

Chemisches Zentralblatt.

1921 Band I.

Nr. 16.
(Wiss. Tell.)

20. April.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Egbert von Hoyer †. Nachruf für den verdienstvollen Forscher und Lehrer der mechanischen Technologie, Professor der Technischen Hochschule in München. Vf. des Werks: „Die Fabrikation des Papiers“. (Bayer. Ind. u. Gewerbeblatt 106. 261—62. 25/12. 1920.)
NEIDHARDT.

Verlag R. Oldenbourg, *Einheitliche Formel- und Einheitszeichen*. Verzeichnis einheitlicher Formelzeichen für das ganze Gebiet der exakten Naturwissenschaften und ihre Anwendung, zusammengestellt vom „Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen“ (AEF) der wissenschaftlichen Vereine Deutschlands u. der deutschredenden Länder. (Gesundheitsingenieur 44. 69—70. 12/2.)
NEIDHARDT.

Die Tätigkeit der *Physikalisch-Technischen Reichsanstalt im Jahre 1919*. Abschluß des Berichtes von Ztschr. f. Instrumentenkunde 40. 87; C. 1920. III. 469.) (Ztschr. f. Instrumentenkunde 40. 136—51. Juli. 156—69. August 1920.) RÜHLE.

C. S. Robinson, *Der Einfluß von Luft im Dampf auf den Wärmeübertragungskoeffizienten*. (Vgl. Journ. Ind. and Engin. Chem. 12. 644; C. 1920. IV. 375.) Druckfehlerberichtigung. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 12. 818. 6/9. 1920. Cambridge, Mass.)
J. MEYER.

Paul Günther, *Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen*. (Vgl. Ann. der Physik [4] 51. 828; C. 1917. I. 731.) Die von NERNST u. SCHWERS angegebene Methode zur Messung wahrer spezifischer Wärmen bei tiefen Temp. wurde in einigen geringfügigen apparativen Einzelheiten verbessert und die spezifischen Wärmen von Na, Sb u. Lithiumhydrid bei den Temp. der fl. Luft danach gemessen. Die Ergebnisse konnten als Debye-Funktionen dargestellt werden. (Ann. der Physik [4] 63. 476—80. 3/11. [27/4.] 1920. Berlin, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.)
GÜNTHER.

W. Fraenkel, *Spezifische Wärme und Festigkeit*. Vf. erklärt den Vers. von VAN DER WERTH (Ztschr. f. physik. Ch. 95. 129; C. 1920. III. 573), schwierige theoretische Zusammenhänge zwischen mechanischen Eigenschaften und Wärmedaten auf einfache thermodynamische Berechnungen zurückzuführen, für völlig verfehlt. Die richtigen Beziehungen sind von den verschiedenen Forschern streng abgeleitet und an der Erfahrung mit gutem Resultat geprüft worden; Vf. verweist besonders auf NERNST (Theor. Chemie, 7. Aufl., 251), NERNST und LINDEMANN, EINSTEIN, DEBYE, BORN u. KARLMANN, MAGNUS u. LINDEMANN, SUTHERLAND, MADELUNG. Die Ausdehnungsarbeit von VAN DER WERTH ist im wesentlichen weiter nichts als die Umrechnung von c_p in c_v . Nicht die spezifische Wärme, sondern die Schwingungszahl ν ist das Charakteristische für einen Stoff. (Ztschr. f. Metallkunde 12. 514—15. 15/12. [Nov.] 1920. Frankfurt a. M.)
GROSCHUFF.

Fr. A. Henglein, *Chemische Konstanten und kritische Daten*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 26. 431; C. 1921. I. 480.) In der VAN DER WAALSschen Dampfdruckformel $\log p/p_k = a(1 - T_k/T)$ ist a für die einzelnen Stoffe verschieden (meist in der Nähe von 3,0) u. außerdem eine Temperaturfunktion. Dies wird verständlich, wenn man diese Formel aus der CLAUSIUSschen Verdampfungsformel abzuleiten sucht; dann muß $a = \lambda/(R \cdot 2,303 \cdot T_k)$ sein. Daraus folgt nach der Regel von GULD-

BERG u. von TROUTON $a = 3,1$. Die VAN DER WAALSsche Gleichung läßt sich in die Form $\log p = -\frac{\lambda}{4,571 \cdot T} + \log p_k + \frac{\lambda}{4,571 \cdot T_k}$ bringen, wo λ die Verdampfungswärme, p_k der kritische Druck, und T_k die absol. kritische Temp. bedeuten. Für die chemische Konstante C der NERNSTschen Dampfdruckformel gelten nach NERNST die Beziehungen $C = 1,1 a$ (annähernd) und $C = 0,14 K$, wo a der VAN DER WAALSsche Faktor, und K der TROUTONSchen Koeffizient bedeuten. Die aus der CLAUSIUSschen Formel abgeleitete Beziehung für a ergibt die Identität der beiden Ausdrücke für C , und man kann schreiben:

$$C = \frac{1,1 \cdot \lambda}{4,571 \cdot T_k} = \frac{\lambda_0}{4,571 \cdot T_k}$$

Die Proportionalität zwischen C und $\log p_k$ nach der von CEDERBERG („Die thermodynamische Berechnung chemischer Affinitäten“, Berlin 1916) empirisch gefundenen Formel $C = K \cdot \log p_k$ geht aus dem VAN DER WAALSschen Dampfgesetz hervor; die Formel ist genauer $C = \frac{1,1 \log p_k}{T_k / T_s - 1}$ zu schreiben, wo T_s den absol. Kp. bedeutet. Aus der CEDERBERGschen Dampfdruckformel folgt, daß $2,5 \log T - \varepsilon/4,571 \cdot T^2$ annähernd $= a$ sein muß. Drückt man die Temperaturabhängigkeit von λ durch eine Reihenentw. aus, dann lassen sich Formeln gewinnen, die man auf ein beliebig großes Temperaturgebiet ausdehnen kann. Führt man außerdem $C = \lambda_0/(4,571 \cdot T_k)$ ein, so ergibt sich für Wasser die Dampfformel $\log p(\text{Atm.}) = -2642/T + 2,5 \log T - 0,012175 \cdot T + 8,474 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 1,3325 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + 4,08355$, für Sauerstoff $\log p(\text{Atm.}) = -438,8/T + 2,5 \log T - 0,033752 T + 1,223 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 4,0085 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 2,84387$ in guter Übereinstimmung mit den Daten der Literatur. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 114. 234—40. 2/12. [20/8.] 1920. Danzig, Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

E. F. Armstrong und T. P. Hilditch, *Eine Studie über katalytische Wirkung auf festen Oberflächen. V. Der Grad der Umsetzung verursacht durch einen Nickelkatalysator und seine Beziehung zum Massenwirkungsgesetz.* (Vgl. IV. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 97. 265; C. 1920. III. 336). — Da die gesamte umzusetzende Masse groß ist im Verhältnis zum Katalysator, so ist bei Hydrierung in Ggw. von Nickel die unbeständige Verb. Ni-Äthylenverb. lange Zeit konstant, und für 50 bis 80% werden für $K = V/t$ lineare Kurven erhalten; so für Methyl- und Äthylzimtsäureester, für Anethol, Safrol bei einer Hydrierung bei 140—180° und Ggw. von 0,15% Ni. Bei gewissen Rkk. verbindet sich das Rk.-Prod. mit dem Katalysator und entzieht diesen teilweise der Rk.; dann geht die Kurve in eine Logarithmische über, so beim Hydrieren von Isocugenol oder Cumarin. Leitet man den H_2 in das geschlossene Rk.-Gefäß, so sammeln sich die Verunreinigungen des H_2 an, daß die Rk. schließlich zum Stillstand kommt. Wenn V'' das Vol. H ist, das absorbiert wird, bis zum Stillstand, so ist:

$$\frac{dv}{dt} = K''(V'' - v); \quad K'' = \frac{1}{t} \log \frac{V''}{V'' - v}$$

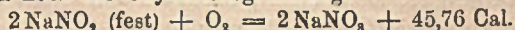
Für Äthylcinnamat werden die Zahlen aufgeführt. Da der Grad der Umsetzung von der Gesamtmasse des Katalysators abhängt, so müßte theoretisch $K = v/t$ für die ganze Rk. gelten. Bei der Hydrierung des Leinöls ist für 30% der Prozeß linear, bricht dann ab und folgt einer weniger steilen Linie. Die Abhängigkeit von der Ni Menge tritt dabei deutlich zutage, und, daß die Verunreinigungen den Katalysator schädigen. — Schlußfolgerungen: Der Katalysator wirkt durch B. unbeständiger Zwischenverb. Die Rk.-Geschwindigkeit hängt daher nur von der Masse des Katalysators ab; sie bliebe konstant, wenn die Masse nicht durch Katalysatorgifte vermindert würde. Anderenfalls könnte Abnahme erst erfolgen,

wenn die Katalysatoroberfläche nicht mehr genügend Rk.-Substanz vorfindet. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 98. 27—40. 1/9. [3,6.] 1920.) A. MEYER.

B. Anorganische Chemie.

Friedrich Meyer und H. G. Keßler, *Notiz über die Darstellung von Chlorheptoxyd*. $KClO_4$ löst sich ziemlich leicht in Chlorsulfosäure; destilliert man ein Gemisch von 3 Tln. $KClO_4$ mit 5 Tln. Chlorsulfosäure unter Wasserstrahlvakuum bei 70—75° in eine mit Ä.-CO₂ gekühlte Vorlage, so erhält man ein chlordioxydhaltiges Gemisch von Chlorheptoxyd mit Pyrosulfurylchlorid, aus dem sich durch Vakuumdest. in 50%ig. Ausbeute ein 98—99%ig. gelbliches Chlorheptoxyd bei Abwesenheit jeder Spur organischer Substanz ziemlich gefahrlos gewinnen läßt. Lsgg. beliebiger Konz. lassen sich am einfachsten so darstellen, daß man die aus dem $KClO_4$ -Chlorsulfosäuregemisch abdestillierenden Gase zunächst durch eine Vorlage in Kältemischung streichen läßt, die das Pyrosulfurylchlorid zurückhält, und dann in auf -20° abgekühltem CCl_4 auffängt. Durch kurzes Kochen läßt sich diese Lsg. unter Verlust von etwas Cl_2O_7 von niederen Chloroxyden und Cl befreien. Die zurückbleibenden Verunreinigungen (1—2%) bestehen aus Pyrosulfurylchlorid, Chlorsulfosäure und SO_2 . Zur raschen Darst. kleiner Mengen von reinem Chlorheptoxyd läßt man *Perchlorsäure* (70%ig. Lsg.) von dem 3—4 fachen Gewicht Kieselgur oder K-Kieselsäure der Elektro-Osmose A.-G. absorbieren und versetzt unter Kühlung mit einem Gemisch gleicher Gewichtsteile P_2O_5 u. Kieselgur. Infolge der hohen adsorbierenden Kraft der Kieselsäure wird ein Teil des Chlorheptoxyds erst unter 0,2 mm bei 80—90° unter Zers. abgegeben; man befreit von den niedrigen Chloroxyden durch Fraktionieren. Ausbeute 10%. Um gefahrlos zu reinen Lsgg. in CCl_4 zu gelangen, schlämmt man 50 g P_2O_5 in 120 cem eiskaltem CCl_4 auf und läßt unter Rühren 8,2 g 70%ig. $HClO_4$ eintropfen; infolge der adsorbierenden Wrkg. des P_2O_5 findet eine Rk. zwischen $HClO_4$ und CCl_4 nicht statt. Man destilliert nunmehr den CCl_4 bei 0° ab, digeriert das zurückbleibende Gemisch, das $\frac{1}{3}$ des CCl_4 und 80% des Chlorheptoxyds enthält, einige Zeit unter gewöhnlichem Druck bei 70—75° und destilliert dann im Vakuum bis 80° in eine Kältemischung. Man erhält in 80%ig. Ausbeute eine 7—8%ig. Lsg., die leicht von Cl und niederen Chloroxyden befreit werden kann. Läßt man in dieser Lsg. von neuem P_2O_5 mit $HClO_4$ reagieren, so kann man schließlich 20 bis 25%ig. Lsgg. erhalten. Die Rk. der Lsg. mit NH_3 verläuft unter Abscheidung von Ammoniumperchlorat, -chlorat u. -chlorid und teilweiser Red. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 566—71. 12/3. 1921. [24/12. 1920].) RICHTER.

C. Matignon und G. Marchal, *Thermische Untersuchung des Natriumnitrits*. (Vgl. MATIGNON u. MONNET, C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 180; C. 1920. I. 492.) Der F. des $NaNO_2$ wurde zu 276,9° bestimmt. Bei einer Auflösung von ungefähr 6 g $NaNO_2$ in 500 cem W. wurde die Lösungswärme bei 20° zu -3,52 Cal. gemessen. Die Neutralisationswärme der HNO_2 wurde indirekt über die Neutralisationswärme der H_2SO_4 mit $NaOH$ und über die Umsetzungswärme des $NaNO_2$ mit verd. H_2SO_4 zu 11,1 Cal. ausgewertet. Die Bildungswärme des $NaNO_2$ beträgt unter Berücksichtigung der Bildungswärmen der HNO_2 und des $NaOH$ für das feste Salz $N + O_2 + Na = NaNO_2 + 88,52$ Cal., für das in W. gel. Salz 85 Cal. Ferner ergibt sich noch die Oxydationsgleichung:



(Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 254—57. 5/4. [27/1.] 1920.)

J. MEYER.

Friedrich Meyer und R. Zappner, *Darstellung von Bor durch Dissoziation von Borbromid*. Die Darst. des zur Zers. notwendigen *Borbromids* gelingt bei Einhaltung einiger Vorsichtsmaßregeln leicht durch Behandlung von MOISSANSchem Bor mit trockenem Br bei 700°; das kondensierte Borbromid wird von Spuren

Br durch Naturkupfer C befreit. Läßt man nun in Borbromiddampf einen Flammenbogen zwischen Kupferelektroden brennen (Elektrodenabstand 2–3 cm, Spannung 100000 Volt), so tritt langsam Zerfall in die Elemente ein, der durch kontinuierliche Entfernung des Br, am besten durch Überleiten der Reaktionsgase über 260° h. Cu, annähernd quantitativ gestaltet werden kann. Bzgl. der verschiedenen zu diesem Zweck ausgebildeten Apparaturen vgl. das Original. Auf diesem Wege wurden innerhalb 6,5 Stunden aus 71 g Borbromid 3 g Bor erhalten. Nach dem gleichen Verf. läßt sich auch fl. Borbromid zersetzen, jedoch ist die Ausbeute geringer. Das erhaltene Bor ist ein äußerst feines, tiefschwarzes Pulver, dessen Farbton sich bei längerem Aufbewahren an der Luft nach Braun zu verändert, indem gleichzeitig der Gehalt um mehrere % abnimmt. Zwecks längerer Aufbewahrung schm. man es im Vakuum ein. Reagiert mit verd. HNO₃ heftig, mit konz. unter Feuererscheinung. Beim Aufschluß mit verd. HNO₃ im Bombenrohr wird anscheinend das Glas tiefgreifend verändert, so daß man viel zu niedrige Werte erhält und meist Explosion eintritt. Zur Analyse wurde die Substanz in einem Kolben mit Rückflußkühler mit W. übergossen und tropfenweise mit HNO₃ versetzt; die durch Erwärmen entfärbte Lsg. wurde, event. nach Entfernung kleiner Mengen von NH₃, nach JONES-STOCK titriert. Der Reinheitsgrad betrug ungefähr 99,8%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 550–60. 12/3. 1921. [24/12. 1920.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

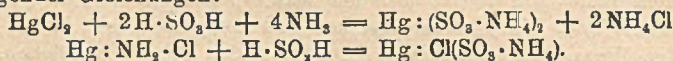
RICHTER.

Friedrich Meyer und R. Zappner, *Über die Darstellung größerer Mengen reinen Bornitrids*. Die Verss. früherer Autoren, aus Borchlorid-Ammoniak Bornitrid darzustellen (vgl. MARTIUS, LIEBIGS Ann. 109. 80; HOLLE, Diss., Berlin 1908), scheiterten hauptsächlich an dem großen Volumen der Verb. und ihrer Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit. Beide Schwierigkeiten lassen sich nun umgehen, wenn man das Additionsprodukt nicht bei tiefer Temperatur, sondern bei 600° herstellt und die Zers. im NH₃-Strom unmittelbar anschließt. Dies wurde in der Weise bewerkstelligt, daß mit H₂ verdünntes Borchlorid in dem vorderen Abschnitt eines Rohquarzrohres mit überschüssigem NH₃ vereinigt wurde und die vom Gasstrom mitgeführten Dämpfe der Additionsverb. in der mittleren Zone des Rohres einer von 500 auf 1000° steigenden Temp. ausgesetzt wurden. Wesentlich für den ordnungsmäßigen Verlauf der Zers. ist eine zonenweise Beheizung des mittleren Rohrschnittes mit verschiedenen elektrischen Heizwicklungen, da orientierende Verss. gezeigt hatten, daß das entstehende Bornitrid sich an den kälteren Stellen zwischen den Windungen der elektrischen Heizspirale absetzt. Nach beendeter Zers. erhitzt man noch 1 Stde. im N-Strom auf 1000°. Man erhält so in einer einzigen Operation ca. 20 g in einer Ausbeute von 80% der Theorie. Unter anderen Versuchsbedingungen wurden nur sehr schlechte Ausbeuten erzielt. Bei 800° und langer Versuchsdauer resultieren außerordentlich lockere Pulver, die nach einiger Zeit an der Luft nach NH₃ zu riechen beginnen. Höher erhitze Prodd. zeigen erst nach langem Lagern schwachen NH₃-Geruch. Der Reinheitsgrad der erhaltenen Prodd. betrug 99,4%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 560–66. 12/3. 1921. [24/12. 1920.]

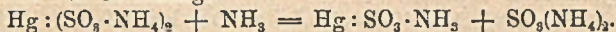
RICHTER.

Otto Ruff und Erich Kröhnert, *Die relative Festigkeit der Bindung von schwefliger Säure und Ammoniak an Quecksilber*. (Nach Vorverss. von Hans Julius Braun.) (Vgl. KRÖHNERT, Dissertation, Breslau 1919.) Fällt man eine Lsg. von HgCl₂ mit überschüssigem NH₃ und leitet in den Brei SO₂ ein, so erhält man eine klare Lsg., welche ll. Verbb. des HgO mit SO₂ und NH₃ enthält, die durch Eindampfen unter vermindertem Druck gut krystallisiert erhalten werden können. Setzt man der HgCl₂-Lsg. erst SO₂-Lsg., dann NH₃-Lsg. in geringem Überschuß zu, so scheidet sich langsam ein in W. unl. Nd., der ebenfalls NH₃ und SO₂ enthält, ab. — Die Lsgg. enthalten je nach ihrem NH₃-Gehalt das Ammoniumsalz der

Quecksilberdisulfosäure oder das Ammoniumsalz der Quecksilberchloridsulfosäure gemäß folgender Gleichungen:



Die beiden Salze bestehen nur in sauren Lsgg.; fügt man NH_3 zu, so scheidet sich ein Gemisch aus einem basischen und einem amidierten Salz aus. Letzteres bildet sich nach der Gleichung:



Vf. nennen es *Quecksilberammoniak-sulfit* und betrachten es als inneres Salz der Sulfosäuregruppe mit der Amidogruppe gemäß der Formel $\text{Hg}\langle\begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix}\rangle\text{O}$. Rein-darst.: Man versetzt eine konz. wss. Lsg. von 1 Mol HgCl_2 mit 35 Mol NH_3 in 20%ig. Lsg. und 1 Mol SO_2 in gesättigter Lsg., dampft bei etwa 50° im Vakuum $\frac{1}{10}$ ab; das sich in feinen weißen Nadelchen abcheidende Salz trocknet man nach Abwaschen mit W. über H_2SO_4 . Durch W. (Löslichkeit 1,5 : 1000) wird es hydrolytisch gespalten: $\text{Hg}:\text{SO}_3\cdot\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Hg} + \text{NH}_4\cdot\text{HSO}_4$. Durch schwach saure Rk. wird der Vorgang begünstigt. Geringe Mengen NH_3 hindern die Spaltung und vermindern die Löslichkeit, größere erhöhen letztere (12,5 : 1000 bei 14-n. NH_3). Starke Säuren, SO_2 lösen das Salz; mit $\text{NH}_4\cdot\text{HSO}_3$ bildet sich das Ammoniumsalz der Quecksilberdisulfosäure.

Schüttelt man Quecksilberammoniak-sulfit mit einer wenigstens 3-n. Lsg. von Ammoniumsulfit (100 ccm auf 15 g), so erhält man *basisches quecksilbersulfosaures Ammonium*, $\text{Hg}:(\text{SO}_3\cdot\text{NH}_4)\text{OH}$, als weißes unl. Pulver, welches bei geringeren Ammoniumsulfitkonz. langsam Quecksilberammoniak-sulfit zurückbildet. — Enthält die Lsg. des quecksilberdisulfosauren Ammoniums viel NH_4Cl , z. B. 100 ccm 2-n. NH_4Cl auf 8 g $\text{Hg}:(\text{SO}_3\cdot\text{NH}_4)_2$, so wird durch NH_3 -Zusatz (20 ccm n. NH_3) das Salz $\text{Hg}:(\text{SO}_3\cdot\text{NH}_4)(\text{NH}_3\text{Cl})$ in langen, durchsichtigen Nadeln gefällt; dieses wird durch reines W. langsam zers., wahrscheinlich unter B. von Quecksilberammoniak-sulfit. — Schüttelt man Quecksilberammoniak-sulfit 4 Tage mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH , oder verreibt man sie mit 2-n. KOH , so bildet sich nach der Gleichung: $2\text{Hg}:\text{SO}_3\cdot\text{NH}_3 + \text{KOH} = \text{Hg}_2\text{O}\cdot\text{SO}_3\cdot\text{NH}_3 + \text{SO}_3\cdot\text{NH}_3\text{K}$ eine gelbe, mikrokry-stallinische Verb. $\text{Hg}_2\text{O}\cdot\text{SO}_3\cdot\text{NH}_3$, in welcher SO_3 komplex gebunden ist, weshalb Vf. der Verb. die Formel $\text{O}\langle\begin{smallmatrix} \text{Hg}-\text{SO}_3 \\ \text{Hg}-\text{NH}_3 \end{smallmatrix}\rangle\text{O}$ zuerteilen. Erst bei Behandlung mit noch stärkeren Laugen bildet sich allmählich HgO . — Läßt man Quecksilberammoniak-sulfit 24 Stdn. mit fl. NH_3 (im Schießrohr) stehen, so erhält man nach Abdunsten des überschüssigen NH_3 bei Zimmertemp. *Quecksilbertriammin-sulfit*, $\text{Hg}(\text{NH}_3)_3\cdot\text{SO}_3$; weißes Pulver, in fl. NH_3 unl., in wss. SO_2 l. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 114. 203—8. 2/12. [13/9.] 1920. Breslau, Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

L. Vegard, *Die Rolle des Krystallwassers und die Struktur der Alaune* (Antwort an Herrn Cl. Schäfer und Frl. M. Schubert). (Vgl. SCHÄFER u. SCHUBERT, Ann. der Physik [4] 59. 583; C. 1919. III. 913.) Fortsetzung der Polemik. Vf. geht auf die Ergebnisse der Unters. von NIGGLI ein, der das Alaungitter von allgemeinen Gesichtspunkten der Symmetrieeigenschaften der Punktsysteme aus betrachtet hat. In bezug auf chemische Konst. und Krystallwasser bemerkt Vf., daß chemisch verschiedene Substanzen genau die gleiche Raumgitteranordnung besitzen können. Infolgedessen kommt in gewissen Fällen die chemische Konstitutionsformel in der geometrischen Atomanordnung nicht zum Ausdruck, und der Einwand gegen die Richtigkeit des vom Vf. gefundenen Alaungitters, welcher sich auf

die chemische Konst. stützt, fällt damit fort. Auch die Ergebnisse der Reststrahlenverss. zwingen nicht zur Annahme einer ausgesprochenen SO_4 -Gruppe, da die Deutung dieser Verss. bis jetzt zu unsicher und kompliziert ist. Es ist nicht erlaubt, aus den Verss. von SCHÄFER u. SCHUBERT den Schluß zu ziehen, daß das Krystallwasser in derselben Weise wie die übrigen Bestandteile des Salzes in das Gittergerüst eintritt. (Ann. der Physik [4] 63. 753—58. 10/12. [26/7.] 1920. Christiania, Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

F. Rinne, *Zur zeolithischen Wasserbindung*. Der krystallographisch-chemische Ab- u. Umbau der Zeolithe ist dadurch ausgezeichnet, daß bei ihren chemischen Änderungen die regelmäßige Verb. der leptonischen Bauteilchen zu einem höheren physikalisch-chemischen System, dem Krystall, erhalten bleibt, ähnlich wie Abspaltung oder Substitution eines Atoms in einem verwickelten Molekül unter Erhaltung des wesentlichen Molekülrestes möglich ist. Für die zeolithische Struktur ergibt sich folgendes Bild: alle Bauteile sind durch Affinitätstensenoren miteinander verkoppelt, u. zwar die silicatischen einer-, die Wasserteilchen andererseits je in sich mit starker Verknüpfung zu einem besonderen Baukomplex von einer gewissen Selbständigkeit, welcher mit dem anderen nur durch schwache Koordinationsbindung zusammenhängt. Durch die nicht nach stöchiometrischen, sprungweisen Verhältnissen von W. u. Silicat gekennzeichnete Zus. hat die Silicat-W.-Vereinigung den Charakter eines Gemisches, während die regelmäßige innere Verknüpfung durch strukturelle Kräfte dem Wesen einer chemischen Verb. entspricht. Wie die isomorphen Mischungen stellen sie Bindeglieder zwischen festen Lagg. u. Verb. dar. — Für das unveränderte Vorhandensein des silicatischen Baukomplexes nach der Entwässerung ist auch beweisend die Übereinstimmung des LAUE-Diagramms des Metaheulandits in allen wesentlichen Punkten mit dem des Heulandits, in dem die leichten H_2O -Teilchen gegenüber dem silicatischen Grundgerüst röntgenographisch nur geringe Bedeutung haben. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math. phys. Kl. 72. 12—23. [12/1. 1920.*] Leipzig, Inst. f. Min. u. Petr. d. Univ.) BISTER.

