspunkt für das KCN bezw. HCN in der Thiogruppe des Cysteins liegt, u. zwar kann man annehmen, daß das Cyan sich an jene Stellen der labilen S-Gruppe anlagert, auf die O₂ wirkt. Die Hemmung der Autoxydation durch HCN ist wahrscheinlich von entscheidender Bedeutung bei HCN-Vergiftung. Der oben erwähnte Gegensatz im Verh. der Alkohole ist nur ein scheinbarer, denn in der Tat wird hier die Rückred. gehemmt. Der Vorgang vollzieht sich auch hier nur in einer Richtung, allerdings in entgegengesetzter als unter KCN-Wrkg.:



(Alkoholwrkg.)

(normal)

unter KCN-Wrkg. $R \cdot S - S \cdot R \longrightarrow [R \cdot SH + SS \cdot R]$. Prakt. bekommt man also auch unter der Wrkg. der Alkohole eine Hemmung. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 131—46. 2922. Halle a. S.) LEWIN.

Emil Aberhalden und Ernst Wertheimer, *Studien über Autoxydationen. II. Mitteilung. Versuche über die Umwandlung von Cystein in Cystin unter verschiedenen Bedingungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Für die einschlägigen Verss. arbeiteten Vff. eine colimetr. Best. aus, u. zwar unter Benutzung der Nitroprussidnatriumrk. des Cysteins. Die entstehende rotviolette Färbung wird mit einer Farblsg. aus Bordeauxrot (GRÜBLER) u. Methylenblau 1 : 30000 verglichen. Die Testprobe ist für jeden einzelnen Fall empir. festzustellen. Auch mittels des AUTENRIETHSchen Colorimeters läßt sich die Best. durchführen. Vff. prüften nun die Frage, ob die Oxydation von Cystein zu Cystin an die Ggw. von *Fe* geknüpft ist, wie dies WARBURG behauptet (vgl. Biochem. Ztschr. 119. 134; C. 1921. III. 880). Danach würde sich die HCN-Wrkg. durch Besetzung *Fe*-haltiger Teilchen erklären. In Verss. mit *Fe*-freiem Cystein stellten Vff. fest, daß auch ohne Spuren von *Fe* die Oxydation von Cystein erfolgt. Ebenso wird auch die Autoxydation des Cysteins durch KCN gehemmt. Auf Zusatz von einem Tropfen verd. *Fe*₂*Cl*₆-Lsg. wird die Oxydation beschleunigt. *Fe* wirkt also lediglich als Katalysator. HCN greift nicht am *Fe* an. Damit wird WARBURGs Ansicht hinfällig. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 198. 122—27. Halle a. S.) LEWIN.

H. Isaachsen, Johs. Høie und Haldis Engelschiøn, *Die Zusammensetzung und Verdaulichkeit von Laubblättern und ihr Wert für die Milchproduktion.* Verschiedene Sorten getrockneter Laubblätter, deren chem. Zus. ermittelt wurde, hatten

größere Verdaulichkeit (beim Schaf) der einzelnen Bestandteile als Heu, durch größere Mengen Gerbstoff oder viel Rohfett zuweilen erheblich herabgesetzt. Fütterungsverss. im großen ergaben durchschnittlich um 10% größere Milchproduktionswertigkeit als bei Heu ohne regelmäßigen spezif. Einfluß auf die Zus. der Milch. (Medd. fra Norges Landbruks høiskole 1922. 28 Seiten; Sep. v. Vf.; Ber. ges. Physiol. 17. 159. Ref. BRUNSWIK.)

SPIEGEL.