Edgar T. Wherry, *Die Nomenklatur und Klassifizierung der sulfidischen Mineralien*. Die vom Vf. für die sulfidischen Mineralien (einschließlich Selenide, Telluride, Arsenide, Antimonide, Wismutide, Oxysulfide, Nitride, Phosphide, Carbide und Silicide) vorgeschlagene Nomenklatur weicht von der gewöhnlichen ab, indem im allgemeinen der zuerst für ein Mineral vorgeschlagene Name angenommen wird. Die Gruppeneinteilung wird im wesentlichen nach chemischen Merkmalen, die Untergruppierung nach krystallographischen Unterschieden vorgenommen. (Journ. Washington Acad. of Sciences 10. 487—96. 19/10. [26/7.] 1920. Washington.) BISTER.

Robert B. Sosman, *Ein Umriß der geophysikalisch-chemischen Probleme*. Allgemeine Besprechung der physikalischen u. chemischen Aufgaben der Geophysik. (Proc. National Acad. Sc. Washington 6. 592—601. Okt. [Juni.] 1920. Washington, Geophys. Lab. d. CARNEGIE-Inst.) BISTER.

Ein neues Vorkommen von Kobalterzen. Die in der Nähe von Selwyn (Queensland) vorkommenden Erze enthalten Cobaltit (ein Sulfarsenid des Co mit 35,5% Co) und Erythrit oder Kobaltblüte (ein Sulfarsenat). Die Erze enthalten (außer Co, As und S) noch geringe Mengen Fe- u. SiO_2 -Verb., ferner Au u. Ag; Ni ist nicht vorhanden. Es werden Analysen von Erzproben aus verschiedenen Stellen des V. angegeben. (Metal Ind. [London] 17. 504—5. 24/12. 1920.) DITZ.

Eberhard Rimann, *Zur Kenntnis der Minas-Serie im Staate Minas Geraes (Brasilien)*. Die mächtige Schichtenfolge krystalliner Schiefer, welche als Minas-Serie zusammengefaßt wird u. von jedenfalls präsilurischen Sedimenten gebildet wird, läßt deutlich drei verschiedene Horizonte unterscheiden: 1. Die Itabira-schichten, Phyllite, Itabirite, Kalksteine. Diese sind die bergbaulich bedeutendsten Schichten; sie enthalten vor allem Fe- u. Mn-Erze, Golderzgänge, topasführende

Pegmatite, u. sie oder die darunterliegenden Gneismassive stellen das Muttergestein der brasilianischen Diamanten der älteren Entstehungsperiode dar. 2. Die Diamantinschichten (Konglomerate mit teilweise zers. chloritischem Quarzit als Bindemittel, Quarzite). 3. Die Itacolmischichten (Quarzite mit diskordanter Paralleltextur). (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1920. 417—22. Dez. 1920. Dresden.) BISTER.

W. Bergt, *Das Muttergestein des Serpentin im sächsischen Granulitgebirge*. Im Gegensatz zu der in der 2. Auflage der Erläuterungen zu der geologischen Karte Sachsens vertretenen Ansicht beweist Vf. aus den mineralogischen u. chemischen Verhältnissen der fraglichen Gesteine, daß der Serpentin zum überwiegenden Teile aus Olivin entstanden ist. Die Pyroxenfelse u. der Kelyphit sind nicht unveränderte Reste des Serpentinmuttergesteins, sondern mit diesem vergesellschaftete Vertreter des entgegengesetzten Pols der Differenzierung des gleichen Gabbro-Peridotitmagmas, dem auch das Olivingestein seine Entstehung verdankt; sie sind im Gegensatz zum Olivin außerordentlich widerstandsfähig gegen die Serpentinisierung. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1920. 422—29. Dez. [22/7.] 1920. Leipzig.) BISTER.

Das Naturgas in Transsylvanien. Es wird auf das V. von Naturgas bei Kis-Saermaes hingewiesen, wo täglich aus 6 Sonden etwa 3 Mill. cbm zutage treten, und die Möglichkeit wirtschaftlicher Verwendung des Gases erörtert. (Ind. chimique 7. 272—73. Aug. 1920.) RÜHLE.

Henry S. Washington und H. E. Mervin, *Notiz über den Augit vom Vesuv und vom Ätna*. Eingehende optische, kristallographische u. chemische Unters. von Augiten vom Vesuv u. Ätna. Vollständige Befreiung des Analysenmaterials von Glas-, bzw. Magnetiteinschlüssen gelang nicht. Die älteren Analysen waren sehr ungenau, u. in sämtlichen fehlte die Best. von TiO_2 , u. den Alkalien, welche nach der Unters. der Vff. einen nicht zu vernachlässigenden Bestandteil der Augite ausmachen. Hinsichtlich der Analysenergebnisse muß auf das Original verwiesen werden. Auffällig ist die große Übereinstimmung in der chemischen Zus. des Augits vom Vesuv mit einem von LACROIX (C. r. d. l'Acad. des sciences 165. 209; C. 1917. II. 561) beschriebenen Pyroxenit vom Monte Somma. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 1. 20—30. Jan. 1921. [Juli 1920.] Washington, CARNEGIE-Inst.) BISTER.

D. Organische Chemie.

Marcel Delépine und Pierre Jaffeux, *Über zwei Homologe des Äthylensulfids: das Thiopropan-1,2 und das Thiobutan-1,2*. (Vgl. Bull. Soc. Chim de France

[4] 27. 740; C. 1920. III. 877.) *Propylensulfid*, $\overline{CH_2 \cdot CH(CH_2) \cdot S}$. Propylen wurde über das Dibromid oder die Chlorobromide in das Dithiocyanat oder das Chlorthiocyanat verwandelt; beide Verb. liefern mit Na_2S Propylensulfid. Kp. 75—77°;

D_4^0 , 0,964; $n_D^{19} = 1,473$; $M_D = 21,97$. — *Butylensulfid*, $\overline{CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot S}$. n. Butylbromid wurde entweder durch direkte Bromierung im Sonnenlicht oder nach vorheriger Überführung in α -Butylen in 1,2-Dibrombutan verwandelt. Dieses liefert mit 1 Mol. KCNS ein durch Dest. trennbares Gemisch von Butylendithiocyanat und Butylenbromthiocyanat, mit 2 Mol. KCNS ausschließlich das Dithiocyanat. Beide Verb. wurden schließlich mit Na_2S umgesetzt. Kp. 104—105°; D_4^0 , 0,944; $n_D^{15} = 1,475$; $M_D = 26,64$. Beide Sulfide sind farblose, bewegliche Fl., von starkem, nicht knoblauchartigem Geruch. Unl. in W., mischbar mit organischen Lösungsmitteln. Die Rkk. verlaufen weniger lebhaft als bei Äthylensulfid. H_2SO_4 bildet ein durchsichtiges Gel, HCl scheint sich zu verbinden, Essigsäure polymerisiert nicht, HNO_3 oxydiert, NH_3 u. konz. Alkalien liefern allmählich dicke Massen. Salze der Schwermetalle erzeugen Ndd. CH_3J liefert unbeständige Verb. Mit Pyridin entsteht eine braune Färbung. Die Sulfide zeigten nach 6 Monaten noch

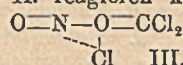
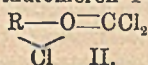
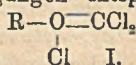
keine Anzeichen von Polymerisation. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 158—60. 17/1.)*

RICHTER.

A. Wohl und K. Jaschinowski, *Über Derivate des Acetylendiacetals*. Die bekannte antireaktive Wrkg. der Diäthoxymethylgruppe $\text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$ macht sich beim Acetylendiacetal besonders stark bemerklich. Die Addition von W., A., NH_3 , HOCl , Phenylhydrazin und Semicarbazid gelang nicht. Bei 24-stdg. Kochen mit 3 Mol. Hydroxylamin in A. auf dem Wasserbade entstand die Verb. $(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O})_2\text{CH}\cdot\text{C}(\text{NH}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Ausbeute 70%. Dickes Öl von eigenartigem Geruch, $Kp_{0,03}$ 109—110°. Unl. in W. Entfärbt KMnO_4 und Br, reduziert ammoniakalische Ag-Lsg., aber nicht FEHLINGSche Lsg. Gibt mit AuCl_3 u. PtCl_4 keine Krystalle. Indifferent gegen die meisten Reduktionsmittel. Beim Erhitzen der alkoh. Lsg. mit Pd auf Kohle unter 10 Atm. H_2 auf 117° wurde in 30%ig. Ausbeute die Verb. $(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O})_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$, erhalten. Dickes, gelbes Öl. $Kp_{0,01}$ 107°. Reagiert alkal., reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. Gibt mit AuCl_3 und PtCl_4 keine Krystalle. Beschreibung eines App., in dem man Fl. in Glasgefäßen bei beliebigen Temp. und Drucken mit Gasen schütteln kann, siehe im Original. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 472—75. 12/3. 1921. [1/12. 1920.] Danzig, Techn. Hochsch.)

RICHTER.

André Kling und Daniel Florentin, *Eigenschaften und Konstitution der Gruppe (OCCl₂)*. Wie früher gezeigt wurde (vgl. Ann. de Chimie [9] 14. 189; C. 1921. I. 279), nehmen Verbb. mit dieser Gruppierung bzgl. ihrer Rkk. eine Sonderstellung ein. Es erscheint daher als möglich, daß sie unter bestimmten Reaktionsbedingungen entsprechend den tautomeren Formeln I. und II. reagieren können.



Aus dem optischen Verh. (s. u.) läßt sich kein Rückschluß auf die Bindungsverhältnisse ziehen, da über die optische Äußerung von vierwertigem O nichts Sicheres bekannt ist. Wahrscheinlich können auch Verbb. mit der Gruppe $\text{O}\cdot\text{CHCl}_2$ tautomer reagieren, da sie bei der Hydrolyse nicht Ameisensäure, sondern CO liefern. Verbb., bei denen CCl_2 nicht an O gebunden ist, z. B. $\text{Cl}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CCl}_2$ reagieren n. *Chlorpikrin* zers. sich nach GARDNER und FOX (Journ. Chem. Soc. London 115. 1188; C. 1920. I. 494) in COCl_2 u. NOCl und kann daher vielleicht die tautomere Form III. annehmen.

	M_α		M_γ	
	gef.	ber.	gef.	ber.
Chlormethylchlorformiat	22,66	22,589	23,37	23,186
Dichlormethylchlorformiat	27,63	27,429	28,40	28,163
Perchlormethylformiat	32,54	32,270	33,44	32,142

(C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 63—66. 3/1.)*

RICHTER.

Paul Pascal, Dupuy, Ero und Garnier, *Untersuchung der binären und ternären Gemische, welche bei der synthetischen Herstellung der Essigsäure auftreten*. (Vgl. PASCAL und DUPUY, Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 353; C. 1920. III. 230.) Die D.D. einer Reihe von binären und ternären Gemischen aus Essigsäure, Acetaldehyd und W. wurden bestimmt und die Dest. der Systeme Essigsäure-Acetaldehyd-W. und Essigsäure- H_2SO_4 -W. untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt und im GIBBSschen Dreieck graphisch reproduziert. Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 9—21. 20/1. 1921. [11/1. 1919.] RICHTER.

J.-B. Senderens, *Katalytische Zersetzung der Chloressigsäuren*. Chloressigsäure wird durch ThO_2 von 220° an in HCl , CO_2 , CO und C zers. Trichloressigsäure zerfällt oberhalb 210° in *Chlf.*, *Tetrachloräthylen*, *Hexachloräthan*, HCl , CO u. CO_2 .

Dieselben Rkk. beginnen in Ggw. von Kaolin bei 250 bzw. 230°. In Ggw. von Tierkohle reagiert Chloressigsäure in gleicher Weise, während Trichloressigsäure bei 230–300° neben wenig C_2Cl_4 , C_2Cl_6 , CO und HCl ausschließlich Chlf. u. CO_2 liefert. Die Annahme, daß Chloral in analoger Rk. in Chlf. u. CO zerfallen würde, erwies sich als falsch. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 155–58. 17/1.*) RICHTER.

Wilhelm Manchot, *Über die Konstitution der Quecksilberverbindungen des Kohlenoxyds und des Äthylens. II.* (1. Mitt. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 984; C. 1920. III. 131.) Vf. beharrt gegenüber den Ausführungen von SCHOELLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2144; C. 1921. I. 172) auf seiner Auffassung. Wenn die Abspaltung des Hg durch Agenzien erfolgt, die ihrerseits ungesättigte Substanzen abzusättigen vermögen, so darf aus der Entstehung von gesättigten Verbb. nicht geschlossen werden, daß schon die mercurierte Verb. gesättigten Charakter hatte. In Analogie mit den mercurierten Phenolen müßte die Verb. $ClHg \cdot CO \cdot O \cdot R$ bei der Spaltung mit HCl Ameisensäureester liefern und nicht CO. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 571–74. 12/3. 1921. [29/12. 1920.] München, Techn. Hochsch.) RI.

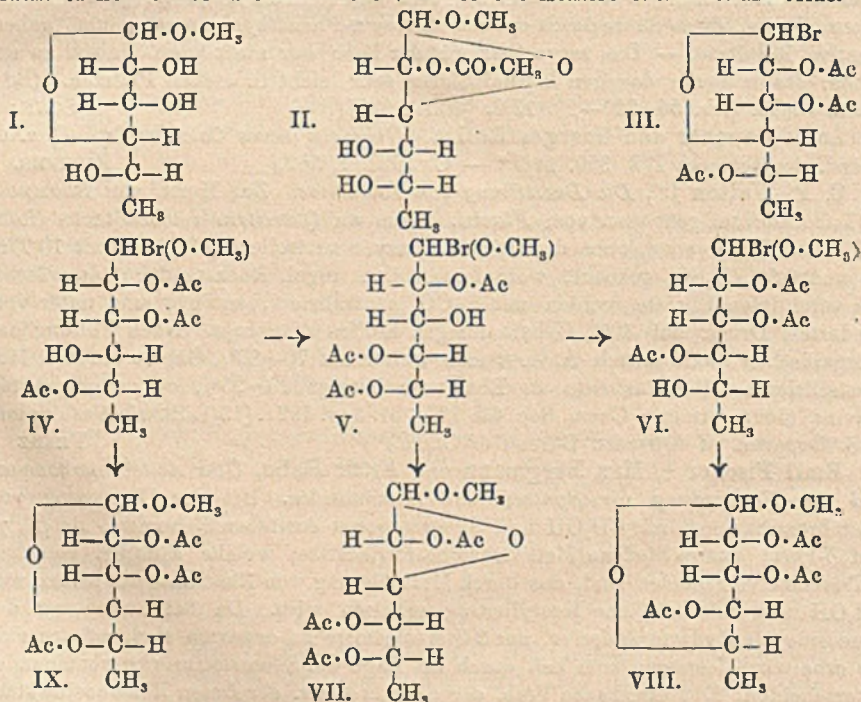
J. M. Lovén† und B. Ahlberg, *Über α -Sulfodipropionsäure.* Bei der Oxydation (mit 3%ig. $KMnO_4$ -Lsg.) der optisch-aktiven *Thiodilactylsäuren*, sowie der Meso- und Racemform wurde immer nur eine und dieselbe *Sulfodipropionsäure* erhalten. Vers., diese Säure durch optisch-aktives α -Phenäthylamin zu spalten, gaben negative Resultate. — Das saure Salz mit der Base war nicht krystallinisch zu erhalten, das neutrale dagegen krystallisierte sehr leicht in dicken Prismen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 227–29. 12/2. [4/11. 1920].) SONN.

Louis Gaucher und Georges Rollin, *Über ein neues Calciumsalz.* (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 390. 14/2.* — C. 1921. I. 562.) RICHTER.

C. F. Walton jr., *Die Darstellung von Rhamnose.* Zur Herst. von Rhamnose im Laboratorium geht man vom *Flavin*, einem an *Quercitrin* reichen techn. Rohstoff, aus. Dieser wird, ohne das Quercitrin zuvor zu isolieren, 30 Min. mit 10 Tln. W. und 0,5% H_2SO_4 gekocht, worauf man den ungel. Rückstand gut auswäscht. Die vereinigten Filtrate werden mit $BaCO_3$ neutralisiert, entfärbt und unter vermindertem Druck auf 40% Gehalt an gel. Stoffen eingengt. Nach Fällung der anorganischen Stoffe mittels A. engt man weiter auf 70–80% Gehalt ein und läßt krystallisieren. Die Ausbeute an Rhamnose beträgt 20–25% des angewandten Flavins. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 127–31. Jan. 1921. [13/1. 1920.] Washington, U. S. Departm. of Agricult. Bureau of Chem.) FRANZ.

Emil Fischer †, Max Bergmann und Artur Rabe, *Über Acetobromrhamnose und ihre Verwendung zur Synthese von Rhamnosiden.* Bei der Umsetzung von Acetobromrhamnose mit CH_3OH und Silbercarbonat entstehen 3 isomere, als β -, γ - und δ -Form unterschiedene Methylrhamnosidtriacetate, welche sämtlich von dem α -Triacetat verschieden sind, das durch Methylierung von Rhamnose mit salzsaurem CH_3OH und nachträgliche Acetylierung erhalten wird. Da bei Auffassung der Glucoside als Hydrofuranerivv. nur 2 Stereoisomere zu erwarten sind, müssen sich die erhaltenen Isomeren zum Teil durch die Lage der Sauerstoffbrücke voneinander unterscheiden. Das chemische Verb. der Acetate bzw. der freien Rhamnoside steht mit dieser Annahme im Einklang. α - und β -Rhamnosid geben bei der Hydrolyse mit Säuren ihren CH_2OH am langsamsten ab und entsprechen daher wahrscheinlich der Formel I. Wesentlich rascher wird das δ -Rhamnosid angegriffen. Durch Alkalien wird das β -Acetat leicht zu dem freien β -Methylrhamnosid verseift. Dagegen lassen sich aus der γ -Verb. mit den verschiedensten alkal. Reagenzien nur 2 Essigsäurereste abspalten; das auf diesem Wege erhaltene γ -Methylrhamnosidmonoacetat verliert nun schon beim Behandeln mit 0,01-n. HCl zunächst CH_2OH , dann auch Essigsäure unter Übergang in Rhamnose und ist daher sicher nicht nach dem Hydrofuranschema gebaut. Die auffallende Widerstandsfähigkeit des

Monoacetats gegen Alkalien legt die Formel II. nahe. Gleichzeitig lehrt dieses Beispiel, daß die Zahl der in ein Zuckermolekül einföhrbaren oder aus ihm abspaltbaren Acyl- oder Alkylgruppen nur das Minimum der vorhandenen Hydroxyl- oder Estergruppen anzeigt. Das δ -Acetat liefert bei alkal. Hydrolyse unter Abspaltung von 3 Molekülen Essigsäure ein Rhamnosid, das schon an der Luft langsam in Rhamnose übergeht und von h. 0,01-n. HCl erheblich rascher als die α - und β -Verb. gespalten wird. Da die als Ausgangsmaterial verwandte Acetobromrhamnose (III.) sich in besonders hierauf gerichteten Verss. als völlig einheitlich und als sicher furoid gebaut erwies, muß man die Entstehung strukturisomerer Triacetate aus ihr so deuten, daß zunächst Anlagerung von CH_2OH unter Öffnung des Furanringes erfolgt (IV.). Die so entstandene Verb. ist als mehrwertiger, teilweise acylierter Alkohol einer intramolekularen Umlagerung unter Wanderung von Acylgruppen fähig (V. u. VI.) und wird daher, je nachdem unter den herrschenden Reaktionsbedingungen die Neigung zur HBr-Abspaltung oder zur Umlagerung vorherrscht, die Verb. IX. oder die strukturisomeren Verbb. VII. und VIII. liefern können. Wendet man Chinolin zur Abspaltung von HBr an, so unterbleibt die B. des β -Acetats gänzlich, dafür erhält man viel γ -Acetat und sirupöse Ester. Auch mit *l*-Menthol liefert Acetobromrhamnose verschiedene isomere Mentholrhamnoside.

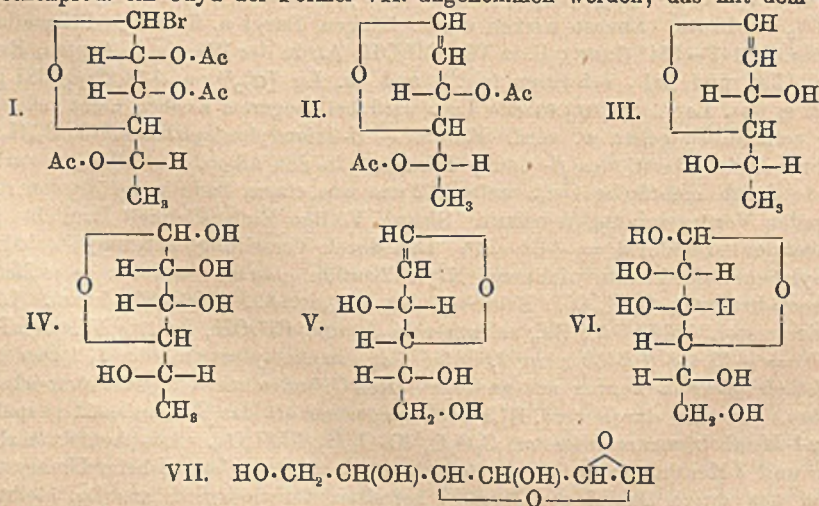


Experimenteller Teil. α -Tetraacetyl-rhamnose, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_9$. Bei der Behandlung von Rhamnose mit Acetanhydrid in Ggw. von Pyridin entsteht in 75% ig. Ausbeute ein öliges Gemisch isomerer Tetraacetate, aus dem gelegentlich geringe Mengen der kristallisierten α -Verb. erhalten wurden. Sicherer entsteht sie auf dem gleichen Wege aus α -Triacetyl-rhamnose (s. u.). Prismen aus h. 50% ig. A., F. 98–99°. Ll. in CH_2OH , Aceton, Essigester, Eg., Chlf., Bzl., w. Ä., w. A., h. PAe., zll. in h. W. $[\alpha]_D^{19} = +14.08^\circ$ (0,2144 g in 2,2554 g Lsg. in Acetyltetrachlorid). — Acetobromrhamnose (*l*-Rhamnose-1-bromhydrintriacetat) (III.). Aus dem rohen Tetraacetat und Eg.-HBr bei Zimmertemp.; Ausbeute 65% der Theorie. Konzen-

trisch angeordnete Nadeln aus Amylalkohol + PAe., F. 71–72°. Ll. in CH_3OH , A., Ä., Aceton, Essigester, CCl_4 , Chlf., Eg., w. Amylalkohol, l. in h., wl. in k. Lg. $[\alpha]_D^{20} = -168,97^\circ$ (0,3422 g in 4,3825 g Lsg. in Acetylentetrachlorid). Zers. sich an feuchter Luft rasch. — α -Triacetylrrhamnose, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_3$. Durch Schütteln von Acetobromrhamnose in feuchtem Aceton mit Silbercarbonat bei 0°, Eindampfen bei 25° und rasche Krystallisation des Rückstandes aus Ä.; Ausbeute 73% der Theorie. Sechsseitige Tafeln, F. 96–98°. Ll. in CH_3OH , A., Aceton, Essigester, Chlf., Eg., Bzl., k. W., schwerer in CCl_4 und Ä., wl. in PAe. Zeigt in Lg. Mutarotation: 10 Minuten nach der Auflösung war $[\alpha]_D^{21} = +28,09^\circ$ (0,1024 g in 1,0170 g alkoh. Lsg.); nach 8 Tagen war der Endwert mit $[\alpha]_D = -18,6^\circ$ erreicht. Temperaturerhöhung, W. und Pyridin beschleunigen den Vorgang. Ist die Drehung konstant geworden, so läßt sich aus der Lsg. durch Eindunsten das β -Triacetat gewinnen. Stäbchen, sintert gegen 100°, schm. gegen 115° unter Gaentw. W. löst erst in der Wärme leicht; gleicht sonst in der Löslichkeit der α -Form. $[\alpha]_D^{10} = -19,4^\circ$ (0,1652 g in 1,5751 g alkoh. Lsg.) F. und Fehlen von Mutarotation lassen die Einheitlichkeit der β -Form fraglich erscheinen. — β -Methylrhamnosidtriacetat $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_8$. Verdampft man die aus 25 g Acetobromrhamnose in 250 ccm CH_3OH durch Schütteln mit 25 g Silbercarbonat (40 Minuten) erhaltene Lsg. bei 35° und krystallisiert den Rückstand zunächst aus verd. A., dann aus verd. CH_3OH um, so erhält man ein Gemisch des β - und γ -Triacetats, das durch mechanische Trennung und fraktioniertes Lösen in Bzn. in seine Komponenten zerlegt werden kann. Zentimeterlange Prismen, F. 151–152° (korr.). Sublimiert unter vermindertem Druck schon bei 100°. Sl. in Aceton, Essigester, Chlf., Bzl., Eg., w. CH_3OH und A., schwerer in w. Ä., wl. in h. W. und h. PAe. $[\alpha]_D^{18} = +45,73^\circ$ (0,2023 g in 2,3935 g Acetylentetrachloridlsg.). — γ -Methylrhamnosidtriacetat, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_8$. Würfelähnliche Krystalle, F. 83–85°. Sublimiert im Vakuum schon bei 60–70°. In w. Ä. und PAe. leichter l. als die β -Form. $[\alpha]_D^{10} = +28,05^\circ$ (0,2085 g in 2,2804 g Lsg. in Acetylentetrachlorid). — β -Methylrhamnosid, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$. Aus seinem Triacetat durch methylalkoh. NH_3 ; Ausbeute 78% der Theorie. Verfilzte Nadeln aus Essigester, F. 138–140° (korr.). Ll. in W., CH_3OH , Eg., in der Wärme in Aceton, Essigester, Chlf., A., wl. in h. Bzl., swl. in Ä. und PAe. $[\alpha]_D^{20} = +95,39^\circ$ (0,1601 g in 1,5812 g wss. Lsg.). Reduziert FEHLINGSche Lsg. auch bei längerem Erhitzen nicht und wird durch Emulsin und Bierhefe nicht gespalten. — γ -Methylrhamnosidmonoacetat, $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Aus dem γ -Triacetat durch methylalkoh. NH_3 in 76% Ausbeute. Ebenso wirken alkoh. Laugen, Baryt u. fl. NH_3 . Prismatische Nadeln, F. 143–144° (korr.), ll. in W., CH_3OH , A., in der Wärme in Aceton, Essigester, Chlf. und Bzl., schwerer in Ä. und w. Lg. $[\alpha]_D^{14} = +16,3^\circ$ (0,1381 g in 1,5622 g wss. Lsg.). FEHLINGSche Lsg. wird bei längerem Kochen nicht reduziert. Sehr empfindlich gegen w. verd. Säuren. — δ -Triacetylmethylrhamnosid, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8$. Bleibt bei der Darst. des β - und γ -Triacetats in den alkoh. Mutterlaugen zurück. Wurde durch mehrfache Dest. unter 0,2 mm aus einem Bade von 150° von reduzierenden Verunreinigungen befreit. Sirup. Völlige Einheitlichkeit fraglich. $[\alpha]_D$ in Acetylentetrachlorid = +33–34°. Das durch Verseifung mit Baryt erhaltene Methylrhamnosid konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. — α -Methylrhamnosidtriacetat, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_8$. Blättchen aus 50%ig. A., F. 86–87° (korr.). Ll. in Ä., Essigester, Chlf., Bzl., Eg., schwerer in A. und CH_3OH , swl. in W. und PAe. $[\alpha]_D^{10} = -53,49^\circ$ (0,2400 g in 2,3881 g Lsg. in Acetylentetrachlorid). Das freie α -Methylrhamnosid konnte aus unaufgeklärten Gründen nicht krystallisiert erhalten werden. Es wird durch verd. HCl noch langsamer als das β -Rhamnosid gespalten. — α -l-Mentholrhamnosiddiacetat, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ ($\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{19}$)($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)₂. Aus Acetobromrhamnose und l-Menthol in Ä. durch Schütteln mit Silbercarbonat; beim Umkrystallisieren des durch Dampf von Menthol befreiten Reaktionsprod. aus Lg. bleibt die

β -Verb. in den Mutterlaugen. Nadeln oder Prismen aus 50%ig. A., F. 134—135° (korr.). Wird beim Reiben stark elektrisch. L. außer in W. u. PAe. $[\alpha]_D^{11} = +13,3^\circ$ (0,1289 g in 1,2467 g alkoh. Lsg.). Reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht. — α -*l*-Menthylrhamnosid, $C_{16}H_{30}O_6$. Aus dem Diacetat durch methylalkoh. NH_3 . Mkr. Prismen aus wss. Aceton, F. 114—115° (korr.). Ll. außer in W. $[\alpha]_D^{20} = -7,48^\circ$ (0,1252 g in 1,3308 g alkoh. Lsg.). Die wss. Lsg. schmeckt bitter. FEHLINGSche Lsg. wird nicht reduziert. Die 10fache Menge eines Gemisches gleicher Teile Eg. und 0,2-n. HCl bewirkt bei 100° in 60 Minuten quantitative Hydrolyse. — β -*l*-Menthylrhamnosid, $C_{16}H_{30}O_6 + 0,5 H_2O$. Aus dem sirupösen β -Diacetat. Mkr. Plättchen aus verd. A., F. 164—166°. Wird unter 15 mm bei 100° wasserfrei. Ll. in organischen Mitteln, swl. in W. $[\alpha]_D^{23} = -131,3^\circ$ (0,0972 g wasserfreie Substanz in 1,3175 g alkoh. Lsg.). Schmeckt bitter. Reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht. Wird durch HCl langsamer als die α -Verb. hydrolysiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2362—88. 11/12. [6/10.] 1920. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) RICHTER.

Max Bergmann und Herbert Schotte, *Über die ungesättigten Reduktionsprodukte der Zuckerarten und ihre Umwandlungen. I.: Über das Glucalproblem.* Behandelt man Acetobromrhamnose (I.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2362; vorst. Ref.) mit Zn in essigsaurer Lsg. und verseift das entstandene Diacetat (II.) mit Baryt oder NH_3 , so erhält man ein Analogon des Glucals, das Rhamnal (III.), das durch seine Empfindlichkeit gegen starke Säuren u. die Fichtenspanrk. als Furan-deriv. gekennzeichnet ist u. bei der Oxydation in Essigester mit Benzopersäure in Rhamnose (IV.) übergeht. Durch diese Rkk. ist die Lage der Äthylenbindung und der O-Brücke im Rhamnal festgelegt und gleichzeitig ein neues Argument für die Auffassung der Acetobromrhamnose als Furan-deriv. beigebracht. Da nun das Rhamnal die meisten Eigenschaften der Aldehyde nicht zeigt, wurde das Glucal einer erneuten Unters. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 509; C. 1920. I. 818) unterzogen. Es gelang, durch Verseifung des Triacetats mit methylalkoh. NH_3 kristallisiertes Glucal zu bereiten, welches die typischen Aldehydrkk. gleichfalls nicht lieferte. Zugleich wurde der Nachweis geführt, daß die reduzierenden Eigenschaften des durch Barytverseifung dargestellten Glucals (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 196; C. 1914. I. 753) unter anderem auf der Anwesenheit von 2-Desoxyglucose beruhen. Der endgültige Beweis für die Struktur des Glucals (V.) wurde durch seine Überführung in Mannose (VI.) durch Benzopersäure erbracht. Hierbei muß als Zwischenprod. ein Oxyd der Formel VII. angenommen werden, das mit dem Glu-



cosan von PICTET u. CASTAN (Helv. chim. Acta 3. 645; C. 1920. III. 879) strukturidentisch, aber stereoisomer wäre.

Experimenteller Teil. *Diacetylrrhannal*, $C_{10}H_{14}O_6$ (II.). Durch Schütteln von 50 g Acetobromrhamnose in 500 ccm 50%ig. Essigsäure mit 100 g Zinkstaub bei -10 bis -15° (2,5—3 Stdn.). Man trennt von β -Triacetylrrhamnose durch Dest. unter 0,3 mm aus einem Bade von $100-120^\circ$; Ausbeute 55% der Theorie. Farbloses Öl von widerlich bitterem Geschmack. Ll. in organischen Lösungsmitteln und PAe., wl. in W.; $[\alpha]_D^{20} = +63,4^\circ$ (0,3090 g in 2,8526 g Lsg. in Acetylentetrachlorid). Reduziert nach alkal. Verseifung FEHLINGSche Lsg. Wird von Säuren rasch unter Dunkelfärbung zers. Bei successiver Einw. von Br und $Ag_2CO_3 + CH_3 \cdot OH$ entsteht krystallisiertes *Diacetat des Methylrrhamnosid-2-bromhydrins* (?). Jod wird nicht addiert. — *Rhannal*, $C_6H_{10}O_3$ (III.). Aus dem Diacetat u. 6 Mol. Baryt in W. bei $5-10^\circ$; Ausbeute 55—65% der Theorie. Weiße Spieße oder Prismen aus Bzl., F. $74-75^\circ$. Ll. in W., CH_3OH , A., Pyridin, Essigester, l. in Chlf., Bzl., CCl_4 , wl. in PAe. Schmeckt kühlend u. bitter. $[\alpha]_D^{17} = +45,5^\circ$ (0,1922 g in 1,9038 g wss. Lsg.). Wird durch Alkalien erst beim Kochen gelb gefärbt. Von stärkeren Säuren wird es unter Abscheidung eines orangegefärbten Öles zers. W. bewirkt erst bei 200° Zers. FEHLINGSche Lsg. wird nicht reduziert, fuchsinschweflige Säure nur sehr langsam gerötet. Cl, Br u. J werden addiert. Bei der Oxidation mit Benzopersäure werden 75% der berechneten Menge Rhamnose erhalten. — *Glucal*, $C_6H_{10}O_4$ (V.). Man bewahrt 5 g Triacetylglucal mit der zehnfachen Menge absol.-methylalkoh. NH_3 (bei 0° gesättigt) über Nacht bei Zimmertemp. auf, dampft im Vakuum ein u. dest. den Rückstand unter 0,1—0,3 mm aus einem Bad von $100-105^\circ$; der N-freie Rückstand erstarrt bei Ausschluß von Feuchtigkeit völlig. Nadeln oder derbere Gebilde, die an der Luft rasch zerfließen, F. ca. 60° . Ll. in W., CH_3OH , A., Pyridin, Aceton, w. Phenol, Eg. und Aceton, swl. in Ä., Chlf., Bzl., CS_2 , CCl_4 u. PAe. Zum Umkrystallisieren eignet sich Chloressigester. Schmeckt schwach kühlend bitter. $[\alpha]_D^{18} = -7,2^\circ$ (0,2128 g in 2,1111 g wss. Lsg.). FEHLINGSche Lsg. wird höchstens in Spuren reduziert, ammoniakal. Ag-Lsg. in der Wärme kaum gefärbt. Br wird rasch addiert. Beim Erwärmen mit Alkali tritt nur geringe Gelbfärbung auf. Wird durch Säuren rasch unter Abscheidung graugrüner Flocken zers. Beim Aufbewahren mit sehr verd. HCl tritt allmählich zunehmendes Reduktionsvermögen für FEHLINGSche Lsg. auf. Die Ausbeute an Triacetat bei der Reacetylierung beträgt über 80%, die Ausbeute an Mannose bei der Oxidation 80%. — *2-Desoxyglucosebenzylphenylhydrazon*, $C_{18}H_{24}O_4N_2$. Man schüttelt 1,7 g des 2-Desoxymethylglucosidtriacetats mit 25 ccm 0,1-n. HCl 20 Minuten auf dem Wasserbade u. versetzt die sirupöse 2-Desoxyglucose in A. mit ss. Benzylphenylhydrazin. Krystalle aus Essigester, F. $157-158^\circ$ (unkorr.). Zll. in CH_3OH und A. in der Wärme, l. in 50 Tln. h. Essigester, sonst wl. $[\alpha]_D^{15} = +8,1^\circ$ (0,0558 g in 8,0472 g methylalkoh. Lsg.). — *Tetraacetat des Hydrazons*, $C_{27}H_{32}O_8N_2$. Farblose Krystalle aus Bzl. + PAe., F. $113-114^\circ$ (unkorr.). Ll. in A., Essigester, Bzl., Chlf., swl. in PAe. u. W. $[\alpha]_D^{25} = +35,2^\circ$ (0,1241 g in 1,7109 g Lsg. in Acetylentetrachlorid). — *2-Desoxyglucosebenzylphenylhydrazon aus „Barytglucal“*. F. $157-158^\circ$ (unkorr.); $[\alpha]_D^{15} = +7,7^\circ$ (0,0526 g in 8,0562 g methylalkoh. Lsg.). — *Tetraacetat*, F. 113 bis 114° (unkorr.); $[\alpha]_D^{23} = +35,35^\circ$ (0,1307 g in 1,6983 g Lsg. in Acetylentetrachlorid). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 440—55. 12/3. 1921. [18/11. 1920.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.; Berlin-Dahlem, Kaiser-WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.) RICHTER.

William Howieson Gibson und Robert Mc Call, *Die Viscosität der Lösungen von Nitrocellulose in Äther-Alkohol*. Es wird über Beobachtungen der Viscosität solcher Lsgg. und über Unterss. zur Feststellung der Ursachen, die die Viscosität beeinflussen, berichtet. Es zeigte sich, daß die Viscosität einer u. derselben Nitrocellulose sehr verschieden ausfallen kann, je nach dem Mischungsverhältnisse von

A. zu \ddot{A} .; die Viscosität erreicht bei einer bestimmten Nitrocellulose einen geringsten Wert bei einem bestimmten Verhältnisse (Optimum) A. zu \ddot{A} ., jenseits dessen die Viscosität schnell zunehmend ansteigt. Die Konz. der Nitrocellulose in Lsg. hat auf dieses optimale Verhältnisse wenig oder keinen Einfluß; andererseits ist aber dieses optimale Verhältnisse eine charakteristische Eigenschaft einer bestimmten Nitrocellulose. Von hervorragender Bedeutung für das optimale Verhältnisse ist der N-Gehalt der Nitrocellulose. Auch die geringste Viscosität, die bei dem optimalen Verhältnisse vorliegt, ist eine bestimmte charakteristische Eigenschaft einer bestimmten Nitrocellulose, die sich wiederholt mit sehr genauer Übereinstimmung bestimmen läßt. Die Höhe des Wertes dieser geringsten Viscosität ist weitgehend von der Herkunft und Behandlung der Nitrocellulose abhängig, weshalb die Best. der niedrigsten Viscosität einen Maßstab für die Einheitlichkeit der Herst. gibt. Die Best. der Viscosität geschah nach GIBSON u. JACOBS (Journ. Chem. Soc. London 117. 473; C. 1921. II. 93) durch das Kugelfallviscosimeter. Ein Zusatz von Nitroglycerin beeinträchtigt das optimale Verhältnisse A. zu \ddot{A} . nicht; Nitroglycerin wirkt dabei nicht als Lösungsmittel; die Viscosität wird dadurch eher etwas erhöht als erniedrigt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 39. T 172—76. 30/6. 1920. Royal Arsenal. Research Dept.)

RÜHLE.

Irvine Masson und Robert McCall, *Die innere Reibung der Lösungen von Nitrocellulose in Gemischen von Aceton und Wasser*. Im Anschluß an die Messungen der inneren Reibung der Lsgg. von Nitrocellulose in \ddot{A} .-A. von GIBSON u. MC CALL (Journ. Soc. Chem. Ind. 39. 172; vorst. Ref.) werden jetzt die kolloiden Lsgg. der Nitrocellulose in reinem und was. Aceton untersucht, indem die Fallgeschwindigkeit kleiner Kugeln von bekanntem Durchmesser gemessen wurde. Bemerkenswert ist, daß sich die innere Reibung dieser Lsgg. mit der Zeit ändert und einem bestimmten Werte zustrebt. Durch Zusatz von W. wird die innere Reibung der Acetonlsgg. verringert, um durch ein Minimum hindurchzugehen. Auf die Lage dieses Minimums ist auch die Natur der Nitrocellulose von Einfluß. (Journ. Chem. Soc. London 117. 819—23. Juli [5/3.] 1920. London, Univ. Coll.) J. MEYER.

Walter Fuchs, *Über Lignin und den Sulfitkochprozeß*. Eine kritische Übersicht über die Arbeiten, die bisher über die Konst. des Lignins veröffentlicht worden sind, führt zu dem Schluß, daß es völlig verfrüht ist, schon heute eine Strukturformel für das Lignin aufzustellen (vgl. KLASON, Svensk Kem. Tidskr. 32. 54; C. 1920. III. 932). Der Sulfitkochprozeß besteht 1. in der Herauslösung der Ligninsubstanz aus ihren natürlichen Bindungsverhältnissen, 2. in der Überführung in l. S-Verbb. Während über den erstgenannten Vorgang noch garnichts bekannt ist, läßt sich für den weiteren Reaktionsablauf eine Theorie auf Grund der Tatsache aufstellen, daß im Lignin Phenolkerne sicher und Carbonyl höchstwahrscheinlich enthalten sind. Die Phenole könnten in ihrer tautomeren Form als ungesättigte cyclische Ketone schwefelige Säure teils als Sulfogruppe an die Doppelbindung, teils additionell an das Carbonyl binden (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 245; C. 1921. I. 564; Zur Kenntnis des Lignins und zur Theorie des Sulfitkochprozesses, Brünn 1919). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 484—90. 12/3. 1921. [3/9. 1920.] Brünn, Dtsch. Techn. Hochsch.)

RICHTER.

Charles Moureu, Marcel Murat und Louis Tampier, *Über einige Derivate des Crotonaldehyds. Crotonaldehydcyanhydrin*, $\text{CH}_3\text{-CH:CH}\cdot\text{CH(OH)\cdot CN}$. Man versetzt eine Mischung von 35 g Aldehyd und 18 g trockener HCN mit 4 Tropfen NaOH, ohne zu kühlen, säuert nach dem Erkalten mit H_3PO_4 an und destilliert; Ausbeute 46 g. Farb- und geruchloses, ein wenig dickes Öl von brennendem Geschmack, das sich allmählich blaßgelb färbt und schwachen Geruch nach HCN annimmt. Kp._{12} 112°; Kp._{23} 119°; Kp._{36} 125°; Kp._{40} 131°; K._{70} 139°. D._0 0,9813; D._{15} 0,9675; D._{21} 0,9633; $n_{\text{D}}^{21} = 1,4460$; Mol.-Refr. gef. 26,84, ber. 26,14. Zers.

sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck von 115° an in Crotonaldehyd und HCN. L. in W., A. und Ä. Wird durch W., NaOH oder AgNO₃-Lsg. unter B. von HCN langsam zers. — *Crotonaldehyddichlorid*, CH₃·CHCl·CHCl·CHO (α,β -Dichlorbutyraldehyd). Aus dem Aldehyd und Cl in CCl₄ bei 0°; Ausbeute fast quantitativ. Farblose Fl. von Chloralgeruch, die sich am Licht unter Verlust von HCl rasch braun färbt. Kp.₁₂ 58—60° [an anderer Stelle: Kp.₂₀ 58—60°. Der Ref.]. Zers. sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck unter Entw. von HCl. L. in A., Ä., Chlf., CCl₄, praktisch unl. in W. D.₄^o 1,2915; D.₁₆^o 1,2716; D.₂₁^o 1,2666; n_D²¹ = 1,4618; Mol.-Refr. gef. 30,58, ber. 30,59. — α -Chlorcrotonaldehyd, CH₃·CH : CCl·CHO. Man erhitzt 65 g Dichlorid mit 150 g Na-Acetat und 150 g W. zum Sieden, dest. mit Dampf und behandelt die untere Schicht des Destillats abermals mit 150 g Na-Acetat. Farblose Fl., färbt sich allmählich am Licht; riecht stechend u. reizt zu Tränen. Kp. 146—148° ohne merkliche Zers.; Kp.₂₀ 53—54°. D.₄^o 1,1598; D.₁₅^o 1,1422; D.₂₃^o 1,1404; n_D²³ = 1,478; Mol.-Refr. gef. 25,93, ber. 25,25. Wl. in W., l. in A., Ä., Chlf., CCl₄. Liefert mit Cl in CCl₄ in der Kälte *Crotonchloral*, CH₃·CHCl·CCl₂·CHO, wodurch die Konst. bewiesen ist. — α -Chlorcrotonaldehyd-cyanhydrin, CH₃·CH : CCl·CH(OH)·CN. Aus 10 g Aldehyd und 4 g HCN analog der Cl-freien Verb.; Ausbeute 11,6 g. Farblose, schwach nach HCN riechende Fl. Zers. sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck; Kp.₂₆ 137—138°. D.₄^o 1,2212; D.₁₅^o 1,2007; D.₂₁^o 1,1964; n_D²¹ = 1,4762; Mol.-Refr. gef. 31,01, ber. 31,09. L. in A., Ä. u. Chlf., wl. in W. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 29—34. 20/1. 1921. [26/11. 1920.])

RICHTER.

Erwin Ott und Ernst Ohse, *Zur Kenntnis einfacher Cyan- und Cyanurverbindungen*. II. Über das Cyanurtriazid, (C₃N₁₂). Das Cyanurtriazid, C₃N₁₂, wurde durch Umsetzung von Cyanurchlorid mit Natriumazid dargestellt. Das Eintragen des Chlorids muß unter sehr kräftigem, dauerndem Schütteln und in ganz kleinen Anteilen erfolgen. Löst man das Chlorid in Aceton, so kann es bei kleineren Mengen in einer Portion zu der Lsg. des Azids in W. + Aceton zugegeben werden. — F. 94°. Die Krystalle besitzen starken Glanz und großes Lichtbrechungsvermögen. — Sil. in sd. A., wl. in der Kälte, ll. in k. Aceton. Nach dem Wiedererstarren der Schmelze D.₁₈^o 1,54. — Bei 100° keinerlei Zers., bei langem Erhitzen auf 150—160° oder bei kurzem Erhitzen auf 170—180° explodiert es, ebenso durch kräftigen Schlag und Stoß. — Bei der explosiven Zers. im luftleeren Raum entsteht N₂ und (CN)₂. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 179—86. 12/2. [27/10. 1920.] Münster i. W., Chem. Inst. d. Univ.)

SONN.

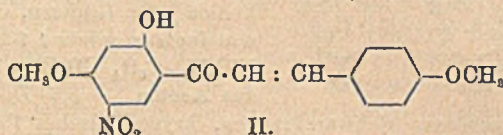
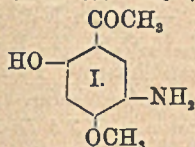
Matignon und M. Fréjaques, *Die Dissoziation des Ammoniumcarbamats*. Eine Neuberechnung der früher mitgeteilten Zahlen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 462; C. 1920. III. 185) ergibt für 81° den Dissoziationsdruck 3,18 Atm., für 93° 5,20 Atm. Bei der Berechnung nach der NERNST'schen Formel wurden zu niedrige Werte erhalten. Der von FICHTER u. BECKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3173; C. 1912. I. 76) für den Dissoziationsdruck bei 130° angegebene Wert von 36,6—36,9 Atm. ist sicher zu hoch, da unter den Versuchsbedingungen schon Zers. in W. und Harnstoff eintritt. Nach der früher mitgeteilten Dampfdruckformel berechnet sich $P = 20,8$ Atm. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 21—29. 20/1. 1921. [15/11. 1920.])

RICHTER.

Alphonse Mailhe, *Katalytische Darstellung von sekundären Aminen und Versuch, diese Basen zu alkylieren*. Die katalytische Hydrierung der SCHIFFSchen Basen bei 220° (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 321; C. 1919. III. 782) liefert infolge teilweiser Aufspaltung der Basen keine guten Ausbeuten. Diese Zers. läßt sich nun vermeiden, wenn man in die fl. Basen bei 170° in Ggw. von Ni unter gutem Schütteln H₂ einleitet. Auf diesem Wege wurden dargestellt: aus *Benzylidenanilin* *Benzylphenylamin* vom F. 36°, aus *Benzyliden-o-toluidin* *Benzyl-*

schüssigem Semicarbazidchlorhydrat in alkoh. Lsg., F. 252°. Swl. in A. u. Ä. — *Phenacylsulfoncarbohydraton* (III.). Aus Sulfon und freiem Semicarbazid in alkoh. Lsg., F. 250°. Swl. in A. u. Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 187—93. 12/2. 1921. [29/10. 1920.] Freiburg i. B., Chem. Univ.-Lab.) SONN.