Albert Frouin, *Wirkung der Ernährungschloride auf die Magensaftsekretion*. Aus dem wesentlich physiol. Inhalte der Abhandlung ist hervorzuheben, daß eingeführte Chloride nicht nur lebhaft Absonderung von Magensaft bewirken, sondern auch seine Verdauungskraft erhöhen. NaCl muß eine direkte Wrkg. auf Ablauf der Verdauung u. Gesamtstoffwechsel haben, da die intravenöse oder intraperitoneale Injektion auch bei einem magenlosen Hunde Appetit u. Körpergewicht erhöhte. (Bull. de la soc. de chim. biol. 4. 435—53. 1922; Ber. ges. Physiol. 17. 178. Ref. SCHEUNERT.)

SPIEGEL.

Edgard Zunz und Alexis Delcorde, *Untersuchungen über die Wirkung des Codeins auf die Fleischverdauung beim Hunde*. Ebenso wie die Verlängerung der Verweildauer (vgl. Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 7. 276; C. 1923. I. 369), ist auch die Verzögerung im Angriff durch die Verdauungssäfte des Magens auf das Fleisch bei Codein wesentlich geringer als bei Morphin u. anderen Opiumalkaloiden. Im Durchschnitt finden sich einerseits weniger Proteosen u. mehr Acidalbumin, andererseits weniger Peptone u. mehr abiurete Prodd. im Magenkörper u. Pylorusteil als bei n. Tieren. Im Dünndarm bestehen diese Differenzen nicht. Geringe Differenzen bestehen im Magenkörper, Pylorusteil u. Duodenum bzgl. $\text{NH}_3\text{-N}$ (+) u. Amino-N (-). (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. 27. 23—65. 1922. Brüssel, Univ.; Ber. ges. Physiol. 17. 160. Ref. SCHEUNERT.)

SPIEGEL.

Ernst Nedelmann, *Über den Kreatininstoffwechsel bei Muskelatrophie*. Die Zahl für den N der Abnützungquote bei der Muskeldystrophie ist nicht verändert, wohl aber der Anteil des Kreatinins an diesem Wert. Wahrscheinlich geht der Kreatininwert der Abnützungquote parallel mit der Muskelmasse des Individuums u. stellt eine endogene Größe des Muskelstoffwechsels dar. (Münch. med. Wchschr. 70. 800—801. München, Univ., II. med. Klin.)

FRANK.

Arthur Scheunert, Wilhelm Klein und Maria Steuber, *Über die Verwertbarkeit des Harnstoffs als Eiweißquelle für Wiederkäuer, zugleich ein Beitrag zur Frage der exkretorischen Funktionen der Haut*. Die bei wachsenden Wiederkäuern unter Harnstofffütterung beobachteten positiven N-Bilanzen, die auch von den Vf. festgestellt wurden, beruhen nicht auf N-Retention, sondern werden dadurch vorgetäuscht, daß der in den Ausscheidungen fehlende N durch die Haut ausgeschieden wird. Respirations- u. Stoffwechselvers. an Hammeln u. ein Fütterungsverss. an einem Lamm sprechen dagegen, daß Harnstoff im Wiederkäuermagen zu Bakterieneiweiß aufgebaut wird, u. dieses dann als Nahrungseiweiß eintritt. Harnstofffütterung erhöht die Rest-N- u. Harnstoff-N-Menge im Blute. Harnstoff wirkt beim Wiederkäuer steigernd auf den Stoffwechsel. Durch Zufütterung von Harnstoff gelingt es, die Wiederkäuer auch für lange Zeit mit einer extrem N-armen, oder an N-freien Nährstoffen reichen Kost, also mit äußerst geringer Zufuhr N-haltiger Nährstoffe in das N-Gleichgewicht zu bringen. Der Harnstoff verbessert die Ausnutzung einer solchen Kost, hebt die Tätigkeit des Verdauungsapp. u. die Freßlust hat also eine stimulierende Wrkg., wie die verschlechteste Ausnutzung usw. nach Fortlassen des Harnstoffs zeigt. (Biochem. Ztschr. 133. 137—91. 1922. Berlin.)

ARON.