Adolf Sonn, *Einige Derivate des Päonols. 2-Methyläther des 2,4-Dioxy-5-acetoazobenzols* (Benzolazopäonol), $C_8H_7(OCH_3)_2(OH)(COCH_3)^2(N : NC_6H_5)^1 = C_{18}H_{14}O_5N_2$. Aus A. glänzende, braunrote Nadelchen, F. 135°. Ll. in Essigester, Aceton und Bzl., ziemlich l. in Ä., l. auch in h. Lg., swl. in W. — *3-Aminopäonol* (I.), $C_8H_{11}O_3N$. B. aus Benzolazopäonol u. Na-Hydrosulfit. Gelbliche Nadeln, F. 115°. Ll. in h. W. Die wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ tief weinrot; auf Zusatz von



mehr $FeCl_3$ scheiden sich violett gefärbte Flocken aus. Ll. in h. A., Ä. und Bzl., etwas schwerer in Lg., ll. in k. Essigester. — *Diacylderiv.*, $C_{18}H_{15}O_6N$. Glänzende, derbe Krystalle, die u. Mk. wie kurze Säulen von oft würfelförmigem Aussehen erscheinen. Ll. in h. A., etwas schwerer in Essigester und Bzl., swl. in Lg. — [*3-Nitro-4-methoxy-6-oxyphenyl*]-[*4'-methoxystyryl*]-keton (II.), $C_{17}H_{15}O_6N$. B. durch Kondensation von 3-Nitropäonol mit Anisaldehyd bei Ggw. von KOH. Aus Eg. gelbe, dünne, vielfach zerklüftete Blättchen, F. 182° nach schwacher Sinterung. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ tief orange. Ziemlich wl. in h. A. und Aceton, etwas leichter in Essigester und Bzl., swl. in Ä. und Lg., so gut wie unl. in W. — Durch Red. der Nitroverb. in Eg.-Lsg. mit Sn + HCl erhält man das entsprechende *Aminostyrylketon*. Das *Acetylderiv.* krystallisiert aus Essigsäure in sternförmig angeordneten Nadeln, F. 203°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 358—60. 12/2. 1921. [18/11. 1920.] Königsberg i. Pr., Chem. Inst. d. Univ.) SONN.

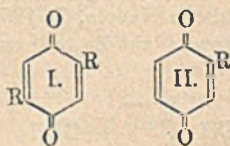
J. Durand, *Einwirkung der Alkalimetalle auf die Äther*. Entgegen der gewöhnlichen Annahme werden auch Äther von Alkalimetallen angegriffen. Die Rk. wird begünstigt durch negativen Charakter der Radikale, durch Anhäufung von Äthergruppen, Temperaturerhöhung u. durch fl. Zustand des Metalls. Als Reaktionsprodd. treten Alkoholate, H_2 und Kondensationsprodd. der durch das Metall verdrängten Radikale auf: $R \cdot O \cdot R' + Na \rightarrow R \cdot O \cdot Na + R'$. — Sd. Ä. wird durch Na nur wenig, lebhafter schon durch die fl. KNa-Legierung angegriffen. — *Diisomyläther* reagiert mit Na langsam in der Kälte, rasch in der Hitze. Bei Anwendung von KNa ist das Gefäß schon in der Kälte in wenigen Minuten von einem dicken Brei von Alkaliämylaten erfüllt. — *Anisol* u. *Phenetol* reagieren bei Siedehitze lebhaft mit Na. — Auch *Veratrol* wird durch Na unter Entw. von H_2 in eine gelatinöse M. verwandelt, wenn man die Rk. durch gelindes Erwärmen einleitet; KNa wirkt schon in der Kälte ein. — Analog verhält sich *Benzyläthyläther*. — *Diphenyläther* wird durch geschm. Na verkohlt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 70—71. 3/1. 1921. [27/12.* 1920.]) RICHTER.

George Ross Robertson und Julius Stieglitz, *Phenyllessigsäure-p-arsonsäure*, $C_8H_7O_5As = CO_2H \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3H_2$, aus *p-Aminophenyllessigsäure* nach dem Verf. von BART (D. R. P. 250264; C. 1912. II. 882) in 20% Ausbeute, Blättchen aus W., F. etwa 195° (beim Einbringen in das erhitze Bad), schm. beim Erhitzen im Bade, vielleicht unter unsichtbarer Abspaltung von W., oberhalb 270° unter Zers., wl. in k. W., sl. in A., h. W. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 179—81. Jan. 1921. [7/9. 1920.] Chicago, Univ. U. S. Public Health Service.) FRANZ.

B. Linke, *Über die Einwirkung der drei isomeren Äthylaminbenzoesäuren auf*
III. 1.

Benzo- und Toluchinon. Vf. hat die Einw. der verhältnismäßig trägen Äthylamino-benzoesäuren auf Chinone untersucht. Die von SUCHANEK und SUIDA gemachte Beobachtung, daß die B. des Dianilids stets über das Monoanilid führt, wurde bestätigt. Die Einw. von Chinon auf Äthylaminobenzoesäure (3:2) in A. führt beim Benzochinon zum Dianilid, bei Toluchinon nur zum Monoanilid. Das Verhältnis 2:1 in wss. oder schwach essigsaurer Lsg. führt bei beiden Chinonen nur zum Monoanilid.

Versuche. Die Dianilidoverbb. sind wl. in h. A. und Ä., gelbrot l. in h.

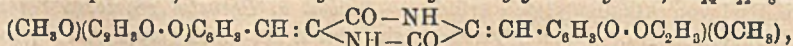


Aceton, rot l. in k. Pyridin, gelbbraun l. in h. Eg., unl. in W., erst gelb, dann rotgelb l. in konz. H₂SO₄, verkohlen beim Erhitzen, ohne zu schm. — 2,5-Di-N-äthyl-o-aminobenzoesäure-1,4-benzochinon, C₂₄H₂₂O₄N₂, [I., R = N(C₂H₅)·C₆H₄·CO₂H]. Braunes, krystallinisches Pulver aus Aceton. — 2,5-Di-N-äthyl-m-aminobenzoesäure-1,4-

benzochinon. Schwarzbraunes, krystallinisches Pulver aus Aceton. — 2,5-Di-N-äthyl-p-aminobenzoesäure-1,4-benzochinon. Metallglänzende, dunkelrote Krystalle aus Aceton. — Die Monoanilidoverbb. des Benzochinons sind rotbraun ll. in h. A., rot l. in Essigester, Aceton und Pyridin, swl. in Chlf., unl. in Bzl. und k. W., braun l. in konz. H₂SO₄, konz. Alkali färbt grün, beim Verdünnen braun, verkohlen beim Erhitzen, ohne zu schm. — 2-Mono-N-äthyl-o-aminobenzoesäure-1,4-benzochinon, C₁₅H₁₃O₄N (II.). Violetstichig dunkelbraunes Krystallpulver aus Aceton. — 2-Mono-N-äthyl-m-aminobenzoesäure-1,4-benzochinon. Dunkelbraunes, krystallinisches Pulver. — 2-Mono-N-äthyl-p-aminobenzoesäure-1,4-benzochinon. Schwarz, krystallinisch. — Die Monoanilidoverbb. des Toluchinons sind rot l. in h. A., h. Eg. und k. Pyridin, gelbrot in Ä., blautrot in h. W., rotbraun (p-Verb. fuchsinrot) l. in konz. H₂SO₄, mit konz. Alkali keine Veränderung, beim Verdünnen rot, dann braungelb. FF. sehr unscharf und hoch. — 2-Mono-N-äthyl-o-aminobenzoesäure-1,4-toluchinon-5, C₁₆H₁₅O₄N. Schwarzviolette, krystallinisches Pulver. — 2-Mono-N-äthyl-m-aminobenzoesäure-1,4-toluchinon-5. Dunkelviolette, krystallinisches Pulver. — 2-Mono-N-äthyl-p-aminobenzoesäure-1,4-toluchinon-5. Dunkelrotbraune, metallglänzende Krystalle. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 101. 265—72. Jan. 1921. [16/11. 1920.] Wien, Techn. Hochschule)

POSNER.

Kinsaburo Hirai, Über die Synthese des d,l-3,4-Dioxyphenylalanins. Die neue Synthese dieser Säure beruht auf dem allgemeinen Verf. von SASAKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 163; C. 1921. I. 450) zum Aufbau von Aminopropionsäure aus Glycinanhydrid u. Aldehyden, indem als solcher Vanillin verwendet wird. Das zuerst in Ggw. von Na-Acetat und Essigsäureanhydrid bei 160—170° zu 79,2% der Theorie gewonnene Kondensationsprodukt, Di-3-acetoxy-4-methoxybenzalglycinanhydrid, C₂₄H₂₂O₈N₂ =



schwach gelbliche Krystalle (aus Eg.), F. nicht bis 280°, wl. in W. und den gewöhnlichen organischen Mitteln, liefert bei Behandlung mit HJ und P das d,l-Dioxyphenylalanin vom F. 271—272° (unkorr.). (Biochem. Ztschr. 114. 67—70. 4/2. 1921. [22/11. 1920.] Tokio, KYOUNDO-Hospital.)

SPIEGEL.

Charles Dufraisse, Die geometrische Isomerie der ω-Bromstyrole. Die früher beschriebenen ω-Bromstyrole (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 960; C. 1921. I. 445) lassen sich im Vakuum unverändert destillieren. Dagegen lagern sie sich unter dem Einfluß des Sonnenlichts sehr rasch ineinander um. Das Gleichgewichtsgemisch schm. bei +2°; ein Gemisch gleicher Teile der beiden Isomeren ist unterhalb —20° noch fl. und erstarrt erst in Ä·CO₂. Bei der Umwandlung sinkt der F. des hochschm. Isomeren regelmäßig von +7 auf +2°, während der des niedrigschm. zunächst ein bei —20° gelegenes Minimum durchläuft und dann ansteigt. Auffällig

ist, daß das stabile Isomere vom F. +7° bei 3-monatiger Aufbewahrung im Halbdunkel bereits den Gleichgewichtszustand erreicht hat, während die andere Modifikation unter diesen Bedingungen unverändert geblieben ist. Das Gleichgewichtsgemisch besitzt den Geruch des stabilen Isomeren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 67—69. 3/1. 1921. [27/12.* 1920.] RICHTER.)

Charles Dufraisse, *Die Autoxydation des α -Bromstyrols*. α -Bromstyrol, dessen Konst. früher einwandfrei bewiesen worden ist (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 960; C. 1921. I. 445), oxydiert sich an der Luft sehr leicht zu *Bromacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Br$. Es findet demnach hier eine ähnliche Wanderung des Halogens statt, wie bei der Oxydation von $CH_2 : CBr_2$ zu $CH_2Br \cdot COBr$ (DEMOLE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 316. 1307) und von $CH_2 : CClBr$ zu $CH_2Cl \cdot COBr$ u. $CH_2Br \cdot COCl$ (DÜBB, DEMOLE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 1304). Ganz allgemein scheinen bei mit Wanderung verbundenen Autoxydationen vorzugsweise negative Substituenten ihren Platz zu wechseln. Insbesondere neigen ungesättigte Verb. dann zur Autoxydation, wenn die negativen Substituenten nicht symmetrisch zur Doppelbindung stehen. So oxydiert sich *a*. Diphenyläthylen leicht, während Stilben an der Luft unverändert bleibt. Durch diese Beobachtung erhält daher die angenommene Konst. des α -Bromstyrols eine neue Stütze. Da frisch destilliertes α -Bromstyrol nur wenig zu Tränen reizt, ist die Reizwrkg. vielleicht auf Anwesenheit von Bromacetophenon zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 162—65. 17/1.*.) RICHTER.

M. Tiffeneau und Orechow, *Über die Pinakolinatur einiger Umlagerungen in der Reihe des Phenyl dimethylglykols*. Die im folgenden beschriebenen Verss. zeigen, daß die Phenylwanderung nur einen besonderen Fall der Pinakolinumlagerung darstellt. Besitzt derjenige Teil des Moleküls, der mit O verbunden bleibt, die Struktur $-O-CH(R)-$, so tritt unter Wanderung von R Umlagerung ein, wenn R ein aromatischer Rest ist; dagegen erfolgt einfache Verschiebung von H, wenn R ein aliphatischer Rest ist. — *Phenyl dimethylglykol*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CH_3)_2$, liefert mit h. verd. H_2SO_4 *Dimethylphenylacetaldehyd*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHO$ (vgl. TIFFENEAU, DORLENCOURT, Ann. de Chimie [8] 16. 237. 257; C. 1909. I. 1339). Ebenso verhalten sich die beiden *Monomethyläther* bei Einw. von h. 33% ig. H_2SO_4 . $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C(OH)(CH_3)_2$ ist schon früher beschrieben worden. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(O \cdot CH_3)(CH_3)_2$ wurde durch Einw. von KOH auf die aus Dimethylstyrol gewonnene *Verb.* $C_6H_5 \cdot CHJ \cdot C(O \cdot CH_3)(CH_3)_2$ dargestellt. Durch Behandlung von Dimethylstyrol in feuchtem Ä. mit Jod und H_2O entsteht das *Phenyl dimethylglykoljodhydrin*. $C_6H_5 \cdot CHJ \cdot C(OH)(CH_3)_2$. Schüttelt man kleine Mengen seiner äth. Lsg. mit konz. $AgNO_3$ -Lsg., so entsteht *2-Phenylbutanon*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$, Kp. 210—212°. *Semicarbazon*, F. 172°. Durch Einw. von überschüssigem, festem KOH auf die äth. Lsg. des Jodhydrins erhält man *Dimethylstyroloxyd*, $C_6H_5 \cdot \overline{CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot O}$, Kp. 196—197°. Isomerisiert sich beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ oder Spuren H_2SO_4 nach der für alle Äthylenoxyde geltenden Regel zu Phenyl dimethylacetaldehyd. (C. r. d. l'Acad. des sciences. 172. 387—90. 14/2.*.) RICHTER.

A. Wohl und K. Jaschinowski, *Weitere Versuche über Bromierung ungesättigter Verbindungen mit N-Bromacetamid*. Wie früher mitgeteilt wurde (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 51; C. 1919. I. 275), ist Bromierung durch Acetamid nur bei ungesättigten Verb. zu erwarten, welche reaktiv beeinflussten H enthalten. Weitere Verss. bestätigten diese Regel. — Aus 1 Mol. *Crotonsäure* und 2 Mol. Bromacetamid in Aceton wurde in sehr geringer Menge *Bromcrotonsäure*, $C_4H_5O_2Br$, erhalten. Krystalle aus PAe., F. 83°. — β -*Äthoxyzimtsäureäthylester* reagierte in Ä. unter B. von α -Brom- β -*äthoxyzimtsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5) : CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Gelbliche Fl., Kp. 120—125°. Entfärbt $KMnO_4$, addiert in alkohol. Lsg. Br. Mit O_3 in

CCl_4 entstehen Benzoesäure und Oxalsäure. — In analoger Rk. wurde aus β -Äthoxycrotonsäureäthylester γ -Brom- β -äthoxycrotonsäureäthylester, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{C}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5):\text{CH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, gewonnen. Gelbe Fl., $\text{Kp}_{0.1}$ 83°. KMnO_4 und Br werden sofort entfärbt. Mit FeCl_3 entsteht eine violettrote Färbung. Liefert nach dem Thiazolverf. von HANTZSCH Aminothiazyllessigester vom F. 93°. — Propylen lieferte mit 1,5 Mol. Bromacetamid in Ä. langsam Dibrompropylen, $\text{CH}_2\cdot\text{CBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ oder $\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CHBr}_2$. Farblose Fl. von charakteristischem Allylgeruch, Kp. 140,5–141,5°. Entfärbt KMnO_4 . — Phenylmethylacetylen, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}_3$. Zur Darst. führt man Phenyl-dibromisobuttersäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, durch Behandeln mit k. Sodalg. in Phenylbrompropylen, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CBr}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$, über, taucht ein Gemisch desselben mit der berechneten Menge alkoh. KOH bis zum Eintritt der Rk. in ein 110° w. Bad, füllt dann mit W. und schüttelt mit Ä. aus. Zur Verwendung gelangte die Fraktion vom Kp_{10} 70–80°, in welche die höher sd. Anteile durch wiederholte Behandlung mit alkohol. KOH ebenfalls übergeführt wurden. Reagierte selbst bei 30-tägigem Stehen mit Bromacetamid in Ä. nicht vollständig. Aus dem Reaktionsgemisch wurde ein Dibromphenylmethylacetylen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2$, in annähernd reiner Form isoliert. Gelbliche, angenehm riechende Fl. von saurer Rk., Kp_{10} 117–127°. Entfärbt KMnO_4 . — Allylalkohol lieferte im Verlauf von 4 Tagen ein Gemisch von Mono- u. Dibromallylalkohol. Allyläthyläther reagierte auch bei starker Abkühlung unter B. von freiem Br. — Die nach 12-tägigem Stehen beendete Rk. mit Allylbromid lieferte ein Gemisch, dessen Br-Gehalt auf Dibrompropylen und Tribrompropylen hinweist. — Ameisensäure, sowie ihr Methyl- und Äthylester reagierten mit Bromacetamid heftig unter Rotfärbung und Gasentw., während Br auf wasserfreie Ameisensäure nicht einwirkt. Dies weist auf das Auftreten der tautomeren Form $\text{C}(\text{OH})_2$ im Gleichgewicht der Ameisensäure hin. — Styrol lieferte mit 1 Mol. Bromacetamid in eiskaltem Aceton nur Styroidbromid. — Hexamethyläthan wurde nicht angegriffen. — Wie Bromacetamid wirkt auch *N*-Brom-phthalimid, das Acetessigester in Ä. in α -Bromacetessigester überführt. Chlor- und Bromimidokohlensäureester reagierten dagegen nicht mit Acetessigester. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 476–84. 12/3. 1921. [1/12. 1920.] Danzig, Techn. Hochsch.) RICHTER.

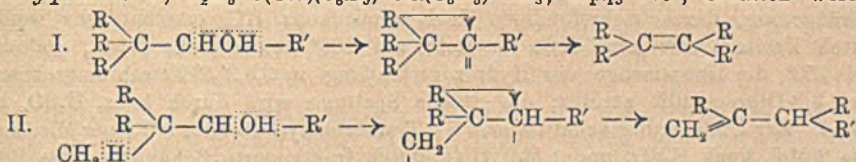
Fritz Eisenlohr, *Molekularer Brechungskoeffizient, sein additives Verhalten und seine Verwendbarkeit zur Konstitutionsbestimmung. III. Die zahlenmäßigen Zusammenhänge in der Reihe der Polymethylenverbindungen.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 299; C. 1921. I. 566.) Berichtigung eines im Referat nicht enthaltenen Druckfehlers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 574. 12/3. 1921.) RICHTER.

Georges Mignonac, *Neue allgemeine Methode zur Darstellung von Aminen aus Aldehyden oder Ketonen.* Wie früher mitgeteilt wurde (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 114; C. 1920. III. 505), läßt sich Hydrobenzamid in A. mit H_2 in Ggw. von Ni zu Benzylamin und Dibenzylamin reduzieren. Es wurde nun gefunden, daß sich Aldehyde und Ketone auf diesem Wege bei gleichzeitiger Anwesenheit von NH_3 glatt in Amine verwandeln lassen, indem sich zunächst Aldimine u. Ketimine bzw. ihre Polymerisations- und Kondensationsprodd. bilden, die darauf der Red. anheimfallen. Man löst 1 Molekül Aldehyd oder Keton in 1 bzw. 2 Molekülen 7 bis 8%ig. alkoh. NH_3 und schüttelt die Lsg. bei Zimmertemp. energisch mit Ni u. H_2 unter Atmosphärendruck. Nach diesem Verf. wurden erhalten: aus 8,6 g Acetaldehyd 6 g Äthylamin + Diäthylamin, aus 10 g Butyraldehyd 7 g Butylamin (5 g) + Dibutylamin, aus 23 g Önanthol 14 g Heptylamin, aus Benzaldehyd gleiche Teile Benzylamin und Benzalbenzylamin, aus 25 g *p*-Äthylbenzaldehyd 18 g *p*-Äthylbenzylamin, $\text{Kp}_{10.5}$ 100–101°, aus 12 g Aceton 7,5 g Isopropylamin und 1 g Diisopropylamin, aus 12,8 g Methylhexylketon 12 g Octylamin-2, aus 15 g Cyclohexanon 12 g Cyclohexylamin, aus Acetophenon und Propiophenon bei langsam verlaufender Rk. in 25–35%ig. Ausbeute α -Phenyläthylamin und α -Phenylpropylamin. Ebenso

entsteht aus *Methylheptenon* in 60%ig. Ausbeute *6-Aminomethylhepten*. Kp. 166 bis 168°; $n_D^{20} = 1,4460$. Pikrat, F. 111—112°. Oxalat, F. 202—203°. Identisch mit der Verb. von WALLACH (LIEBIGS Ann. 309. 25; C. 99. II. 947) aus *Methylheptenonoxim*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 223—26. 24/1.*) RICHTER.

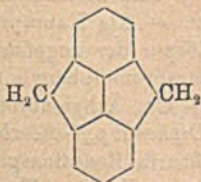
J. Bongault und P. Robin, *Katalytische Oxydation durch ungesättigte Verbindungen (Öle, Kohlenwasserstoffe usw.)*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 23. 49—51. 16/1. — C. 1920. III. 588.) RICHTER.

Jeanne Lévy, *Über einige Retropinakolinumlagerungen*. Der Verlauf der Retropinakolinumlagerung läßt sich nach TIFFENEAU (Bull. Soc. Chim. de France [3] 35. 1156. [4] 27. 459) durch die Schemata I. u. II. wiedergeben. Die vom Vf. unter Ausschluß von Säure bewerkstelligten Umlagerungen verliefen sämtlich entsprechend I: — *2,2-Diphenylbutanol-3*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$. Aus *2,2-Diphenylpropionaldehyd* und *Methylmagnesiumjodid*. Kp.₁₇ 169—170°. Liefert bei der Dest. über Bimsstein unter gewöhnlichem Druck oder im Vakuum in Ggw. von etwas H_2SO_4 ausschließlich *2,3-Diphenylbuten-2*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, vom F. 104—105°, identisch mit dem Prod. der Wasserabspaltung aus *2,3-Diphenylbutanol-2*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, vom Kp.₂₀ 170°. — *3,3-Diphenylpentanol-4*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$. Aus *3,3-Diphenylbutanal* und *Methylmagnesiumjodid*. Kp.₁₅ 186—190°. Liefert bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck ausschließlich *2,3-Diphenylpenten-2*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$, Kp. 297—299°, das auch aus *3,4-Diphenylpentanol-3*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$, Kp.₁₅ 175°, erhalten werden



kann und durch Oxydation in Acetophenon übergeführt wird. — *2-Methyl-2,3-diphenylpropanol-3*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus *2-Methyl-2-phenylpropionaldehyd* und *Phenylmagnesiumbromid*. Kp.₁₈ 185—190°. Bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck oder in Ggw. von etwas H_2SO_4 unter vermindertem Druck entsteht *1,1-Diphenyl-2-methylpropen-1*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$, Kp. 280—282°, identisch mit dem Prod. der Wasserabspaltung aus *2-Methyl-1,1-diphenylpropanol*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. — *2,2,3-Triphenylpropanol-3*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus *2,2-Diphenylpropionaldehyd* und *Phenylmagnesiumbromid*. F. 121—122°. Liefert bei der Vakuumdest. mit etwas H_2SO_4 *1,1,2-Triphenylpropen-1*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 89—90°; der gleiche KW-stoff wurde durch Wasserabspaltung aus *1-Methyl-1,2,2-triphenyläthanol*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 86—87°, oder aus *1,1,2-Triphenylpropanol*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 88—89°, sowie schließlich durch Einw. von *Phenylmagnesiumbromid* auf *Chlorpropionsäureäthylester* gewonnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 383—85. 14/2.*) RICHTER.

Richard Meyer, Wilhelm Meyer und Kurt Taeger, *Versuche zur Synthese eines Kohlenwasserstoffs* $\text{C}_{11}\text{H}_{10}$. Ein KW-stoff von nebenstehender Konstitution konnte wie bei den früheren dahingehenden Verss. (MEYER, WESCHE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 442; C. 1917. I. 952) nicht erhalten werden. — Kondensation von Diphenyl mit überschüss. Formaldehyd, bzw. Methylal in Eg. + konz. H_2SO_4 führt lediglich zur B. von *Dibiphenylmethan*, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, F. 159°; die rosa Lsg. desselben in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen carminrot, mit NaNO_2 violett. — Das zur Reindarst. von *vic. m-Xylidin* $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2$ aus technischem o-Xylidin nach Fraktionierung der Sulfate verwendbare *Formyl-vic.-m-xylidin*,



nischem o-Xylidin nach Fraktionierung der Sulfate verwendbare *Formyl-vic.-m-xylidin*,

dargestellt durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen der Base mit 50%ig. Ameisensäure, bildet Nadeln (aus A.), F. 164—165°; Verseifung durch kurzes Kochen mit 15%ig. HCl. — 2,6,2',6'-Diphenyltetracarbonsäure verändert sich nicht bei 3-stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 200°; beim Erhitzen mit CaO sublimiert Fluorenon.

2,6-Dibrom-p-nitranilin, $C_6H_2(NH_2)Br_2^{2,6}(NO_2)^4$, entsteht aus p-Nitranilin in CH_3OH mit 2 Mol. Br; Ausbeute 93,2%. — Gibt mit Äthylnitrit im wesentlichen m-Bromnitrobenzol, mit H_2SO_4 und $NaNO_2$ in alkoh. Suspension *sym. Dibromnitrobenzol*, F. 106° (aus A.); Ausbeute 70,2%. — Durch kurzes Kochen des letzteren mit alkoh.-wss. NaOH erhält man 3,5,3',5'-Tetrabromazoxybenzol, $C_{12}H_6ON_2Br_4 = Br_2^{3,5}C_6H_3 \cdot N_2O \cdot C_6H_3Br_2^{3,5}$; gelbe Blättchen (aus sd. Toluol), F. 196—197°; wl. in A., ll. in sd. Toluol. — 3,5,3',5'-Tetrabromazobenzol, $C_{11}H_8N_2Br_4 = Br_2^{3,5}C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_3Br_2^{3,5}$, aus Dibromnitrobenzol mit wss. NaOH und Zinkstaub in sd. A.; Ausbeute 92,7%; goldgelbe Nadelchen (aus Toluol), wl. in Ä., A. und Eg., gut l. in Bzl. und Toluol. — Liefert mit Eg. und Zinkstaub in sd. A. 3,5,3',5'-Tetrabromhydrazobenzol, $C_{11}H_8N_2Br_4 = Br_2^{3,5}C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_3Br_2^{3,5}$, Ausbeute 83%; farblose Nadelchen (aus h. A. mit W.) oder Prismen und Tafeln (aus Lg.), F. 182 bis 183°; unl. in HCl, gibt mit $NaNO_2$ und H_2SO_4 in A. Tetrabromazobenzol, mit sd. Essigsäureanhydrid *N-Monoacetyl-3,5,3',5'-tetrabromhydrazobenzol*, $C_{14}H_{10}ON_2Br_4$; farblose Nadeln (aus verd. Eg.), F. 204°.

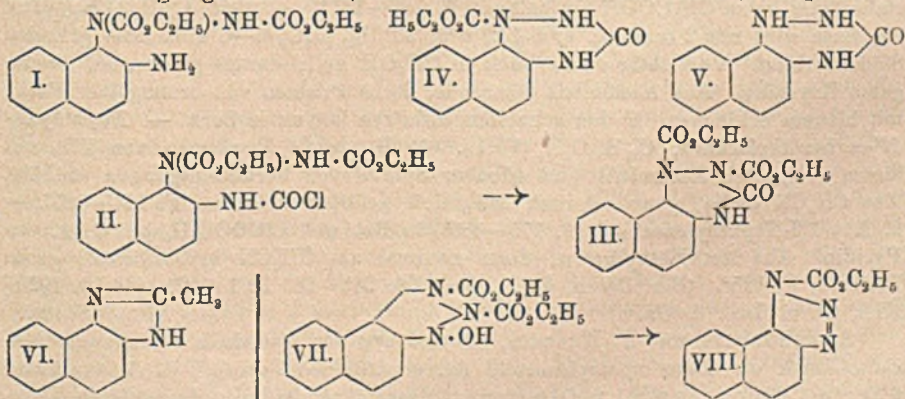
Der Benzidinumlagerung setzt die Hydrazoverbindung einen außergewöhnlichen Widerstand entgegen. Kochen mit verdünnten Säuren bewirkt keine Veränderung, durch mehrstündiges Kochen mit konz. HCl entsteht sehr wenig, durch Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 100° etwas mehr Basis, während bei 150° die Hauptmenge der Hydrazoverbindung in 3,5,3',5'-Tetrabromazobenzol und 3,5-Dibromanilin zerfällt; die gleiche Spaltung wird durch konz. H_2SO_4 bewirkt. Zur Umlagerung schüttelt man 5 g Tetrabromhydrobenzol mit einer Mischung von 2 Mol. konz. H_2SO_4 und 1 Mol. H_2O ; durch fraktionierte Behandlung des Rohprodukt mit sd. verd. HCl und Fällung mit NH_3 erhält man 2,6,2',6'-Tetrabrombenzidin, $C_{12}H_8N_2Br_4 = Br_2^{2,6}(H_2N)^4C_6H_3 \cdot C_6H_3(NH_2)^4Br_2^{2,6}$, Ausbeute 40%; farblose Wetzsteine (aus verd. A.) oder Nadelchen (aus sd. A. mit W.), F. 180°, an der Luft rötlich; all. in A., Ä., Chlf, Bzl., wl. in Lg.; deutlich, aber schwach basisch, l. in konz. und sd. verd. Säuren, fällt aus letzteren beim Erkalten zum Teil wieder aus. $C_{12}H_8N_2Br_4 \cdot 2HCl$, farblose Nadeln oder Blättchen mit 1 C_2H_5OH (aus A.), lichtbeständig, spaltet beim Erwärmen HCl und A. ab; durch W. gespalten. — *N,N'-Diacetyl-2,6,2',6'-tetrabrombenzidin*, $C_{16}H_{12}O_4N_2Br_4$, Prismen (aus A.), F. 269 bis 270° unter Gasentw. — Bei der Darst. der Benzidinbase wird als Nebenprod. 2,6,2',4'-Tetrabromdiphenylin, $C_{12}H_8N_2Br_4 = Br_2^{2,6}(H_2N)^4C_6H_3 \cdot C_6H_3(NH_2)^2Br_2^{2,4}$ erhalten; farblose Nadelchen (aus verd. A.), F. 242°; in organ. Mitteln schwerer, in verd. HCl leichter l. als die isomere Benzidinbase. Gibt in Ä. mit HCl das Hydrochlorid, $C_{12}H_8N_2Br_4 \cdot 2HCl$; weiß, krystallinisch. — *N,N'-Diacetyl-2,6,2',4'-tetrabromdiphenylin*, $C_{16}H_{12}O_4N_2Br_4$, rhombische Prismen (aus Eg.), F. 331°.

Durch Diazotieren des Tetrabrombenzidins mit $NaNO_2$ in konz. HCl und allmähliches Eintragen der Lsg. in sd. A. erhält man in geringer Ausbeute (11%) 2,6,2',6'-Tetrabromdiphenyl, $C_{12}H_8Br_4 = Br_2^{2,6}C_6H_3 \cdot C_6H_3Br_2^{2,6}$; oktaedrische Kristalle (aus Ä. oder Xylol), F. 215°; mäßig l. in organ. Mitteln. — Als Hauptprod. der Entaminierung entsteht meist ein rotbrauner, amorpher Körper der ungefähren Zus. $C_{24}H_{18}N_2Br_8$. — Ringschlußverss. durch Erhitzen des Tetrabromdiphenyls mit Dinatriummalonester, $CH_2Br_2 + Na$, $CH_2J_2 + Na$, $CH_2Br_2 + Cu$, Äthylbromid + Na führten nicht zu dem gewünschten (s. o.) Ergebnis. — *Diphenyl-p,p'-dicarbonsäure* liefert mit Br und H_2O im Rohr bei 270—300° kein faßbares Reaktionsprod. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2034—52. 13/11. [20/9.] 1920. Braunschweig, Techn. Hochschule.)

HÖHN.

F. C. Hahn, *4-Methylbenzophenonchlorid und seine Kondensation mit Phenol*. (Vgl. GOMBERG, TODD, Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 2392; C. 1918. I. 444).
4-Methylbenzophenonchlorid, aus *p*-Tolylphenylketon u. PCl_5 bei 110–120° in 1 bis 2 Stdn., gelbes Öl, nicht destillierbar, sehr leicht zum Keton hydrolysierbar. — *p*-Tolylphenyldiphenoxymethan, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus 12,6 g *4*-Methylbenzophenonchlorid und 12 g Phenol in 150 ccm Bzl. bei 3–4-stdg. schwachem Erwärmen, weiße Krystalle aus 95%ig. A., F. 134°, sl. in organischen Fl. außer A. u. PAe.; Ausbeute 60–65%; beim Kochen mit 10%ig. wss. HCl entstehen Phenol u. *p*-Tolylphenylketon. — *p*-Methyl *p*-oxytriphénylcarbinol, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus gleichen Tln. Phenol und *4*-Methylbenzophenonchlorid bei 1–2 tägigen Stehen in 80–85% Ausbeute, gelbes Pulver, aus alkal. Lsg. durch CO_2 gefällt, F. 77–83°, sl. in organischen Fl. außer PAe., nicht krystallisierbar; Acetyl- und Benzoylderivat krystallisieren nicht. Dasselbe Carbinol erhält man, wenn *p*-Carbäthoxyoxybenzoylchlorid mit Bzl. mittels AlCl_3 zu *p*-Carbäthoxyoxybenzophenon und das daraus durch Hydrolyse erhaltene *p*-Oxybenzophenon mit *p*-Tolylmagnesiumbromid kondensiert wird. Gießt man eine Lsg. des Carbinols in Eg. nach einigem Stehen in Eiswasser, so fällt die chinoide Form, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, als orangefarbenes Pulver aus, das ebenfalls unscharf, aber etwas niedriger als das Carbinol schm., und anfangs bei 95–100° etwas schneller W. verliert unter Übergang in ein Fuchson, das auch nicht krystallisierte. — *p*-Methyl-*di-p*-oxytetraphénylmethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus Phenol und *4*-Methylbenzophenonchlorid auf dem Dampfbade, rotes amorphes Pulver, aus alkal. Lsg. durch CO_2 oder Eg. gefällt, l. in organischen Fl. außer CCl_4 , PAe. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 175–79. Jan. 1921. [5/10. 1920.] Ann Arbor, Mich.) FRANZ.

Otto Diels, *Azodicarbonsäureester als Mittel zur Einführung des Hydrazinrestes in den aromatischen Kern*. (I. Mitteilung: Azoester und β -Naphthylamin.) Die primären aromatischen Amine lagern sich an den Azodicarbonsäureester an; die Verankerung der beiden Bestandteile des Mol. ist nur eine lockere. Beim Additionsprod. mit β -Naphthylamin dagegen wurde bei keiner Rk. ein Zerfall in die Komponenten beobachtet. Vf. zeigt, daß beim β -Naphthylamin ein H-Atom des Naphthalinkerns die Verkupplung mit dem Azoester vermittelt (I). Die Base läßt sich diazotieren. Mit COCl_2 bildet sich aus I. das Carbaminsäurechlorid (II.), das beim Erhitzen unter Abspaltung von HCl in eine Verb. von der Formel III. übergeht. Von starker HJ in Eg. wird das Additionsprod. selbst unter milden Bedingungen unter Abspaltung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ u. NH_3 angegriffen; man erhält 2-Methyl- β -naphthimidazol (VI.). Bei der Behandlung des Additionsprod. mit H_2O , in Eg., entsteht eine gelbgefärbte Verb., dem Vf. die Struktur VII. zuerteilt; sie spaltet be-



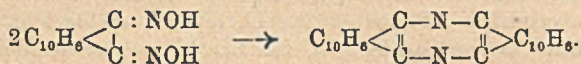
reits beim gelinden Erwärmen in gewissen Lösungsmitteln A. und CO_2 ab u. geht in die Verb. VIII. über.

2. *Amino-1-dicarboxäthylhydrazinonaphthalin* (I.), $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_3$. Zu 2 g β -Naphthylamin in 5 ccm w. A. werden 2,5 g (1 Mol.) Azodicarbonsäurediäthylester ziemlich schnell in mehreren Portionen hinzugefügt. Läßt sich aus sd. A., Acetonitril, 50%ig. Essigsäure oder anderen Lösungsmitteln umkristallisieren. Farblose, glänzende Krystallblättchen, F. 198°. Ihre Salze mit Säuren sind wl. u. kristallisieren gut, werden aber von W. ziemlich leicht hydrolytisch gespalten. — 2. *Acetylamino-1-dicarboxäthylhydrazinonaphthalin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_3$. Aus viel sd. absol. A. farblose Nadeln, F. 218–219°. — *Additionsprod. aus Azodicarbonsäureester u. α -Naphthylamin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_3$. Aussehen und Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie bei der β -Verb. F. 168°. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_3$. Aus wenig sd. A. umkristallisiert. F. 132°. Ziemlich l. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *Verb.* $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ (IV.). 4 g des Additionsprod. (I.) werden in eine siedendheiße Lsg. von 28 g KOH in 10 ccm W. eingetragen, nach 2–3 Min. mit 80 ccm W. übergossen und mit Essigsäure angesäuert. Oder 5 g der Base werden mit 15 ccm nicht besonders getrocknetem Piperidin 6 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Aus nicht zuviel sd. A. silberglänzende Prismen, F. gegen 265° bei raschem Erhitzen. In sd., 50%ig. Essigsäure reichlich l., swl. in h. Essigester. Von verd., k. NaOH wird sie mit bläulicher Fluorescenz aufgenommen. Auch in einem Überschuß von Säuren nicht l. — *Verb.* $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ON}_3$ (V.). Ein Gemisch von 5,5 g Base mit 27,5 ccm 30%ig. KOH und 55 ccm 95%ig. A. wird 2 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Aus viel sd. Eg. in hellbraunen, bronzeglänzenden Prismen, F. bei etwa 315–320°. In den meisten organischen Lösungsmitteln außerordentlich wl. — 2. *Methyl- β -naphthimidazol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2$ (VI.). 10 g Base in 20 ccm Eg. werden mit 25 ccm farbloser HJ (1,96) versetzt. Unter Durchleiten von CO_2 erhitzt man im Fraktionierkolben vorsichtig, bis die Temp. schließlich auf 93° steigt. Aus 50%ig. Essigsäure silberglänzende Krystalle des Jodhydrats, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{J}$. Es besitzt keinen F.; es ist in sd. W. reichlich l. Mit NH_3 erhält man die *freie Base* als weiße, flockige M. Aus Bzl harte, fest am Glase haftende Krystalle, F. 169°. — *Hydrochlorid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}$. Sehr feine, farblose Nadeln. — *Carbaminsäurechlorid* (II.), $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3\text{Cl}$. Man vermischt 1 g Base (I.) in 30 ccm Bzl. aus 10 ccm Toluol- COCl_2 . Farblose Krystallblätter, F. 145°. — *Methylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_3$. Aus Eg. farblose, glitzernde Schuppen, F. 207–208°. — *Äthylester*, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}_3$. Aus A. derbe Krystalle, F. 154°. — *Verb.* $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$ (III.). 3 g Carbaminsäurechlorid werden im Xyloldampfbade 1 Stde. erhitzt. Aus Eg. die körnig-kristallinische *Essigsäureverb.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$, CH_3COOH . F. 127–128°. Aus CH_3OH farblose Krystalle, die keine CH_3COOH enthalten. F. 180–181°. — *Verb.* $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$ (VII.). 1 g Base wird mit 2 ccm Eg. und 1,25 ccm 30%ig. H_2O_2 5–6 Min. zum gelinden Sieden erhitzt. Vorsichtig und schnell in CH_3OH gel.; daraus glitzernde, braungelbe Krystalle. Aus Acetonitril glänzende, derbe Prismen von braungelber Farbe mit blauem Schimmer. F. bei schnellem Erhitzen 96° unter Zers. — *Naphthylen-N'-carboxäthylazimid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ (VIII.). 1. B. durch Erwärmen von VII. mit einem geeigneten Acetonitril (das offenbar Spuren von Verunreinigungen enthält). Aus CH_3CN dicke, ganz schwach bräunlich gefärbte Prismen, F. 124–125°. — 2. Aus 1,2-Naphthylenazimid (F. 175–180°) in Bzl. und $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$ bei Ggw. von Pyridin. Aus Methyläthylketon, dann zweimal aus CH_3CN kristallisiert; große Prismen, F. 125°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 213–26. 12/2. 1921. [26/10. 1920.] Kiel, Chem. Inst. d. Univ.)

SONN.

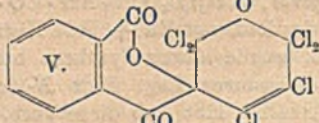
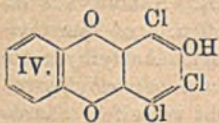
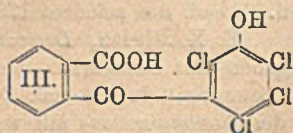
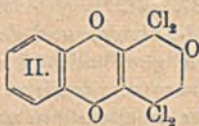
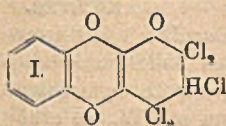
A. Schönberg und F. Nedzati, *Aufklärung des Anhydrids des Acenaphthenchinonimids als Diacenaphthylenazotid (Acenaphthylen-1,2-azin)*. (I. Mitteilung über o-Chinone und 1,2-Diketone.) Das „Anhydrid des Acenaphthenchinon-

imids“ (vgl. GRAEBE, LIEBIGS Ann. 276. 9; C. 93. II. 480) hat nicht die Zus. $C_{24}H_{12}ON_2$, sondern $C_{24}H_{12}N_2$. Wie die Synthese durch Red. von Acenaphthenchinondioxim bewies, kommt ihm, analog dem Phenanthrazin, die Formel eines Azins zu:



Versuche. *Diacenaphthylenazotid* (*Acenaphthylen-1,2-azin*), $C_{24}H_{12}N_2$. 7 g Acenaphthenchinon werden mit 15–20 ccm konz. NH_3 3 Stdn. auf 100° im Schießrohr erwärmt. Aus Nitrobenzol (3 g in 50 ccm) rote Nadeln, F. oberhalb 400° unter Zers. — Es ist unzers. auch über Eisenfeilspänen sublimierbar; die Sublimation beginnt bei etwa 410° . Swl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. In konz. H_2SO_4 löst es sich mit rotbrauner Farbe. — Darst. durch Red. des Acenaphthenchinondioxims (in A. aufgeschlämmt) mit $SnCl_2 + HCl$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 238 bis 242. 12/2. 1921. [5/11. 1920.] Berlin, Techn. Hochschule.) SONN.

K. Fries und W. Hartmann, *Abbaureaktionen in der Anthrachinonreihe*. 2,2,3,4,4-Pentachlor-1-ketotetrahydroanthrachinon (I.) ließ sich auch durch kurzes Kochen (1 Min.) mit Na-Acetat in Eg. in *o*-[2,3,4,6-Tetrachlor-5-oxylbenzoyl]-benzoesäure (III.) umwandeln (vgl. FRIES und AUFFENBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 23; C. 1920. I. 261). — Aus 1,1,3,4,4-Pentachlor-2-keto-1,2,3,4-tetrahydroanthrachinon (II.), das durch H_2SO_4 unter gleichartigen Bedingungen wie die isomere Verb. (I.) keine Veränderung erleidet, entstand beim Kochen ($\frac{1}{4}$ Stde.) seiner Eg.-Lsg. mit Na-Acetat 1,3,4-Trichlor-2-oxyanthrachinon (IV.). Bei der Einw. von Na-Acetat auf I. und II. in Eg. bei Abwesenheit von Cl erhielten Vf. eine Verb. von der Zus. $C_{14}H_4O_4Cl_3$, der sie die Struktur V. eines δ -Lactons zuschreiben. Durch Red. mit $SnCl_2$ -Eg. geht diese Verb. in III. über, u. umgekehrt läßt sich III. durch Cl wieder zu diesem Lacton oxydieren. Die dem Lacton zugehörige Oxyssäure ist mit verd. Alkalien zu erhalten; mit wasserentziehenden Mitteln entsteht aus ihr wieder das Lacton. Der Platz der Oxygruppe ließ sich durch Red. und hydrolytische Spaltung mit Eg.- $SnCl_2$ -Lsg. + HCl ermitteln. Die Oxyssäure wurde dabei in Phthalsäure und Tetrachlorresorcin zerlegt.



Versuche. 1,1,3,4,4-Pentachlor-2-keto-1,2,3,4-tetrahydroanthrachinon (II.), $C_{14}H_6O_4Cl_5$. In 12 Tln. Eg. fein verteiltes β -Aminoanthrachinon wird nach Zugabe von 1 Tl. rauchender HCl bei gewöhnlicher Temp. mit Cl behandelt, bis das Reaktionsprod. kein Cl mehr aufnimmt. Aus Eg. glitzernde, gelbe Blättchen, F. 213° . In Eg. und Bzl. mittelschwer, in Bzn. u. A. wl. Beim längeren Kochen der Eg.-Lsg. oder beim Erhitzen ihrer Lsg. in konz. H_2SO_4 bilden sich Reduktionsprodd., Di- und Trichlor- β -oxyanthrachinon. Aus konz. HNO_3 läßt es sich unverändert umkrystallisieren. Von verd. Alkalien wird es bei gewöhnlicher Temp. nur langsam angegriffen, in der Wärme rasch unter Braunfärbung und weitgehender Zers. Aus KJ macht es J frei. Durch Red. mit berechneten Mengen $SnCl_2$ erhält man 1,3-Dichlor-2-oxyanthrachinon, $C_{14}H_6O_4Cl_2$. Aus Eg. gelbe Nadeln, F. 208° . Ziemlich wl. in Eg., A. und Bzl., swl. in Bzn. Mit NaOH, Sodalaug oder NH_3 erhält man wl., rote Salze. — *Acetylverb.*, $C_{16}H_8O_4Cl_2$. Aus Eg. gelbe Nadelchen,

gibt bei gewöhnlicher Temp. mit Cl behandelt, bis das Reaktionsprod. kein Cl mehr aufnimmt. Aus Eg. glitzernde, gelbe Blättchen, F. 213° . In Eg. und Bzl. mittelschwer, in Bzn. u. A. wl. Beim längeren Kochen der Eg.-Lsg. oder beim Erhitzen ihrer Lsg. in konz. H_2SO_4 bilden sich Reduktionsprodd., Di- und Trichlor- β -oxyanthrachinon. Aus konz. HNO_3 läßt es sich unverändert umkrystallisieren. Von verd. Alkalien wird es bei gewöhnlicher Temp. nur langsam angegriffen, in der Wärme rasch unter Braunfärbung und weitgehender Zers. Aus KJ macht es J frei. Durch Red. mit berechneten Mengen $SnCl_2$ erhält man 1,3-Dichlor-2-oxyanthrachinon, $C_{14}H_6O_4Cl_2$. Aus Eg. gelbe Nadeln, F. 208° . Ziemlich wl. in Eg., A. und Bzl., swl. in Bzn. Mit NaOH, Sodalaug oder NH_3 erhält man wl., rote Salze. — *Acetylverb.*, $C_{16}H_8O_4Cl_2$. Aus Eg. gelbe Nadelchen,

F. 179°. — *1,3,4-Trichlor-2-oxyanthrachinon* (IV.), $C_{14}H_5O_3Cl_3$. B. s. o. Aus Eg. gelbe Nadeln, F. 252°. Mäßig l. in A. und Bzl., schwer in Bzn. Mit Alkalien entstehen wl., rote Salze. — *Acetylverb.*, $C_{16}H_7O_4Cl_3$. Aus Eg. in gelben Blättchen oder Nadelchen, F. 174°. — *Verb.* $C_{14}H_4O_4Cl_6$ (V.). B. s. o. Aus Eg. farblose Krystalle von Rhomboederform, F. 151–152°. Ll. in Bzl., mäßig l. in Eg., schwerer in A., wl. in Bzn. Gegen Sodalsg. ist das Lacton bei gewöhnlicher Temp. beständig; von NaOH wird es unter Rotbraunfärbung gel. — *Verb.* $C_{14}H_6O_6Cl_6$ (*Oxysäure*). Nach dem Ansäuern des durch NaOH aufgespaltenen Lactons scheiden sich Säure und unverändertes Lacton ab; das Lacton wird durch Auskochen mit Bzl. entfernt. Aus verd. A. nadelförmige oder derbe, prismatische Krystalle, F. 204° unter Zers. Ll. in A., swl. in Bzl., Bzn. und Chlf., ll. in h., wl. in k. Eg. — Die Oxysäure löst sich in Sodalaug mit violetter Farbe; bei längerem Stehen wird die Lsg. rot. In NaOH löst sie sich mit orangeroter Farbe. In Eg-Lsg. macht sie aus KJ kein J frei. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 193–200. 12/2. 1921. [3/11. 1920.] Braunschweig, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SONN.

A. Roux und Jh. Martinet, *Über die katalytische Rolle des Quecksilbers bei der Sulfurierung des Anthrachinons*. Bei der in der üblichen Weise durchgeführten Sulfurierung mit rauchender H_2SO_4 ohne Katalysator erhält man offenbar deshalb keine α -Säure, weil bei der erforderlichen hohen Temp. Sulfurierung des Anthrachinons u. Umlagerung der α - in die β -Säure mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen. Die Rolle des Hg bei der Darst. der α -Säure würde dann darin bestehen, daß es die zur Sulfurierung erforderliche Temp. herabsetzt, ohne die Umlagerungsgeschwindigkeit zu beeinflussen. Hiermit steht im Einklang, daß das Na-Salz der α -Säure sich beim Erhitzen mit H_2SO_4 auf 180° in das Salz der β -Säure umlagert, u. daß man ferner auch bei Anwesenheit von Hg β -Säure (in höherer Ausbeute) erhält, wenn man Temp. u. Konz. für die Darst. der β -Säure einhält. Die Löslichkeit des Na-Salzes der β -Säure in W. ist in der Kälte u. in der Wärme ziemlich gleich u. geringer als die des α -Salzes. Im Gegensatz zu dem α -Salz gibt es mit CuCl, keinen Nd. Zum Unterschied von der β -Säure läßt sich die α -Säure mit NaClO₂ und HCl leicht in das entsprechende Chlorderiv. verwandeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 385–87. 14/2.*) RICHTER.