H. C. van der Heyde, *Kleine Beiträge zur vergleichenden Physiologie. I. Der Stickstoffwechsel bei den Holothuridien*. Entgegen Angaben COHNHEIMS fand Vf.

im Darm einer Seegurke, *Thyone briareus* LESUEUR proteolyt. Ferment, wie auch ENRIQUES ein solches bei *Holothuria tubulosa* gefunden hat. Ferner wurde die Resorption von Aminosäuren durch die Darmwand u. durch Analysen des Inhaltes von Vorder- u. Enddarm die Ausnutzung von N des Futters nachgewiesen. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 8. 112—17. Woods Hole [Mass.], Marine Biol. Lab.) SPIEGEL.

H. C. van der Heyde, *Kleine Beiträge zur vergleichenden Physiologie. II. Die Resorption bei den Echinodermen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Krit. Übersicht der Literatur u. eigene Verss. Vf. kann sich der Ansicht von CHAPEAUX (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 26. 227 [1893]) bzgl. der Rolle der Amöbocyten in der Fettverdauung nicht anschließen. Nach Einspritzung verschiedener Nahrungsstoffe in den Darm lebender Tiere konnte er die Abbauprod. in der Coelomfl. nachweisen. Die sogenannten Blinddärme („Leberschläuche“) der Echinodermen sind Resorptionsorgane, der Magen enthält ebensoviel Protease u. vermag das Futter selbständig zu verdauen. Gel. Monosen u. Aminosäuren verschwinden außerordentlich schnell aus der Coelomfl. (dem „Blute“), teilweise durch Wrkg. der Amöbocyten, ohne daß Proportionalität zwischen dargebotener Menge u. Geschwindigkeit der Resorption besteht. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 8. 118—47. Woods Hole [Mass.], Marine Biol. Lab.) SPIEGEL.

H. C. van der Heyde, *Kleine Beiträge zur vergleichenden Physiologie. III. Gibt es in der Perivisceralflüssigkeit der Echinodermen Enzyme?* (II. vgl. vorst. Ref.) Der Befund COHNHEIMS, daß in der Coelomfl. von Echinodermen freie (diastat. u. invertierende) Verdauungsfermente vorkommen, dürfte auf Beimischung von Blutkörperchen oder Fragmenten von solchen zurückzuführen sein. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 8. 148—50. Woods Hole [Mass.], Marine Biol. Lab.) SPIEGEL.

H. C. van der Heyde, *Kleine Beiträge zur vergleichenden Physiologie. IV. Über die Ausscheidung bei den Echinodermen.* (III. vgl. vorst. Ref.) Wie bekannt, findet die Ausscheidung bei den Echinodermen durch Wanderzellen statt, die alle Fremdkörper auffressen, vielleicht auch andere Abbauprod. speichern u. durch die Wasserlungen (Holothurien) oder Hautkiemen (Seesterne) nach außen gelangen. Allen als Exkretionsorganen beanspruchten Organen kommt respirator. Bedeutung zu, zur Erklärung der bisher bekannten Erscheinungen genügt vielleicht der positive Chemotropismus der Wanderzellen für O_2 . — In der alkal. gemachten Coelomfl. von *Asterias forbesii* VERRILL, von *Arbacia punctulata* GRAY u. von *Thyone briareus* LESUEUR konnte mit dem Reagens von FOLIN u. WU Harnsäure nachgewiesen werden, ferner im Mitteldarm von *Arbacia* u. *Thyone*, in den Rectalblinddärmen von *Asterias*, wie auch nach GRIFFITHS in Magenblindsäcken von *Uraster*. Harnstoff, NH_3 , Kreatinin u. sonstige Abbauprod. fehlen. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 8. 151—59. Woods Hole [Mass.], Marine Biol. Lab.) SPIEGEL.