E. E. Blaise, *Derivate der 1,4-Diketone und des Semicarbazids*. 1,4-Diketone geben mit Semicarbazid unter den gewöhnlichen Bedingungen lediglich in allen Lösungsmitteln fast unl. Disemicarbazone. Erwärmt man aber das Disemicarbazon des Acetylacetons mit wasserfreier Ameisensäure u. verd. dann mit W., so erhält man *N-Ureido- α,α' -dimethylpyrrol*, $(CH_3)_2C_4H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln aus A., F. 245° (Hg-Bad). Liefert bei der Red. mit Zn + HCl Harnstoff u. α,α' -Dimethylpyrrolin. Die Konst. der Verb. wurde durch Synthese bestätigt. Acetylhydrazin gibt mit Acetylaceton in essigsaurer Lsg. glatt *N-Acetylaminodimethylpyrrol*. Nadeln, F. 138–139°. Durch Alkalien läßt sich diese Verb. nicht verseifen, Säuren bewirken unter Abspaltung von Hydrazin tiefgreifende Zers. Dagegen läßt sich *N-Formylaminodimethylpyrrol*, Nadeln vom F. 178°, mit wss. KOH leicht zu *N-Aminodimethylpyrrol* verseifen. Krystalle von schwachem Indolgeruch, F. 52°, Kp_{21} 109°. Wl. in W., l. in verd. Säuren. Verbindet sich mit Aldehyden und Ketonen u. gibt mit Isocyansäure das oben beschriebene Ureidodimethylpyrrol. Aus diesen Unterss. ergibt sich, daß 1,4-Diketone nur mit Hydrazin selbst Pyridazinderiv. liefern (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1324. 171. 34; C. 1920. III. 387. 412). Zu beachten ist auch, daß man zu verschiedenen Verbb. gelangen kann, je nachdem, ob man vom Diketon oder vom Diacetylbernsteinsäureester ausgeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 221–23. 24/1.*) RICHTER.

Bruno Emmert und Ernst Meyer, *Über die Einwirkung von γ -Bromvaleriansäure auf Amine*. Das durch gleichzeitige elektrolytische Red. von Lävulinsäure u. Nitro-

benzol entstandene *1-Phenyl-2-methylpyrrolidon-(5)* (vgl. EMMERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 912; C. 1907. I. 1045) ließ sich durch Erhitzen von γ -Bromvaleriansäure mit Anilin erhalten. Im Gegensatz zu den aromatischen Aminen spalten NH_2 , aliphatisches Amin oder Amid HBr ab und bilden Valerolacton. Bei der Kondensation mit aromatischen Aminen kann man an Stelle der Halogenvaleriansäure auch von einem Gemisch von Valerolacton und Halogenwasserstoff ausgehen.

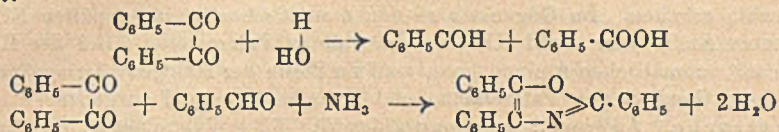
Versuche. *1-Phenyl-2-methylpyrrolidon-(5)*. 6,2 g Valerolacton, 8 g Anilin u. 2,5 g Anilinchlorhydrat werden im Ölbad langsam auf 210° erhitzt und 20 Min. bei dieser Temperatur belassen. Kp. $319,5^\circ$ (korr.). — *1-o-Tolyl-2-methylpyrrolidon-(5)*, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}$. Farbloses Öl, Kp. 318° (korr.). — *1-p-Tolyl-2-methylpyrrolidon-(5)*, Kp. $149,2^\circ$. Aus A. + W. Nadeln, F. $82-83^\circ$. — *1-m-Nitrophenyl-2-methylpyrrolidon (5)*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus Ä. Nadelchen, F. $54-56^\circ$. Hellgelb, bedeutend weniger gefärbt als Nitroanilin. Ziemlich ll. in A., Ä., Bzl., wl. in W. u. PAe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 210—13. 12/2. 1921. [1/11. 1920.] Würzburg, Chem. Inst. d. Univ.) SONN.

J. Martinet und O. Dornier, *Über Isatin-5-sulfosäure*. Man erhitzt eine Lsg. von 16 g Isatin in 48 g rauchender H_2SO_4 (von 20% SO_3) 30 Minuten auf dem Wasserbad, gießt auf Eis, dampft zum Sirup ein u. krystallisiert aus sd. Essigester. Orangegelbes Krystallpulver, F. ca. 143° (Block Maquenne). Ll. in W. u. A. Beim Lösen in Alkalien entstehen die neutralen Salze der *5-Sulfoisatinsäure*, die durch überschüssige HCl rasch in der Hitze, langsam in der Kälte zu den einbasischen Salzen lactamisiert werden. Die Salze, deren Sulfat ll. ist, werden einfacher durch Eingießen der Isatinsulfosäure in die konz. Metallchloridlsg. erhalten. K-Salz. Goldgelbe, zu Rosetten gruppierte Nadeln mit $1\text{H}_2\text{O}$. Ba-Salz. Rote Nadelchen aus W., wasserärmere, blaßgelbe Krystalle aus konz. HCl . — *Phenylhydrazon der Isatin-5-sulfosäure*. Gelbe Nadelchen, F. ca. 270° (Zers.). Gibt ein gelbes Ba-Salz u. ein in citronengelben Nadeln krystallisierendes, in W. sl. K-Salz, das Wolle und Seide chinolingelb färbt. Aus isatinsulfosaurem K u. NH_4O entsteht das entsprechende *Oxim*, gelbe, im Vakuum verwitternde Nadeln, l. in W. Ag-Salz, blaßgelbe, in W. wl. Blättchen. — Die Konst. der Sulfosäure folgt daraus, daß sie identisch ist mit von G. u. A. SCHLIEPER (LIEBIGS Ann. 120. 6) durch Oxydation von Indigocarmin erhaltenen Säure. Die aus dem K-Salz u. Indoxyl in essigsaurer Lsg. dargestellte *Indirubinverb.* bildet verfilzte violette Nadeln. Färbt in saurem Bade Wolle u. Seide violett. Gibt eine gelbe Küpe, die nur geringe Affinität zur Faser besitzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 330—31. 7/2.*.) RICHTER.

J. Bonnefoy und Jh. Martinet, *Über 6-Methylisatin*. *m*-Toluidin kondensiert sich in h. essigsaurer Lsg. mit Mesoxalsäuremethylester zu *6-Methyldioxindol-3-carbonsäuremethylester* vom F. $248-250^\circ$, mit Mesoxalsäureäthylester zu dem entsprechenden *Äthylester* vom F. 186° . Durch Verseifung dieser Ester unter Luftzutritt u. Ansäuern der gelben Isatatlsg. erhält man das Methylisatin. Oder man stellt aus *m*-Toluidin u. CS_2 in Ggw. von H_2O , *3,3'-Dimethyldiphenylthioharnstoff* dar u. führt diesen mit KCN und PbCO_3 in wss.-alkoh. Lsg. in *Hydrocyandi-m-tolylcarbondiimid*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CN})\text{:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, über. Blaßgelbe Krystalle aus A., F. 128° . Bei 4-stdg. Einw. des 3-fachen Gewichts AlCl_3 in Bzl. bei 40° liefert diese Verb. das *m-Toluid des 6-Methylisatins*. Krystallisiert schwierig, F. $65-67^\circ$. Ll. in A., Bzl., CS_2 , Essigsäure. Beim Kochen mit verd. HCl entsteht *6-Methylisatin*. Rote Krystalle oder goldgelbe seidenartige Nadeln. Mit technischer Phenylglycinschmelze in essigsaurer Lsg. entsteht *6-Methylindol-(3)-indol-(2)-indigo*. F. 307° . Seine Küpe färbt Wolle u. Seide, in geringem Maße sogar Baumwolle, welche blaß mauvefarbig wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 220—21. 24/1.*.) RICHTER.

A. Schönberg, *Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Benzile unter Luftabschluß*. (II. Mitteilung über o-Chinone und 1,2-Diketone.) Bei der Einw. von NH_3 in wss. Lsg. auf *Benzil* im Druckrohr entstehen benzoesaures Ammonium

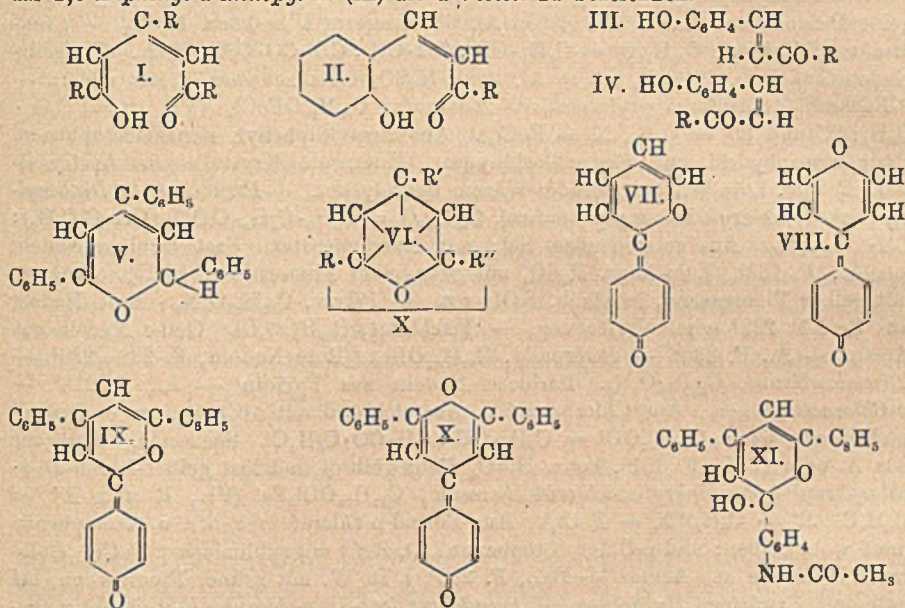
und *Triphenyloxazol*. Die B. des *Triphenyloxazols* wird auf folgende Weise erklärt:



Versuche. (Mit D. Rosenthal.) *2,4,5-Triphenyloxazol*, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{ON}$. 5 g Benzil werden mit 10 g konz. wss. NH_3 im Schießrohr 7 Stdn. auf 120° erwärmt. Aus leichtsd. Lg. zarte, farblose Prismen, F. $114-115^\circ$. Aus A. farblose Nadeln. — *Tri-p-anisylloxazol*, $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$. Anisil mit der 8-fachen Menge konz. wss. NH_3 im Schießrohr erhitzt. Aus A. farblose Stäbchen, F. 141° , wl. in A., ll. in Bzl. und Chlf. — *Tri-p-tolyloxazol*, $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{ON}$. 1,6 g p-Tolil wurden mit 7 g konz. NH_3 -Wasser 8 Stdn. auf 120° erwärmt. Aus A. sternförmig zusammengewachsene Prismen, F. 145° , wl. in k., mäßig l. in sd. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 242–44. 12/2. 1921. [5/11. 1920.] Berlin, Techn. Hochschule.) SONN.

Walther Dilthey, *Über Pyryliumverbindungen. VIII.* (Mitbearbeitet von G. Bauriedel, G. Geisselbrecht, A. Seeger und J. Winkler.) (III. Mitt. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 261; C. 1920. I. 738.) Da alle einfachen Pyryliumsalze mit NH_3 in der Kälte quantitativ in die entsprechenden Pyridine übergehen, ist ihre Konst., was die Reihenfolge der Phenylreste betrifft, eindeutig festgelegt. Durch diese Rk. unterscheiden sich die Pyryliumsalze von den Benzopyranole- u. Xanthyliumsalzen, die mit NH_3 nicht in die entsprechenden Chinolin-, bezw. Acridinderivv. übergehen. An Stelle der den arylierten Pyryliumsalzen zugrunde liegenden echten Basen, die l. in W. und farbig sein müßten, erhält man stets unl., fast farblose Substanzen, die mit Säuren die Salze zurückgeben und daher als Pseudobasen bezeichnet werden. Aus verschiedenen Gründen ist es wahrscheinlich, daß diese Pseudobasen nichts anderes sind, als die Enolformen ungesättigter 1,5-Diketone (I). Für die Pseudobasen der Benzopyryliumsalze (Benzopyranole) kommt nur die Formel II. in Betracht. Mit den o-Oxychalkonen (III) sind die Benzopyranole (IV.) vermutlich stereoisomer. Die Farbursache der blauviolettten Alkalisalze von Xanthanfarbstoffen liegt begründet in ihrer Natur als Alkalienolate ungesättigter 1,5-Diketone, wobei das phenolische OH die Funktionen der Enolgruppe ausübt. Mit H_2 und Pd ließ sich in der Triphenylpyryliumreihe eine Leukoverb. gewinnen, der nach ihren Eigenschaften die Formel eines *2,4,6-Triphenylpyrans* (V.) zukommt, und die durch Oxydation in saurer Lsg. die Pyryliumsalze zurückliefert. Diese Verb. ist als die Muttersubstanz der *Triphenylpyranfarbstoffe* zu betrachten, welche durch Einführung auxochromer Gruppen und Oxydation entstehen. Für die Formulierung der arylierten *Pyryliumsalze* ist in erster Linie ihre vollkommene Analogie mit den Benzopyrylium- und Xanthyliumsalzen maßgebend. Eine Ringformulierung muß also auch bei den Pyryliumsalzen als feststehend gelten. Bzgl. der Frage, ob eine Carbonium- oder Oxoniumformel anzunehmen ist, entscheidet die Prüfung des experimentellen Materials dahin, daß man über eine bestimmte Haftstelle des negativen Restes im positiven Komplex nichts Sicheres aussagen kann, und daß demgemäß die WERNERSche Salzformel VI. den Tatsachen am besten gerecht wird. Die eigentliche Farbursache wurde hierbei auf den ungesättigten Zustand eines C-Atoms des Pyryliumringes zurückgeführt und eine derartige Vorstellung auch auf die Triphenylmethylsalze, sowie die Salze der Azine, Oxazine und Thiazine übertragen. Der Vergleich der aromatischen mit den aliphatischen Pyryliumsalzen zeigt, daß die in den Alkalisalzen der aliphatischen, ungesättigten Ketoenole auftretenden Farberscheinungen einerseits durch aromatische Reste erheblich verstärkt werden, andererseits mit Säuren durch Sauerstoffring-

schluß scheinbar verschwinden, dabei aber durch Ersatz von CH_2 durch C_6H_5 wieder auftreten. Damit findet auch die Frage, ob in den Benzopyrylium- und Xanthyliumsalzen die Farbe auf der Beteiligung der Phenylreste an dem O haltigen Ringe beruhe, Verneinung, und allen o- und p-chinoiden Formeln, welche durch Beteiligung der Phenylreste entstehen können, wird der Boden entzogen. Die Beständigkeit der Pyryliumsalze wird durch OCH_3 - oder OH -Gruppen, insbesondere in m-Stellung erheblich verstärkt. Für die Nomenklatur der farbigen Anhydrobasen schlägt Vf. vor, die beiden Isomeren des einfachsten p-Chinopyronderiv. analog dem Fuchson als *2-p-Claron* (VII.), bezw. *4-p-Claron* (VIII.) und in der besonders wichtigen Triphenylpyryliumreihe das *4,6-Diphenyl-2-chinopyran* (IX.) als *2-Violon*, das *2,6-Diphenyl 4-chinopyran* (X.) als *4-Violon* zu bezeichnen.



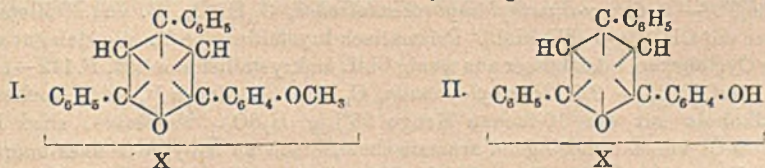
Versuche. α, ε -Di-p-tolyl- γ -phenyl- α, ε -diketopentan, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$. Aus Benzalmethyltolylketon und Methyltolylketon in wenig stark alkal., h. A. Krystalle. F. 115° . Farblos l. in konz. H_2SO_4 ; die Lsg. wird nach einiger Zeit gelblich und fluoresciert grün. — *Disemicarbazon*, $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_6$. Krystalle. F. 237 – 238° . — *Acetophenon*. Darst. nach FRIEDEL-CRAFTS. — *Benzalacetophenon*. Darst. nach CLAISEN unter 0° . — *2,6-Di-p-tolyl-4-phenylpyryliumchlorid-Eisensalz*, $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{OCl}_4\text{Fe}$ (VI., R und R'' = C_7H_7 ; R' = C_6H_5 ; X = FeCl_4). Aus Benzalacetotoluon und Acetotoluon oder aus obenstehendem Ditolylphenyl-diketopentan. Braungelbe Krystalle aus Aceton + Ä. F. 258° . — *Pseudobase* (α, ε -Di-p-tolyl- γ -phenyl- α -oxy- ε -keto- α, γ -pentadien), $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_2$ = $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; $\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Aus vorstehendem Salz mit Soda. Krystalle aus A. + Ä, F. 101° . Fluoresciert in konz. H_2SO_4 grün, tiefrot l. in alkoh. Alkali. — *Pikrat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_9\text{N}_6$. Gelbrote Prismen aus Eg., F. 260° unter Zers. — *Perchlorat*, $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Cl}$. Goldgelbe Prismen aus Eg., F. 274 – 275° . — *Disemicarbazon*, $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_6$. F. 214 – 215° . — *2,4-Diphenyl-6-p-tolylpyryliumchlorid-Eisensalz*, $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{OCl}_4\text{Fe}$ (VI., R und R' = C_6H_5 ; R'' = C_7H_7 ; X = FeCl_4). Aus Benzalacetotoluon mit Acetophenon oder aus Benzalacetophenon mit Acetotoluon in Essigsäureanhydrid. Krystalle aus Aceton + Ä., F. 260° , die wss. Lsg. fluoresciert gelbgrün. — *Pseudobase* (α, γ -Diphenyl-*s-p*-tolyl- α -oxy- ε -keto- α, γ -pentadien), $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2$ = $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot$

$C(C_6H_5)_2 : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus vorstehendem Salz in W. mit Natriumacetat. Gelbliche Nadeln aus Ä., F. 105°, fluoresciert in konz. H_2SO_4 grün, gelbrot l. in alkoh. Alkali. — *Pikrat*, $C_{20}H_{21}O_8N_3$. Orangefarbige Krystalle, F. 245–246°, wl. in A. — *Chlorzinksalz*, $C_{24}H_{10}OCl_3Zn$. Orangefarbige Krystalle; F. 253° unter Zers. — *p-Acetyldiphenyl*, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. Nach der Methode von WILGERODT (Journ. f. prakt. Ch. [2] 81. 394; C. 1910. I. 1970), hat aber nicht die dort angenommene Konst., sondern ist die p-Verb. — *Diacetyldiphenyl*, $C_{16}H_{14}O_2$. Aus Diphenyl u. Acetylchlorid mit $AlCl_3$ in CS_2 . Blättchen aus Bzl., F. 189°. — *Benzalacetyldiphenyl*, $C_{21}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. Hellgelbe Blättchen aus Bzl., F. 156°, wl. in A. und Ä., ll. in Bzl., konz. H_2SO_4 färbt gelbrot u. löst gelb. — *Anisalacetyldiphenyl*, $C_{22}H_{16}O_2 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. Hellgelbe Prismen aus A., F. 140°, ll. in A., tieforangrot l. in konz. H_2SO_4 . — *Cinnamalacetyldiphenyl*, $C_{23}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. Tiefgelbe Nadeln aus Bzl., F. 160°, wl. in A., konz. H_2SO_4 färbt schwarz u. löst violett. — *2-Biphenyl-4,6-diphenylpyryliumchlorid-Eisensalz*, $C_{30}H_{21}OFeCl_4$ (VI., R = $C_6H_4 \cdot C_6H_5$; R' und R'' = C_6H_5 , X = $FeCl_4$). Aus Acetyldiphenyl, Benzalacetophenon, Essigsäureanhydrid und Eisenchloridhydrat. Braunrote Krystalle aus Aceton + Bzl., F. 248°, l. in W., bei gelinder Wärme hydrolysiert. — *Pseudobase (α -Biphenyl- ϵ,γ -diphenyl- α -oxy- ϵ -keto- α,γ -pentadien)*, $C_{29}H_{23}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH) : CH \cdot C(C_6H_5)_2 : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus vorstehendem Salz mit Natriumacetat. Fast farblose Nadeln aus Ä., F. 133°, l. in konz. H_2SO_4 mit grüngelber Fluorescenz, in Eg. orangerot mit gelber Fluorescenz, in alkoh. KOH rot. — *Pikrat*, $C_{25}H_{23}O_8N_3$. Rote Nadeln aus Eg., F. 222° unter Verfärbung. — *Perchlorat*, $C_{30}H_{21}O_7Cl$. Gelbe Nadeln aus Aceton + Ä., F. 236°. — *Perbromid*, $C_{30}H_{21}OBr_3$. Rote Nadeln, F. 228–230°. — *Disemicarbazon*, $C_{31}H_{18}O_2N_6$. Farblose Nadeln aus Pyridin + A., F. 218°. — *p-Chloracetophenon*. Aus Chlorbenzol u. Acetylchlorid mit $AlCl_3$ -Pulver. — *Benzal-p-chloracetophenon*, $C_{15}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. Sechseckige Polygone aus Ä. oder Chlf., F. 101°, konz. H_2SO_4 färbt gelbrot und löst gelb. — *2,6-Di-p-chlorphenyl-4-phenylpyryliumchlorid-Eisensalz*, $C_{23}H_{10}OCl_4Fe$ (VI., R und R'' = C_6H_4Cl ; R' = C_6H_5 ; X = $FeCl_4$). Aus Benzal-p-chloracetophenon u. Acetophenon (muß wohl heißen: und p-Chloracetophenon? D. Ref.) mit sublimiertem $FeCl_3$. Gelbrote Nadelchen aus Aceton + Bzl., F. 292°, l. in W. mit grüner Fluorescenz, bei gelindem Erwärmen Hydrolyse. — *Pseudobase (α,ϵ -Di-p-chlorphenyl- γ -phenyl- α -oxy- ϵ -keto- α,γ -pentadien)*, $C_{23}H_{10}O_2Cl_2 = Cl \cdot C_6H_4 \cdot C(OH) : CH \cdot C(C_6H_5)_2 : CH \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. Fast farblose Nadeln aus Aceton + W., F. 118°, färbt sich an säurehaltiger Luft tiefgelb, fluoresciert in Eg. oder konz. H_2SO_4 stark grün, violettrot l. in alkoh. Alkali. — *Pikrate*, verschiedenfarbig, F. zwischen 250 und 290°, konnten nicht getrennt werden. — *Chlorzinksalz*, $C_{20}H_{15}OCl_3Zn$. Braungelbe Speere aus Eg. F. 295°. — *α -p-Chlorphenyl- γ,δ,ϵ -triphenyl- α,ϵ -diketopentan*, $C_{29}H_{23}O_2Cl = Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Benzal-p-chloracetophenon und Desoxybenzoin in h. A. Prismen aus Eg., F. 231°, mit konz. H_2SO_4 keine Färbung. — *p-Bromacetophenon*, F. 53–54°. — *Benzal-p-bromacetophenon*, $C_{15}H_{11}OBr = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. Fast farblose Prismen aus Lg., F. 104–105°, konz. H_2SO_4 färbt gelbrot und löst gelb. — *2-p-Bromphenyl-2,6-diphenylpyryliumchlorid-Eisensalz*, $C_{22}H_{16}OBrCl_4Fe$ (VI. R = $C_6H_4 \cdot Br$; R' und R'' = C_6H_5 ; X = $FeCl_4$). Aus Benzal-p-bromacetophenon und Acetophenon oder aus Benzalacetophenon und p-Bromacetophenon, braungelbe Krystalle, F. 279–280°. — *Pseudobase*, $C_{23}H_{17}O_2Br$, schwach grünlichgelbe Nadeln aus A., F. 103–104°, mit konz. H_2SO_4 grüne Fluorescenz, gelbrot l. in alkoh. Alkali. — *2- α -Naphthyl-4,6-diphenylpyryliumchlorid-Eisenchlorid*, $C_{37}H_{19}OCl_4Fe$ (VI, R = $C_{10}H_7$; R und R'' = C_6H_5 ; X = $FeCl_4$). Aus Benzalacetophenon und Methyl- α -naphthylketon, braunrote Speere aus Aceton + Ä., F. 184°. — *2- β -Naphthyl-4,6-diphenylpyryliumchlorid-Eisensalz*. Analog mit

Methyl- β naphthylketon, F. 264°. — 2,4,6-Triphenylpyran, $C_{28}H_{18}O$ (V.). Aus der Pseudobase der Triphenylpyryliumsalze in A. + Eg. mit H_2 und Pd. Farblose Prismen aus Bzl. + Lg., F. 225°, gelbrot l. in konz. H_2SO_4 , nach einigen Tagen Aufhellung und grünblaue Fluorescenz. — Acetylverb. des Violonimins, $C_{26}H_{21}O_5N$ (XI.) Aus Benzalacetophenon und Acetyl-p-aminoacetophenon und sd. Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$. Fast farblose Prismen aus Aceton + Ä., F. 157—158°, gelb mit grüner Fluorescenz l. in konz. H_2SO_4 , wird mit W. dunkler unter Verschwinden der Fluorescenz, mit verd. Alkali schnell verblassendes Violetrot. — Pikrat, $C_{31}H_{23}O_9N_4$. Dunkelgelbrote Nadeln, F. 242°. — Pikrolonat, $C_{33}H_{27}O_7N_5$. Gelbrote, messingglänzende Prismenrosetten aus Eg., F. 233—234° unter Zers. — Violonimipikrat, $C_{29}H_{20}O_8N_4$. Aus vorstehender Acetylverb. durch Kochen mit alkoh. HCl und Fällen mit alkoh. Pikrinsäure, schwarzblaue, kupferglänzende Warzen, verändert sich gegen 240°, F. 273° unter Aufblähen, violettrot ohne Fluorescenz l. in A. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 101. 177—206. Januar 1921. [20/10. 1920.] Erlangen, Univ.)

POSNER.

W. Dilthey und Chr. Bloss, Über Pyryliumverbindungen. IX. In m-Stellung substituierte Pyryliumsalze. (VIII. Mitt. vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 101. 177; vorst. Ref.) Nach den früheren Erfahrungen liefern Pyryliumsalze, deren C_6H_5 -Reste in p-Stellung ein OH enthalten, mit schwachen Alkalien zunächst nicht die zugehörige Pseudobase, sondern tieffarbige Anhydrobasen (Clarone). Die Vff. untersuchen jetzt den Einfluß einer OH-Gruppe in m-Stellung. Das zunächst dargestellte Diphenyl-m-methoxyphenylpyryliumsalz (I.) und die dazu gehörige Pseudobase, $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, schließen sich in allen Eigenschaften an die bisher bekannten Verb. an. Durch Entmethylierung erhält man die Salze II. und



die Pseudobase $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Beide Pseudobasen liefern n. Disemicarbazone. Die Salze II. gleichen den früher beschriebenen mit freier OH Gruppe in p Stellung. Auffallend ist, daß die Salze der entmethylierten Pseudobase mit starken Säuren stets in neutraler, die der methylierten vorzugsweise in saurer Form erhalten werden, doch ließen sich von ersteren Perbromid und Perjodid gewinnen. Eine farbige Anhydrobase konnte aus den Salzen der entmethylierten Pseudobase nicht erhalten werden, sondern, wie bei den nicht substituierten Pyryliumsalzen, nur die fast farblose Pseudobase, die auch beim Erhitzen nicht in eine farbige Base übergeht. Bei vorsichtigem Zugeben von Dicarbonat zur Salzlg. tritt zwar eine unbeständige Violettfärbung auf, doch dürfte diese auf die vorübergehende B. einer ungesättigten, triphenylmethylähnlichen Verb. zurückzuführen sein.

Versuche. m-Nitroacetophenon. Nach RUPE, aber mit HNO_3 vom D. 1,5. — m-Aminoacetophenon. Durch Reduktion mit $SnCl_2$. — 2,4-Diphenyl-6-m-methoxyphenylpyryliumchlorid-Eisensalz, $C_{24}H_{16}O_2Cl_4Fe$ (I., X = $FeCl_4$), aus m-Methoxyacetophenon und Benzalacetophenon, prismatische Tafeln, F. 205°. — α, γ -Diphenyl- ϵ, m -methoxyphenyl α -oxy- ϵ -keto- α, γ -pentadien, $C_{24}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. Aus vorstehendem Fe-Salz mit Natriumacetat. Gelbliche Nadeln aus CH_3OH , F. 114—115°, färbt sich mit Säuredämpfen intensiv gelb, mit 75%ig. H_2SO_4 keine, mit 95%ig. H_2SO_4 schwach grüne, bei Ggw. von SO_2 kräftige Fluorescenz, rot l. in alkoh. KOH. — Pikrat, $C_{30}H_{21}O_9N_5$. Goldgelbe Nadeln aus

A., F. 176°. — *Saurcs Chlorid*, $C_{24}H_{30}O_2Cl_2$, gelbe Nadeln, gegen 130° Rötlichfärbung und Sinterung, F. 180° zu roter Fl. — *Disemicarbazon*, $C_{26}H_{26}O_3N_6$. Sechseckige Prismen, F. 196—198° unter Zers. — *2,4-Diphenyl-6-m-oxypyphenylpyryliumchlorid*, $C_{23}H_{17}O_2Cl$ (II., X = Cl). Aus vorstehender Pseudobase mit konz. HCl bei 150—170°, orangefarbige Nadeln, F. 210—212°, läßt sich aus wenig W. umkrystallisieren. — α,γ -Diphenyl- ε -m-oxypyphenyl- α -oxy- ε -keto α,γ -pentadien, $C_{23}H_{19}O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Aus vorstehendem Chlorid mit Natriumacetat, fast farblose Nadeln aus A. + W., Zers. gegen 120° unter Schwarzfärbung, ll. in Ä. u. Bzl., unl. in W., mit 75%ig. H_2SO_4 keine, mit 95%ig. H_2SO_4 kräftig blaugrüne, bei Ggw. von SO_3 grüne Fluorescenz, rot l. in alkoh. KOH. — *Bromid*, $C_{23}H_{17}O_2Br$. Gelbrote Nadeln aus Eg., F. 271—272°. — *Perbromid*, $C_{23}H_{17}O_2Br_3$. Orangefarbige Nadeln, F. 184—185° unter Zers., ziemlich unbeständig. — *Jodid*, $C_{23}H_{17}O_2J$. Orangefarbige Nadeln aus Aceton + Ä., F. 256—257°. — *Perjodid*, $C_{23}H_{17}O_2J_3$. Braunviolette Tafeln, F. 233°. — *Disemicarbazon*, $C_{25}H_{24}O_3N_6$. Farblose Prismen aus A., F. 209° unter Zers. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 101. 207—12. Januar 1921. [20/10. 1920.] Erlangen, Univ.)

POSNER.

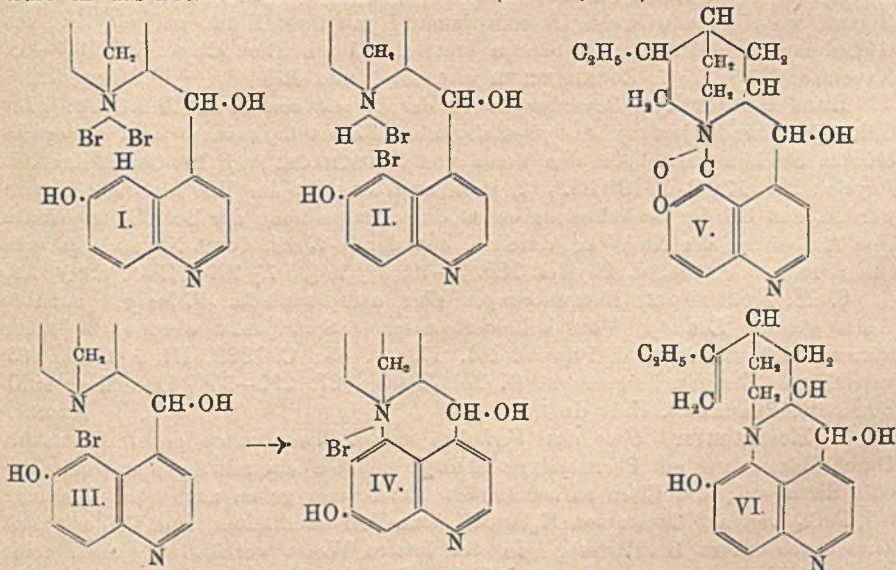
L. Claisen, *Über 2,2-Dimethylchroman*. Aus Phenol und Isopren entsteht bei der Behandlung mit geeigneten Kondensationsmitteln ein alkaliunl. Öl der Zus. $C_{11}H_{14}O$, deren Struktur als 2,2-Dimethylchroman, $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O - C = (CH_2)_2 \end{matrix}$, durch die Synthese aus Melilotsäureäthylester und $CH_3 \cdot Mg \cdot J$ und Kochen des gebildeten Phenolalkohols mit verd. H_2SO_4 bewiesen wurde.

Experimentelles. Mit O. Tietze, *Melilotsäureäthylester*. Aus Cumarsäureäthylester in A. durch Red. mit H_2 bei Ggw. von $PdCl_2$ unter $\frac{3}{4}$ Atm. Überdruck. F. 36—36,5°. — *o-Oxy- γ -dimethyldihydrozimmtalkohol*, $C_{11}H_{16}O_3$, B. aus Melilotsäureäthylester mit $CH_3 \cdot Mg \cdot J$ ($\frac{3}{2}$ Mol.). Prismatisch-krystallinische M., die sich gut aus h. Lg. oder Cyclohexan, noch besser aus wenig Chlf. umkrystallisieren ließ, F. 112—112,5°. In verd. NaOH ll. — *2,2-Dimethylchroman*, $C_{11}H_{14}O$. B. durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen des Phenolalkohols mit der 10-fachen Menge 25%ig. H_2SO_4 . Farbloses, stark lichtbrechendes Öl von durchdringend aromatischem, etwas an Äthylbenzoat erinnerndem Geruch. $Kp_{11.5}$ 98—98,5°. Kp_{789} 225,2—225,4, D_{15}^{15} 1,009. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 200—3. 12/2. 1921. [23/11. 1920.] Godesberg a. Rh., Lab. von L. CLAISEN.) SONN.

Bruno Emmert und Rudolf Buchert, *Über Verbindungen des Pyridins mit den Alkalimetallen*. (IV.) (Vgl. III., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 31; C. 1917. I. 322.) Dem festen *Pyridin-Na* geben Vff. die Formel $Na \dots NH_5C_5 \dots C_5H_5N \dots Na$. Bei der Einw. von Halogenalkylen (CH_3J , C_2H_5Br , $C_6H_5CH_2Cl$) in äth. Lsg. verschwindet unter Abscheidung von Halogensodium die Farbe des Monopyridinatriums. Aus dem bei Verdunsten des Ä. hinterbliebenen Sirup konnten die erwarteten *N,N'-Dialkyltetrahydro- γ,γ' -dipyridyle* als solche nicht isoliert werden; ihre B. gab sich zu erkennen durch die Blaufärbung in alkoh. Lsg. Diese Blaufärbung verschwindet beim Durchschütteln mit Luft sofort, um bei ruhigem Stehen nach einiger Zeit wiederzukehren. Ferner wird durch J die blaue alkoh. Lsg. entfärbt, wobei *Alkylpyridiniumjodide* entstehen. — Das Monopyridin Na nimmt Pyridin auf unter B. des schwarzgrünen *Dipyridin-Na*, dem Vff. die Formel $Na \dots NH_5C_5 \dots C_6H_5N \dots Na, 2C_6H_5N$ zuerteilen. — Das Monopyridin Na addiert auch Anilin und N-Dimethylanilin zu dem schwarzgrün gefärbten *Anilinomonopyridin-Na* ($Na \dots NH_5C_5 \dots C_6H_5N \dots Na, 2C_6H_5NH_2$) und *Dimethylanilinomonopyridin-Na* ($Na \dots NH_5C_5 \dots C_6H_5N \dots Na, 2C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$). — Der merkwürdige Farbenunterschied zwischen dem festen grünen Dipyridin-Na und seiner echten roten Lsg. deutet darauf hin, daß beim Lösen durch Addition weiterer Pyridinmoleküle eine neue Verb. entsteht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 204—9. 12/2. 1921. [1/11. 1920.] Würzburg, Chem. Inst. d. Univ.)

SONN.

Richard Weller, *Über die Einwirkung von Brom auf Dihydrochinin und Dihydrocuprein*. Es wurden Sulfat, Bromhydrat und Chlorhydrat des Dihydrochinindibromids, sowie Dihydrocupreindibromidchlorhydrat und -bromhydrat dargestellt. Sämtliche Dibromide sind gelbe bis orangegelbe, gut kristallisierte Verbb. ohne Krystallwasser, deren FF. wegen Zers. nicht festzustellen waren. Zur Reindarst. wurde aus absol. A. umkristallisiert. — Werden die *Perbromide* (I.) der Dihydrochinindibromidsalze mit W. in verschlossener Flasche im Wasserbade bis zur Lsg. erwärmt, so scheiden sich beim Erkalten schön kristallisierte Körper, Salze von *Monobromderiv.* (II.) der Dibydrocupreine, ab. — *Bromdihydrocupreindibromhydrat* (aus Dihydrocupreindibromidbromhydrat), $C_{10}H_{22}O_2N_2Br, 2HBr + 2\frac{1}{2} aq.$ F. 248—253°. — *Bromdihydrocupreinbromhydratsulfat* (aus Dihydrochinindibromidsulfat), $(C_{10}H_{22}O_2N_2Br, HBr)_2H_2SO_4 + H_2O.$ F. 224—226°. — *Bromdihydrocupreinbromhydratchlorhydrat* (aus Dihydrochinin- und Dihydrocupreindibromidchlorhydrat), $C_{10}H_{22}O_2N_2Br, HBr, HCl + 4aq.$ F. 245—148°. — *Bromdihydrocupreinbromhydrat* (aus Dihydrochinindibromidchlorhydrat und aus Bromdihydrocupreinbromhydratchlorhydrat), $C_{10}H_{22}O_2N_2Br, HBr + 3\frac{1}{2} aq.$ F. 91—92°. — Die Salze des Monobromdihydrocupreins sind gut kristallisierte Körper, die sauren sind gefärbt, das neutrale ist schneeweiß, wasserfrei orangegelb. Die FF. sind nicht scharf. Trotz besetzter o-Stellung zur Hydroxylgruppe kuppeln die Körper mit Diazoverbb. — *Bromdihydrocuprein*, $C_{10}H_{22}O_2N_2Br + H_2O.$ Zur alkoh. Lsg. des Bromdihydrocupreinbromhydrats gibt man 1 Mol. alkoh. $\frac{1}{2} n.$ KOH. — Das Halogen der in k. W. wl. freien Base ist durch $AgNO_3$ nicht nachweisbar. Durch Kochen der Base mit W. bis zur Lsg. oder trocknes Erwärmen auf 120—130° wird das substituierte Br in ionisiertes umgewandelt, wahrscheinlich durch Umlagerung der Base in das Bromid einer Ammoniumbase (III. → IV.). Vf. nennt die Verb.



Dihydrocupreoniumbromid. Sie kuppelt nicht mit Diazoverbb. — *Dihydrocupreoniumoxyd*, $C_{10}H_{22}O_2N_2$ (V.). B. durch Erwärmen einer mit NH_4Cl versetzten Lsg. von Bromdihydrocupreinsalzen in NaOH. F. 228—230°. Außer in Säuren in den meisten Lösungsmitteln fast unl., auch in Alkalien. Seine Lsg. in Säuren entfärbt $KMnO_4$. Mit zweibasischen Säuren wurden keine Salze erhalten, die mit einbasischen waren teilweise schwer zur Krystallisation zu bringen. — *Dihydrocupreoniumsalicylat*,

$C_{19}H_{22}O_2N_2$, $C_6H_4(OH)COOH$, F. 173—175°. — *Dihydrocupreoniumbromid*, $C_{19}H_{22}O_2N_2Br$, 2aq, F. 89—92°. — *Dihydrocupreoniumchlorid*, $C_{19}H_{22}O_2N_2Cl$, F. 255—258°. — Beim Kochen mit alkoh. KOH entsteht eine Verb. $C_{19}H_{22}O_2N_2$. Aus absol. A. klare Krystalle, F. 240—242°. L. in vielen Lösungsmitteln, besonders in Alkalien. Ihre Lsg. entfärbt $KMoO_4$. Sie liefert gut krystallisierte Salze mit ein und zwei-basischen Säuren. Acetylieren und Benzoylieren ergab das Vorhandensein von zwei verschiedenen Hydroxylgruppen. Vf. hat die Konstitutionsformel VI. erwoogen; ein Versuch, die neue Doppelbindung durch Anlagerung von H_2 mittels $PdCl_2$ nachzuweisen, gelang indes nicht. — *Chlorid*, $C_{19}H_{22}O_2N_2, 2HCl + 3aq$, F. 98 bis 102°. — *Sulfat*, $(C_{19}H_{22}O_2N_2)_2, H_2SO_4$. — *Oxalat*, $C_{19}H_{22}O_2N_2, C_2H_2O_4$, F. 203—204°. — *Pikrat* der *Acetylverb.*, $C_{19}H_{21}O_2N_2(OC \cdot CH_3), C_6H_2(NO_2)_3OH$, F. 159—161°. — *Benzoylverb.*, $C_{19}H_{21}O_2N_2(CO \cdot C_6H_5)$, F. 121—125°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 230—38 12/2. 1921. [1/11. 1920.] Frankfurt a. M., Lab. der Ver. Chinin-Fabriken ZIMMER & Co.) SONN.

E. Biochemie.

Jacques Loeb, *Die Diffusion von Elektrolyten durch die Membranen lebender Zellen*. V. *Die additive Wirkung von Salz und Base und die antagonistische Wirkung von Salz und Säure*. (IV. vgl. Journ. Biol. Chem. 28. 175; C. 1917. I. 1005.) Salze können die Schädlichkeit von Basen für Funduluseier steigern, diejenige von Säuren vermindern. Die hierzu erforderliche Salzmenge vermindert sich mit der Zunahme der Valenz sowohl von Anion als von Kation des Salzes, im ersten Falle gemäß der HARDYSchen Valenzregel, außerdem ist auch die chemische Natur des Salzes von Einfluß. Die angegebenen Wrkgg. von Salzen beruhen auf einem Einflusse derselben auf die Geschwindigkeit der Diffusion von Alkali und Säure durch die Eihaut, wobei eine teilweise Übereinstimmung mit ihrer Einw. auf die Lsg. von Globullinen in Alkalien und Säuren besteht. (Journ. Biol. Chem. 32. 147—58. November [20/9] 1917. ROCKEFELLER Inst. for Medic. Res.) SPIEGEL.

Hans Handovsky, *Bemerkungen zu der Arbeit von S. M. Neuschloß*: „Die kolloidchemische Bedeutung des physiologischen Ionenantagonismus und der äquibrierten Salzlösungen“. Aus den Verss. von NEUSCHLOSZ (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 181. 17; C. 1920. III. 312) kann nach Ansicht des Vfs. nicht geschlossen werden, daß bei der Beeinflussung der Oberflächenspannung der Lecithinemulsionen eine Aufhebung der Na-Wrkg. durch K und der K-Wrkg. durch Na nachgewiesen ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 185. 7—10. 27/11. [25/7.] 1920. Halle a. S.) AR.

S. M. Neuschloß, *Untersuchungen über antagonistische Wirkungen zwischen Ionen gleicher Ladung*. Vom kolloid-chemischen Standpunkt werden die schon früher (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 181. 17. 40. 45; C. 1920. III. 312. 355. 365) mitgeteilten Unterss. dargestellt. (Kolloid-Ztschr. 27. 292—306. Dezember 1920. Budapest, Pharmakol. Univ.-Inst.) ARON.

L. Rosenthaler, *Über das Verhalten von Zellmembranen gegen Eisensalze*. Durch Behandlung mit Ferrisalzlsgg. nehmen alle Gewebe mit Ausnahme der Cuticula Eisen auf; die Eisen aufnehmenden Membranen geben nach Vorbehandlung mit $FeCl_3$ Lsg. auf Zusatz von $K_4Fe(CN)_6$ zum Teil unmittelbar, zum Teil erst nach Zusatz von Säure Blaufärbung. In der letzten Weise verhält sich auch reine Cellulose (Verbandwatte). Im ersten Falle wird, wie Verss. mit Liquor Ferri dialysati zeigen, $Fe(OH)_3$ aufgenommen, während das im zweiten Falle auftretende ionisierbare Fe nur denkbar ist, wenn die Membran saure Eigenschaften, z. B. vermöge ihres Gehaltes an pektinsaurem K besitzt. Ferrosalze werden nicht von Cellulose, wohl aber von verholzten Membranen, aber in verschiedenem Maße aufgenommen. Bei ähnlicher Behandlung ganzer Pflanzen färben sich im wesentlichen nur die Wurzeln und Rhizome blau; das auf der Beschaffenheit der Cuticula be-

rubende abweichende Verh. der oberirdischen Organe konnte nicht bei erwachsenen Pflanzen, wohl aber bei Keimpflanzen durch Vorbehandlung mit Chlf. aufgehoben werden. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 31. 27—30. Januar 1921. [29/12. 1920.] Bern.)

MANZ.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

K. George Falk, *Studien über Enzymwirkung*. XIV. *Weitere Versuche über lipolytische Wirkungen*. (XIII. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 649. 38. 921; C. 1915. II. 32. 1916. II. 826.) Die Inaktivierung von Esterase und Lipase durch Säuren, Basen, Neutralsalze, Alkohole, Aceton, Ester und Hitze führte zu der Hypothese, daß die wirksame Enzymgruppe die Enollactimstruktur — $C(OH):N$ — habe und durch Tautomerisation zur Ketolactamstruktur — $CO\cdot NH$ — unwirksam werde. Zur Stütze dieser Hypothese wurde das Verh. solcher Gruppierungen in Dipeptiden und eines Imidoäthers [$C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot OC_2H_5$] studiert, wobei sich zwischen dem Verh. des letzten und demjenigen natürlich vorkommender Lipasen gewisse Ähnlichkeiten ergaben. Ferner wurde gezeigt, daß sich für Ester hydrolytisch wirksame Stoffe bilden durch Einw. von Alkali auf Proteine unter Bedingungen, die zur B. der hypothetischen aktiven Gruppe geeignet erscheinen. (Journ. Biol. Chem. 31. 97—123 Juli [23/5.] 1917. New York, ROOSEVELT Hosp.)

SPIEGEL.

Edward M. Frankel, *Studien über Enzymwirkung*. XV. *Faktoren, welche die proteolytische Wirksamkeit des Papains beeinflussen*. (XIV. vgl. FALK, Journ. Biol. Chem. 31. 97; vorst. Ref.) Die Unterss. mit einem nach besonderem Verf. gereinigten Präparat ergaben als optimale pH 10^{-5} . Nach den quantitativen Beziehungen zwischen Papain und dem Substrat wird angenommen, das jenes gleich Urease, Invertase und Lipase unter B. eines Zwischenprod. wirkt, das in die Spaltprodd. unter Entbindung des Enzyms zerfällt. Bei Ggw. von HCN scheint ein ternäres Zwischenprod. zu entstehen. HCN kann Proteolyse wieder hervorrufen in Papainverdauungsgemischen, die beinahe im Gleichgewicht sind. Eine spaltende Wrkg. des Papains auf eine Reihe von Dipeptiden—Glycylglycin, Alanylglycin, Glycylalanin, Alanylalanin, Glycyltyrosin — konnte weder in Abwesenheit, noch in Ggw. von HCN festgestellt werden. (Journ. Biol. Chem. 31. 201—15. Juli [25/5.] 1917. New York, ROOSEVELT Hosp.)

SPIEGEL.

Florence Hulton-Frankel, *Untersuchungen über Enzymwirkungen* XVI. *Die Bildung esterspaltender Stoffe durch Einwirkung von Alkali auf Eiweißkörper*. (XV. vgl. FRANKEL, Journ. Biol. Chem. 31. 201; vorst. Ref.) In Ergänzung der Feststellungen von FALK (Journ. Biol. Chem. 31. 97; vorst. Ref.) mit Casein, Gelatine und getrocknetem Eiereiweiß angestellte Versuche ergaben höchste Aktivität der spaltenden Prodd. nach Behandlung mit 3-n. Alkali. Für die Wirksamkeit der Lagg. ergab sich am geeignetsten schwach alkal. Rk., $[H] < 10^{-7}$. Zeit und Temp. (falls $< 80^\circ$) der Alkaliwrkg. scheint von geringem Belange. Wird das Eiweiß durch Säure gespalten, so treten keine esterspaltenden Wrkgg. auf. (Vgl. auch XVII. Mitteilung: FALK, MC GUIRE und BLOUNT, Journ. Biol. Chem. 38. 229; C. 1920. III. 598.) (Journ. Biol. Chem. 32. 395—407. Dezember [11/8.] 1917. New York, ROOSEVELT Hosp.)

SPIEGEL.

Takaoki Sasaki, *Der Einfluß der Bedingungen bei bakterieller Eiweißspaltung auf die Spaltungsprodukte*. Verss. über die Einw. von *Bac. coli communis* und *Proteus vulgaris* auf *l*-Tyrosin (in Ggw. von frisch gefälltem Uranylphosphat als Katalysator) ergaben bei Zusatz von HENDERSONS Phosphatmischung (Vermeidung erhöhter $[H^+]$) *d*-p-Oxyphenylmilchsäure (vgl. Act. Schol. Medic. Univ. Kioto 1. 103; C. 1920. III. 488) ohne eine Spur von Amin, bei Zusatz von Lactose (Erhöhung der $[H^+]$) hingegen *p*-Oxyphenyläthylamin (Journ. Biol. Chem. 32. 527—32. Dezember [18/9.] 1917. Kyoto, Imp. Univ. Surugadai [Tokio], SASAKI Lab.)

SPIEGEL.