P. György, *Beitrag zur Frage der Acidität im Säuglingsmagen.* Die geringe Acidität des Säuglingsmagens nach Milchprobemahlzeit wird mit dem isoelekt. Punkt des Caseins ($pH = 4,6$ gegen 1,0—2,0 für Nucleinsäuren) in Beziehung gebracht. Es wird ein gewisses Beharren der Acidität in der Nähe des isoelekt. Punktes angenommen, da bei höheren Konz. der Überschuß von den Eiweißkörpern gebunden wird. (Arch. f. Kinderheilk. 72. 1—5. 1922. Heidelberg, Univ.-Kinderklinik.; Ber. ges. Physiol. 17. 176—77. Ref. GYÖRGY.) SPIEGEL.

Ugo Lombroso, *Über den Fettstoffwechsel. IV. Mitteilung. Die Wirkung von Salzsäure und Secretin auf den Fettstoffwechsel in der überlebenden Hundeleber.* Der Inhalt deckt sich im Hauptteil mit dem eines früheren Referates (vgl. Arch. internat. de physiol. 18. 484; C. 1922. III. 534). Neu ist, daß Secretin ohne Einfluß ist.

(Ann. di clin. med. 12. 65—77. 1922. Messina, Univ.; Ber. ges. Physiol. 17. 167—68. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

O. Steppuhn, *Zur Theorie des biochemischen Abbaues komplexer Gebilde*. (Vgl. FRANZEN u. STEPPUHN, Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 129; C. 1912. I. 1790.) Zu den Postulaten, die an Anerkennung einer Zwischenstufe beim Abbau komplizierterer Stoffe im Organismus geknüpft werden, gehört die weitere Zers. in diesem. Nun begründet Vf. die Ansicht, daß tatsächlich der weitere Abbau nicht an dem vermuteten Zwischenprod. selbst, sondern an einem Anlagerungsprod. desselben an Ferment vor sich gehe. Als Modell für ein solches Prod. benutzt Vf. unter Annahme, daß die Verknüpfung von Stoffen sauren Charakters mit eiweißartigen Stoffen mit Hilfe von Aminogruppen erfolge, für die als Zwischenprod. der Zuckerspaltung (l. c.) angenommene Ameisensäure *Formylglycin*. Es ließ sich feststellen, daß dieses im Organismus des Kaninchens erheblich stärker zerstört wird als Na-Formiat. (Fermentforschung 7. 68—76. Moskau, Staatl. chem.-pharm. Inst.) SPIEGEL.

S. V. Telfer, *Untersuchungen über Calcium- und Phosphorstoffwechsel*. I. Teil. *Die Ausscheidung von Calcium und Phosphor*. II. Teil. *Der Stoffwechsel von Calcium und Phosphor bei Rachitis*. (Vgl. Journ. of Physiol. 54. CV; C. 1921. III. 1041. Biochemical Journ. 15. 347; C. 1921. III. 1440.) Vom Gesamt-P werden von n. Säuglingen 40% im Harn, 60% in den Fäces ausgeschieden, bei B. von Säure in jenem mehr, entsprechend der größeren Menge Fettsäuren im Stuhl. Bei an P u. Fett armer, an Ca reicher Kost kann der Harn P-frei, auch im Überschuß aufgenommenes Ca als CaCO_3 ausgeschieden werden. Vf. glaubt, daß nur das im Harn ausgeschiedene Ca vorher resorbiert war.

Bei rachit. Kindern war die Retention von CaO , mehr noch von P_2O_5 geringer als n.; die unzureichende Retention von P_2O_5 wird durch ungenügende Bindung durch das schlechter resorbierte Ca erklärt. Da die Ca- u. P-Bilanzen niemals negativ wurden, kann das Weichwerden der Knochen nicht durch Entkalkung erklärt werden. (Quart. Journ. of med. 16. 45—72. 1922. Glasgow, Roy. Hosp. f. sick children; Univ., Inst. of physiol.; Ber. ges. Physiol. 17. 336. Ref. ARON.) SPIEGEL.

Pietro Saccardi, *Aus der Nebenniere stammendes Melanin*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 273; C. 1922. III. 73.) *Adrenalin* liefert mit Cl_2 -Wasser einen schwarzen Körper, den Vf. in jeder Hinsicht für ein wahres Melanin, einen Pyrrolkörper, hält. In ähnlicher Weise kann Melanin im Organismus durch Oxydation von Adrenalin entstehen. (Arch. di fisiol. 20. 205—8. 1922. Camerino, Univ.; Ber. ges. Physiol. 17. 111. Ref. LEWIN.) SPIEGEL.

Alfred Szenes, *Der Phosphatidgehalt des Blutes nach Milzbestrahlung*. (Vgl. Münch. med. Wchscr. 67. 786; C. 1920. III. 462.) Die Methode der Phosphatidbest. beruht auf Vergleich der durch Aceton im Ätherextrakt hervorgerufenen Trübung mit der gleichartig in Leberlecithinlsg. hervorgerufenen. Nach Genuß roher Eier fand sich keine Veränderung im Phosphatidgehalt des Blutes, dagegen war er im Fieber, wahrscheinlich durch Zerstörung, vermindert, nach Röntgenbestrahlung der Milz zur Zeit der initialen Gerinnungsverzögerung meist verringert, aber während der Gerinnungsbeschleunigung stets erhöht unter gleichzeitiger Abnahme des Eiweißgehaltes des Serums. Diesen Phosphatidschwankungen scheint bei den Gerinnungsänderungen nach Milzbestrahlungen eine wichtige Rolle zuzukommen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 33. 398—416. Zürich, Chir. Univ.-Klinik.) WOLFF.

Maurice H. Rees, *Der Einfluß von Hypophysenextrakten auf die tägliche Urinausscheidung*. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 53. 43; C. 1920. III. 567.) Subcutane Injektionen von Hypophysenextrakt haben bei Katzen u. Kaninchen keinen Einfluß auf die täglich ausgeschiedene Harnmenge oder das spezif. Gewicht. Der Eintritt der Diurese nach Aufnahme großer Mengen von W. wird durch die In-

jektionen um 7—8 Stdn. verzögert, ohne daß aber die Gesamturinmenge in 24 Stdn. abnimmt. Die Verzögerung beruht wenigstens z. T. auf einer Verzögerung der Wasserresorption aus dem Darmkanal. Subcutane Injektionen von Hypophysenextrakt haben keinen Einfluß auf die durch intravenöse Injektionen isoton. Salzlsgg. hervorgerufene Diurese. (Amer. Journ. Physiol. 45. 471—84. 1918. Chicago.) ARON.

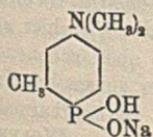
Sidney W. Bliss, *Wirkungen von Insulin bei diabetischen Hunden*. Es gelingt nach Pankreasexstirpation Hunde, die schon in schwerstem Acidosestadium sind, zu retten. Die Wunde heilt, die allgemeinen Krankheitserscheinungen verschwinden nach jeder Injektion. Doch kommt hypoglykämischer Kollaps leicht vor, der durch Traubenzucker beseitigt werden muß. — Ein Hund von etwa 9 kg brauchte täglich etwa 6 „Iletin“-Einheiten, die aber nicht auf einmal injiziert werden dürfen, 1 Einheit alle 4 Stdn. — Gelegentlich stirbt aber auch ein nur partiell seines Pankreas beraubter Hund im Koma trotz Insulin infolge sekundärer Organschädigungen bei chron. Diabetes. (Journ. Metabol. Res. 2. 385—400. 1922. Morristown.) MÜLLER.

G. S. Eadie und J. J. R. Macleod, *Die physiologische Auswertung von Insulin auf Grund seiner Wirkungen auf die Hyperglykämie nach Traubenzuckerinjektionen und Epinephrin*. (Vgl. EADIE, Amer. Journ. Physiol. 63. 513; C. 1923. I. 1465.) Der beim Kaninchen auf subcutane Traubenzuckerinjektion (meist 2 g pro kg) folgende Anstieg des Blutzuckers wird niedriger u. dauert kürzere Zeit nach Insulininjektion, besonders bei gleichzeitiger Gabe. Als Einheit konnte eine Menge ausgesetzt werden, die Anstieg über 115 mg in der ersten 1/2 Stde. verhindert. — Auch die Adrenalinhyperglykämie wird durch Insulin eingedämmt, wenn man jenes 1 1/4 Stde. nach Insulin injiziert. (Amer. Journ. Physiol. 64. 285 bis 296. 1/4. Toronto.) MÜLLER.

Salvatore Scaglione, *Untersuchungen über die Wirkung der Extrakte endokriner Organe auf den isolierten menschlichen Uterus*. Adrenalin 1:200 000—1:500 000 erhöht den Tonus u. vermehrt die Spontankontraktionen, schwächere Konz. hemmen, Extrakte der Hypophyse ebenso, solche aus funktionierenden Milchdrüsen hemmen die Kontraktionen, solche aus Schilddrüse u. Placenta wirken inkonstant, aus Ovarien, Corpus luteum, Zirbeldrüse nicht. (Riv. ital. di ginecol. 1. 105—40. 1922. Firenze, Inst. di studi sup.; Ber. ges. Physiol. 17. 375. Ref. WACHÖLDER. SPIEGEL.

E. Galewsky, *Über Sulfoxylsalvarsan*. Sulfoxylsalvarsan ist in seiner Wrkg. nicht so stark wie Ag-Salvarsan, besitzt dafür aber anscheinend länger dauernde Wrkg. Es ist nicht für Abortivbehandlung, sondern mehr für leichtere Erscheinungen der Lues II. u. III. u. dgl. gut geeignet. Sulfoxylsalvarsan kann auch intraglutär verwendet werden. Wegen der kumulierenden Wrkg. einer größeren Anzahl von Injektionen soll die Zahl von 4 Injektionen größerer Dosen mit 10 bis 12 tägigen Intervallen im allgemeinen nicht überschritten werden. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 712—13. Dresden.) FRANK.

Otto Riesser und Kurt Engel, *Pharmakologische Untersuchungen über das Tonophosphan*. Tonophosphan (Herst. CASELLA) ist ein auf Veranlassung von BLUM hergestelltes Na-Salz der Dimethylaminomethylphenylphosphingensäure (Formel nebenst.). Es bewirkt eine erhebliche Verstärkung der n. Bewegungen glattemuskuliger Organe ohne Schädigung. Am isolierten freischlagenden Froschherzen sowie am isolierten durchströmten Kaninchenherzen war ein fördernder Einfluß auf die Herzarbeit mit Sicherheit festzustellen. Diese Wrkg. ließ sich auch am Kanninchenherzen nachweisen. Das Vielfache der wirksamen Konz. bewirkte keine erkennbare dauernde Schädigung. Hinweis auf die Möglichkeit weiterer klin. Verwendbarkeit. (Klin. Wchschr. 2. 872—73. Greifswald, Univ., Pharmakolog. Inst.) FRANK.



Rudolf Stoffel, *Die Wirkung des Liqutalis Gehe (Gitalin-Digitalein-Präparat) und Bemerkungen über einige andere Herzmittel.* *Liqutalis „Gehe“* kommt den übrigen gebräuchlichen Digitalispräparaten an spezif. Wrkg. mindestens gleich, hat aber den Vorzug, daß fast immer Kumulation vermieden wird u. die Bekömmlichkeit per os sehr gut ist. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 716—17. Frankfurt a. M., Hospit. z. heil. Geist.) FRANK.

O. Inchley, *Über die Wirkung von Histamin auf die Venen. Eine Methode der differentiellen Perfusion. Nitrite bei der Verhütung des Histaminschocks.* Mittels der differentiellen Durchströmung kleinster Venen u. Arterien wies Vf. im Gegensatz zu anderen Befunden nach, daß Histamin konstringierend wirkt. Nur am Kaninchendarm wurde beobachtet, daß die Konstriktion nur die Arteriolen betraf. Daraus erklärt sich wohl das Ausbleiben des Histaminschocks beim Kaninchen. Nitrite wirken gefäßerweiternd, können also den konstringierenden Effekt von Histamin bei vorheriger Injektion aufheben. (Brit. Medical Journal 1923. I. 679. London.) LEWIN.

J. Gautrelet, *Schock und parasympathische Reaktionen.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 150; C. 1922. III. 969.) Der *Thionin-Nigrosin*-Komplex senkt den Blutdruck durch Vasodilatatorenerregung. Durch vorhergehende Injektion von *Pepton* oder kolloidalem *Ag* wird diese Wrkg. infolge Parasympathikuslähmung gehemmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1185—87.) LEWIN.

Emil Lenz und Fritz Ludwig, *Vergleichende quantitative und qualitative Untersuchungen über die Wirkung der Spasmolytica auf experimentelle Spasmen.* Als geeignetste Vergleichsgrundlage zur quantitativen Unters. tonuserschlaffender Mittel u. das Verh. der negativ tonotropen Wrkg. der verschiedenen Stoffe, besonders zur vergleichenden Messung der spasmolyt. Kraft, erwies sich der im maximalen Bariumkrampf gehaltene überlebende Meerschweinchenuterus, als Testsubstanz *Papaverin*. Kleinere Dosen einer lähmenden Substanz reduzieren eine maximale Hypertonie meist dauernd auf den Normaltonus unter Erhaltung der rhythm. Bewegungen in n. Stärke u. Frequenz. *Narkotin* besitzt die Hälfte der spasmolyt. Kraft des *Papaverins* (infolge seiner Lactongruppe?). Von den Opiumalkaloiden der *Phenanthren*gruppe (*Morphin* u. *Codein*) vermindert ersteres die Hypertonie am Froschmagenring u. Meerschweinchendarm, nicht am -uterus. *Opium* (Tinct. opii) u. *Pantopon* besitzen $\frac{1}{4}$, *Pavon* u. *Mecopon* $\frac{1}{2}$ der spasmolyt. Kraft des *Papaverins*, das Opiumgemisch aber unerwarteterweise den 4—6fachen Überschuß; Ursache ist wahrscheinlich ein echter *Synergismus*, dessen eine Komponente *Papaverin* + *Narcotin* ist, die zweite unbekannt. *Benzylbenzoat* hat $\frac{1}{10}$ der Kraft, aber gleichen therapeut. Quotienten wie *Papaverin*, *Benzylalkohol* nur $\frac{1}{10}$; *Benzylaminchlorid* ist ohne Wrkg., *Benzylharnstoff* wie *Benzylbenzoat*; *Campher* $\frac{1}{10}$. *Adrenalin* wirkt deutlich spasmolyt. schon bei 1:10 Millionen, etwa 50 mal so stark wie *Papaverin*, ist aber von zu kurzer Wirkungsdauer. *Tyramin* u. *Uzara* wirken ähnlich, aber viel schwächer. *Atropin* wirkt nicht, *Cocain* schwach, *Nitroglycerin* zu $\frac{1}{6}$, *Chlf.* $\frac{1}{100}$, *Chloral* ähnlich, aber nur halb so stark, *Somnifen* (Veronalgruppe) $\frac{1}{4}$ so stark wie *Papaverin*; *Chinin*, *Hydrochinin*, *Chinidin* $\frac{1}{10}$, hier auch starke Schädigung der Automatie; *o-Oxychinolin* wie *Chinin*, aber schonender. Eine Substanz aus der *Cotoingruppe* (von P. KARRER) hatte $\frac{1}{10}$ der spasmolyt. Kraft des *Papaverins*. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 33. 192—249. Bern, Pharmakol. Inst. d. Univ.) WOLFF.

Schluß der Redaktion: den 16. Juli 1923.