Kinsaburo Hirai, *Über die Bildung von p-Oxyphenylelessigsäure und p-Oxyphenylacrylsäure aus l-Tyrosin durch Bakterien.* (Vgl. Act. Schol. Medic. Univ. Kioto 2. 425; C. 1920. III. 488.) Der gleiche Proteusstamm, der bei Ggw. von HENDERSONScher Phosphatmischung aus l-Tyrosin *d-p-Oxyphenylmilchsäure* liefert (vgl. SASAKI, Journ. Biol. Chem. 32. 527; vorst. Ref.), erzeugt bei Anwendung von RINGERScher Lsg. lediglich *p-Oxyphenylelessigsäure*; das gleiche Ergebnis wird erhalten, wenn bei dem Phosphatvers. aus der gleichzeitig vorhandenen Nährlsg. das Glycerin fortgelassen wird. Von Bedeutung für das erhaltliche Prod. ist auch die Dauer des Vers.; unter Bedingungen, die bei längerer Dauer Oxyphenylelessigsäure liefern, konnte bei kürzerer, wenn gerade das Tyrosin ganz in Lsg. ging, *p-Oxyphenylacrylsäure* gewonnen werden, die dann weiterhin offenbar durch Oxydation in jene übergeführt wird. *Zimtsäure*, *p-Methoxyzimtsäure* und *p-Oxyphenylmilchsäure* wurden durch Proteus in RINGERScher Lsg. nicht weiter verändert. (Biochem. Ztschr. 114. 71—80. 4/2. 1921. [22/11. 1920.] Tokio, KYOUNDO-Hospital.) SPIEGEL.

Ichiro Otsuka, *Über den Einfluß verschiedener Metallsalze auf die Bildung bakterieller Abbauprodukte von Aminosäuren.* Bei Verss. über die Einw. von Proteus vulgaris auf l-Tyrosin in Ggw. von HENDERSONScher Phosphatmischung (vgl. SASAKI, Journ. Biol. Chem. 32. 527; vorvorst. Ref.) konnte das Uranylphosphat als Aktivator mit gleichem Erfolge durch FeSO₄ und verschiedene wl. Phosphate, am besten Al-Phosphat, ersetzt werden. Nur bei Verwendung von Mercuriphosphat entstand statt *d-p-Oxyphenylmilchsäure* *p-Oxyphenylelessigsäure* (vgl. HIRAI, Biochem. Ztschr. 114. 71; vorst. Ref.). Es ergab sich ferner, daß die aminbildende Funktion eines Bakterienstamms (*Decarboxylierung von Aminosäuren*) bei der künstlichen Fortzucht ziemlich rasch verloren geht. (Biochem. Ztschr. 114. 81—87. 4/2. 1921. [22/11. 1920.] Tokio, KYOUNDO Hospital.) SPIEGEL.

Ta kaoki Sasaki und Ichiro Otsuka, *Die Stereochemie der bakteriellen Eiweißzersetzung.* Unter gleichen chemischen Bedingungen, wie *l-Tyrosin* in *d-Oxyphenylmilchsäure*, wird *d-Tyrosin* in *l-Oxyphenylmilchsäure* verwandelt. Die B. dieser beiden Säuren aus *d-Tyrosin* durch bakterielle Spaltung je nach der Bakterienart (vgl. TSUDJI, Act. Schol. Medic. Univ. Kioto 2. 115; C. 1920. III. 489) kann entweder durch ein- oder anderseitigen Verbrauch eines Stereoisomeren aus zunächst entstehender *d,l*-Säure erklärt werden oder durch B. eines opt.-inakt. Zwischenprod., vielleicht *p-Oxyphenylbrenztraubensäure*. (Journ. Biol. Chem. 32. 533—38. Dez. [18/9.] 1917. Kyoto, Imp. Univ. Surugadai [Tokio], SASAKI Lab.) SPIEGEL.

H. Kämmerer, *Bakterien und Blutfarbstoff.* Nur Strepto- und Pneumokokken zeigen innerhalb wenigen Tagen B. von *Methämoglobin*. Im sogenannten rostfarbenen Sputum der Pneumatiker läßt sich *Methämoglobinbildung* feststellen. Die Hämolyse in Fil. und die B. farbloser Höfe in der Blutagarplatte sind verschiedene Vorgänge. Letztere ist an die tryptische Wrkg. der Bakterien gebunden. Auch mit Pankreastrypsin und HCl-Pepsin lassen sich die Höfe erzielen. Ein Abbau des Blutfarbstoffs als Ursache der farblosen Höfe kommt nicht in Frage. Diese kommen zustande teilweise durch B. von Hämatin, durch Freiwerden des Blutfarbstoffs aus den Blutkörperchen und Diffusion des Hämoglobins oder Hämamins in die Umgebung. Unter dem Einfluß der tryptischen Wrkg. findet eine örtliche Verschiebung von Farbstoffen in der gelatinösen Agarmasse statt. Optische Kontrastwrkkg. sind für die Erscheinung der Höfe von großer Bedeutung. Von Deriv. des Blutfarbstoffs entfalten das *Mesohämatin* und einige andere *Metallverb.* des *Mesoporphyrins* (z. B. mit Mn und Mg) eine beträchtliche wachstumshemmende und abtötende Wrkg. auf Bakterien. Diese Baktericide richtet sich ausschließlich gegen grampositive und nicht gegen gramnegative Bakterien. So werden z. B. hämolytische Streptokokken in einer Mesohämatinverdünnung von 1:64000 in 2 Stdn. abgetötet, in

einer Verdünnung von 1:128000 noch sehr deutlich im Wachstum gehemmt. Eine deutlich hemmende Wrkg. ist nachweisbar bei Pneumokokken bis 1:64000, bei Milzbrand bis 1:512000, bei Staphylokokken bis 1:2560000. Bei der hemmenden und abtötenden Wrkg. des Mesohämamins spielt Sensibilisierung durch Licht keine Rolle. Paramäcien verlieren in Mesohämatin- und Hämatorporphyrinlg. schon nach $\frac{1}{4}$ Stde. ihre Beweglichkeit, in Hämatin- und Bilirubinlg. auch nach 24 Stdn. nicht. Die Phagocytose von Warmblüterleukocyten wurde weder in vitro, noch in vivo durch Mesohämatin behindert. *Hämatin* hemmt in einer Verdünnung 1:1000 bei schwach alkal. Rk. deutlich Milzbrandbacillen und *B. Megatherium*. Mit *Hämatorporphyrin*, Kot- und Urinporphyrin, Bilirubin, verschiedenen Pyrrolen konnte keine Hemmung erzielt werden. Die größere Empfindlichkeit der grampositiven Bakterienarten beruht auf einer Gesetzmäßigkeit, die gegen viele Farbstoffe, wie z. B. Eosin und die Gramfärbemittel, nachweisbar ist. Die Ursache ist wahrscheinlich die größere Permeabilität der grampositiven Bakterien. Die Ursache der starken Wrkg. von Mesohämatin und ähnlichen Verbb. ist nicht völlig geklärt. Das Vorhandensein eines Metalls im Molekül und die Lipoidlg. scheinen von Bedeutung zu sein. (Arch. f. exp. Pathol. und Pharmak. 88. 247—86. 21/12. 1920. München, klin. Inst. der II. med. Klin.)

GUGGENHEIM.

F. d'Herelle, *Erscheinungen, die mit der Erwerbung von Widerstandsfähigkeit der Bakterien gegen die Wirkung des Bakteriophagen einhergehen.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 97; C. 1920. I. 432). Der unbeschränkt in filtrierbarer Form sich vermehrende Bakteriophage kann in sekundären Kulturen anormale (Involutionen-) Formen annehmen, die mit der Widerstandsfähigkeit der Bakterien zusammenzuhängen scheinen und aus einer Anpassung an Parasitismus hervorgehen. (C. r. soc. de biologie 84. 384—86. 26/2.*)

SPIEGEL.

Ellis I. Fulmer, Victor E. Nelson und F. F. Sherwood, *Die Ernährungserfordernisse der Hefe. I. Die Bedeutung der Vitamine für das Wachstum der Hefe.* Das Wachstum von *Saccharomyces cerevisiae* Rasse F wurde in Nährlgg. studiert, welche bei sonst unveränderter Zus. steigende Mengen von entfetteten Luzernemehl- oder Weizenkeimlingsauszug enthielten. Der Weizenkeimlingsauszug befördert das Wachstum der Hefe anfangs sehr viel schneller als der Luzernenauszug, erreicht aber bald seine größte Wrkg. und wird dann von dem Luzernenauszug erheblich übertroffen. Es ergibt sich hieraus, daß zwei Stoffe in ihrer Wrkg. als Wachstumsbeförderer nicht richtig beurteilt werden können, wenn sie nur in Verss. mit gleichen Gewichtsmengen verglichen werden. Da die Auszüge nach 1-stdg. Erhitzen mit 5%ig. NaOH unter 7 Atm. nichts an ihrer Wirksamkeit verloren haben, kann die stimulierende Wrkg. nicht vom wasserl. B-Vitamin ausgehen, da dieses durch Alkali leicht zerstört wird. Die verwendeten Auszüge enthalten die für die Entw. der Hefe nötigen N-haltigen und anorganischen Stoffe in ausreichender Menge, denn das Wachstum der Hefe wird nicht gestört, wenn man sie fortwährend aus einer Nährlg., die nur Zucker und einen der Auszüge enthält, in eine neue derartige bringt, wobei doch sonst eine vollständige Erschöpfung an lebensnotwendigen Stoffen eintreten müßte. Andererseits wird das Wachstum der Hefe in einer Nährlg., die nur bekannte Stoffe enthält, durch Zusatz von wasserl. Vitamin B nicht gefördert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 186—91. Jan. 1921. [15/10. 1920]. Ames, Iowa State College.)

FRANZ.

Ellis I. Fulmer, Victor E. Nelson und F. F. Sherwood, *Die Ernährungserfordernisse der Hefe. II. Die Wirkung der Zusammensetzung der Nährlösung auf das Wachstum der Hefe.* (Teil I: Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 186; vorst. Ref.). Durch systematische Verss. wurde gefunden, daß bei 30° eine Nährlg., die in 100 ccm 0,188 g NH_4Cl , 0,100 g CaCl_2 , 0,100 g K_2HPO_4 , 0,040 g CaCO_3 , 0,60 g Dextrin und 10 g Rohrzucker enthält, die besten Wachstumsbedingungen für die

Hefe darstellt. Hierbei kann NH_4Cl durch das Sulfat, Nitrat oder Tartrat mit demselben NH_3 -Gehalt ersetzt werden. Ein Zusatz von Asparagin verbessert die Nährslg. nicht. Die günstigste Konz. des NH_4Cl fällt mit der zusammen, in der ein Protein (Weizengluten) am wenigsten quillt; bei der Änderung der günstigsten NH_4Cl -Konz. mit der Temp. bleibt dieser Satz richtig. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 191—99. Jan. 1921. [15/10. 1920]. Ames, Iowa State College.) FRANZ.

Chr. Zoeller, *Autoagglutinabler Shigabacillus*. Es wurde ein atypischer Shigabacillus gefunden; er bildete nach 6—8 Stdn. in Bouillon einen Bodensatz, in der ganzen Ausdehnung der Kultur findet sich an Stelle der üblichen wolkenartigen Trübung eine durch feine Körnellung hervorgerufene Trübung, ähnlich wie sonst nach Agglutination. Nach 18—20 Stdn. tritt das Bild der Agglutination noch deutlicher hervor. Der Bacillus verhält sich sonst morphologisch und kulturell u. im Tiervers. wie ein echter Shigabacillus. (C. r. soc. de biologie 84. 87—88. 15/1.* Paris, Antityphus-Armee Impfst.) ARON.

C. Levaditi und P. Harvier, *Experimentelle Untersuchungen über Encephalitis lethargica*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 84. 300; C. 1921. I. 580). Weitere Unterss. haben gezeigt, daß beim Kaninchen auch intramuskuläre Infektion gelingt u. intraperitoneale nach zahlreichen Passagen durch das Kaninchenhirn (das Virus scheint auch dann aus dem Peritonealexsudat ziemlich schnell zu verschwinden). Nach cerebraler Infektion scheint das Virus in den Rückenmarksganglien nicht in merklicher Menge aufzutreten. Durch Galle wird das Virus in vitro ebenso, wie Wutvirus, zerstört. (C. r. soc. de biologie 84. 388—90. 26/2.* Paris, Inst. PASTEUR. Cluj [Rumänien], Lab. f. exp. Med.) SPIEGEL.

Erik Bondo, *Charakteristische Eigenschaften von Rassen eigentlicher Colibacillen von warm- und kaltblütigen Tieren*. Weder bezgl. des Wachstums, noch der B. von Säure konnten Unterschiede von Kalt- und Warmblüterbacillen festgestellt werden. B. von Indol in Peptonlsg. scheint bei jenen seltener aufzutreten. (C. r. soc. de biologie 84. 421—23. 26/2. [15/2.*] Kopenhagen, Hygiene-Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

A. Besson und de Lavergne, *Über den Morganschen Bacillus*. Als MORGANSCHER Bacillus wird der von MORGAN und seinen Mitarbeitern unter „Nr. 1“ beschriebene Bacillus bezeichnet, der bei Affen u. jungen Katzen schwere Diarrhöen verursacht. Er ist ein an beiden Enden abgerundetes, gramnegatives Stäbchen, in jungen Kulturen beweglich. Glucose, Lävulose, Galaktose, Glycerin werden rasch, Maltose langsam, Lactose, Mannit, Saccharose gar nicht angegriffen, Dulcitol nur im fl. Nährboden; Milch wird nicht koaguliert; Neutralrot wird reduziert; Indol wird gebildet; Gelatine wird nicht verflüssigt. Er ist bei subcutaner Injektion für Meersehweinchchen, Kaninchen, Mäuse unschädlich, bei intravenöser tötet er Kaninchen in 24—36 Stdn. Der Bacillus enthält ein sehr starkes Endotoxin. (C. r. soc. de biologie 84. 77—79. 15/1.*) ARON.

4. Tierphysiologie.

P. Audigé, *Einfluß der Temperatur auf das Wachstum der Fische*. Mehrjährige Beobachtungen bei Salmoniden und Cypriden ergaben, daß das Wachstum der Fische von der W.-Temp. abhängig ist und dementsprechend ein rhythmisches Verh. zeigt mit einem Optimum im Herbst und Frühjahr. Geht die Temp. des W. unter ein Minimum oder über ein Maximum, so hört das Wachstum auf. Eine Verlangsamung des Wachstums tritt bei Reifung der Geschlechtsorgane auf. (C. r. soc. de biologie 84. 67—69. 15/1.*) ARON.

E. V. Mc Collum und N. Simmonds, *Eine biologische Untersuchung von pellagraerzeugenden Kostsätzen*. I. *Die Nähreigenschaften von Mischungen aus Maissamen und Bohnen*. (Vgl. MC COLLUM, SIMMONDS u. PITZ, Journ. Biol. Chem. 30. 13; C. 1918. I. 282). Wie jede dieser Samenarten für sich, enthalten auch ihre

Gemische zu wenig fettl. Faktor A, um bei wachsenden Tieren optimales Wohlbefinden zu gewähren. Dagegen liefern sie einen großen Überschuß des wasserl. Faktors B. Am geeignetsten ist eine Mischung von 80% Mais und 20% Bohnen. An Mineralstoffen fehlen hauptsächlich Na und Ca. Es wird wiederholt mit Nachdruck auf die Ergänzung der menschlichen Nahrung durch Milch und grüne Blätter hingewiesen. (Journ. Biol. Chem. 32. 29–61. Okt. [10/8.] 1917. Madison, Univ. of Wisconsin.) SPIEGEL.

E. V. Mc Collum und N. Simmonds, *Eine biologische Untersuchung von pellagraerzeugenden Kostsätzen. II. Der Mindestbedarf an den beiden unbekanntem Ernährungsfaktoren für die Erhaltung im Vergleich mit dem für das Wachstum.* (I. vgl. Journ. Biol. Chem. 32. 29; vorst. Ref.) Die Verss. wurden angestellt mit einer Kost aus 18% Casein, 76,3% Dextrin, 3,7% Salzmischung u. 2% Agar, der a) ein Überschuß von fettl. Faktor A (Butterfett), b) ein solcher von wasserl. Faktor B (Weizerkeime), c) wechselnde, stets aber unteroptimale Mengen beider zugesetzt wurden. Weder A, noch B genügte für sich, um Gewichtsabfall zu verhüten. Bei Darreichung beider eben über den Erhaltungsbedarf hinaus ist das Wachstum innerhalb gewisser Grenzen proportional dem Gehalt an A und B, aber mit individuellen Verschiedenheiten selbst bei dem sorgfältig ausgewählten Tierstamm der Vff. Bei sonst besonders guter Kost kann mit weniger A oder B ausgekommen werden als bei eben zureichender. Individuelles Auswahlvermögen für einen oder den anderen Ergänzungsstoff oder für beide ließ sich nicht feststellen. (Journ. Biol. Chem. 32. 181–93. 1 Tafel. Nov. [14/9.] 1917. Madison, Univ. of Wisconsin.) SPIEGEL.

E. V. Mc Collum und N. Simmonds, *Eine biologische Untersuchung von pellagraerzeugenden Kostsätzen. III. Die Werte einiger Sameneiweißstoffe für die Erhaltung.* (II. vgl. Journ. Biol. Chem. 32. 181; vorst. Ref.) Die Eiweißstoffe von Mais, Weizen u. Hafer unterscheiden sich nur wenig in ihrem biologischen Werte, diejenigen von Flachssamen sind für sich von geringerem Werte, werden aber durch diejenigen des Maises besonders gut ergänzt. Bzgl. des Reiseiweißes kommen Vff. zu wesentlich anderen Ergebnissen als THOMAS (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. 1909. 219; C. 1909. II. 1359). Hirseprotein ist allen anderen untersuchten außer dem des Hafers überlegen. Erbsen- u. Bohneneiweiß sind für sich gleichwertig, dieses wird aber durch Hafereiweiß im Wert erhöht, jenes nicht. Baumwollsameneiweiß ist von ziemlich gutem Werte. Der N der Alfalfablätter zeigt als einzige Eiweißquelle keine Überlegenheit gegenüber Sameneiweiß. Alle Angaben beziehen sich nur auf Ernährungsverss., bei denen alle anderen Faktoren der Nahrung außer Eiweiß in genügender Menge vorhanden sind. Hirse enthält auch genug von den Faktoren A u. B, um allein mit reinem Casein u. einer geeigneten Salzmischung gutes Wachstum herbeizuführen und Erhaltung des Körpergewichts für lange Zeit zu ermöglichen. (Spätere Mitteilungen vgl. Journ. Biol. Chem. 33. 303. 411. 38. 313; C. 1919. I. 41. 1920. III. 601.) (Journ. Biol. Chem. 32. 347–68. Dez. [17/10.] 1917. Madison, Univ. of Wisconsin.) SPIEGEL.

Thomas B. Osborne und Lafayette B. Mendel, unter Mitwirkung von Edna L. Ferry und Alfred J. Wakeman, *Nährfaktoren in tierischen Geueben. I.* Nach einer zusammenfassenden Darst. der damaligen Kenntnis über V. von wasserl. und fettl. Vitamin wird über die ersten Verss. zur Unters. der zur Nahrung gebräuchlichen tierischen Gewebe in dieser Richtung berichtet. Das Ergebnis ist im wesentlichen schon im Referat über eine spätere Veröffentlichung (Journ. Biol. Chem. 34. 17; C. 1919. I. 108) wiedergegeben. Nachzutragen ist, daß sowohl Fleischextrakt als auch der bei der Extraktion verbleibende Rückstand des Rindermuskels als Eiweißquellen für die Ernährung neben genügenden Mengen der anderen Nähr-

stoffe durchaus vollwertig sind. (Journ. Biol. Chem. **32**. 309—23. Dez. [30/10.] 1917. New Haven, Connecticut Agric. Exp. Station; YALE Univ.) SPIEGEL.

Thomas B. Osborne und Lafayette B. Mendel, unter Mitwirkung von Edna L. Ferry und Alfred J. Wakeman, *Die Benutzung der Sojabohne zur Ernährung*. Rohes Sojabohnenmehl genügte als einzige Eiweißquelle neben den sonst von Vff. gebrauchten Nährstoffen nicht, um in der Mehrzahl der Verss. n. Wachstum junger Ratten zu ermöglichen, auch nicht nach Ausziehen mit Ä. oder Einw. trockner Hitze (110° 4 Stdn.), wohl aber nach Erhitzen mit W. Sojakuchenmehl verhielt sich wie das mit W. erhitze. Die Ursache dieser Unterschiede wird in einer Geschmacksveränderung gesehen, die zu reichlicherer Aufnahme veranlaßt. Auch wird der N des gekochten Mehles etwas besser ausgenutzt, als der des rohen. Das Mehl enthält auch angemessene Mengen von wasserl. und fettl. Vitaminen, dagegen nicht die richtige Zus. der Salze, bei denen Ca u. Cl verhältnismäßig schwach vertreten sind. (Journ. Biol. Chem. **32**. 369—87. Dez. [12/10.] 1917. New Haven, Connecticut Agric. Exp. Station; YALE Univ.) SPIEGEL.

Emil Abderhalden und Ludwig Schmidt, *Weitere Beiträge zur Kenntnis von organischen Nahrungsstoffen mit spezifischer Wirkung*. III. Mitt. (II. Mitt. vgl. ABDERHALDEN, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **182**. 133; C. 1920. III. 561.) Die Gewebsatmung, am O₂-Verbrauch gemessen, ist bei Muskeln von Tauben, die an alimentärer Dystrophie bei ausschließlicher Ernährung mit geschliffenem Reis erkrankt sind, aber auch von Tauben, die sonst stark abgemagert sind, erheblich geringer als bei gesunden Tieren. Durch Zusatz von Hefekochsft, Kochsft aus n. Taubenmuskeln und von alkoh. Extrakt aus hydrolysiertes Hefe wurde der O₂-Verbrauch der Muskulatur dieser Tiere erheblich gesteigert, während derjenige n. Tauben nur unwesentlich beeinflusst wird. Die Muskeln von Tauben, die bei der Reiskost noch nicht abgemagert sind, haben einen n. O₂-Verbrauch, auch dann, wenn schon schwere Krämpfe aufgetreten sind, umgekehrt war die Herabsetzung der Gewebsatmung der Muskulatur sehr groß bei einem Tier, das zwar sehr stark abgemagert war und Untertemp. aufwies, aber noch keine Krämpfe gehabt hatte. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **185**. 141—46. 27/11. [10/8.] 1920. Halle, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Wilhelm Schulz, *Der Verlauf der Kreatininausscheidung im Harn des Menschen mit besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Muskelarbeit*. Die Gesamttagesausscheidung des Kreatinins schwankt bei kreatinfreier Kost nur innerhalb mäßiger Grenzen und ist von der Harnmenge vollständig unabhängig. Mit zunehmendem Hunger sinkt das Niveau der Ausscheidungskurve. Im Verlauf des Tages werden drei Maxima der Ausscheidung vormittags, nachmittags und abends beobachtet. Auf diese Maxima ist weder die Nahrungsaufnahme, noch das Aufstehen von Einfluß. Sie bleiben auch im Hungerzustand bestehen, doch sind dann die Nachmittags-erhebungen nicht so regelmäßig wie an Tagen mit n. Ernährung. — *Kreatin* findet sich n. nicht im Harn, sondern nur im Hungerzustand; mit Wiederaufnahme der Ernährung schwindet es sogleich. Muskelätigkeit jeder Art zeigt nicht nur im Hunger, sondern auch bei n. Ernährung eine deutliche Steigerung der Kreatininausfuhr in derselben Periode, wobei aber die Tagesausfuhr nicht erhöht zu sein braucht. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **186**. 126—71. 25/1. 1921. [4/10. 1920.] Münster, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

W. A. Withers und Frank E. Carruth, *Eisen als Gegengift gegen Schädigung durch Baumwollsamemehl*. (Vgl. CARRUTH, Journ. Biol. Chem. **32**. 87; C. 1921. II. 705.) Die von WITHERS u. seinen Mitarbeitern (Journ. Biol. Chem. **15**. 161; C. 1913 II. 799) bei Kaninchen gefundene Gegenwrkg. der Fe Salze konnte in erheblichem Umfange auch bei Schweinen bestätigt werden. Es wird angenommen, daß diese Wrkg. auf B. eines unl. Fe-Salzes des *Gossypols* oder eines seiner Derivv. beruht, zugleich

mit der katalytischen Beschleunigung der Oxydation des Giftes, vielleicht auch einer toxischen Wrkg. des Fe auf das Blutssystem. Daß eine Rk. des Fe stattfindet, darauf weist die braunschwarze Färbung des Baumwollsamensmehls u. von Gossypollsg. durch Fe-Salze hin. (Vgl. CARRUTH, Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 647; C. 1918. II. 373.) (Journ. Biol. Chem. 32. 245—57. Nov. [5/9] 1917.) SP.

R. Doerr, *Kolloidchemische Wirkungen der Salze seltener Erden und ihre Beziehungen zu den Fällungsreaktionen der Antikörper*. Salze von Thorium, Cer, Praseodym und Lanthan agglutinieren in sehr niedriger Konz. (1 : 5000—10000) Suspensionen von roten Blutkörperchen, Bakterien, Schimmelpilzsporen u. geben mit Eiweißsolen Präzipitation, auch wenn das Salz nicht kolloid, sondern wie ein typisches Krystalloid gel. ist, u. wenn es in der Lag. nicht hydrolytisch dissoziiert wird. Vierwertige Kationen (Thorium) wirken stärker als dreiwertige (La, Ce, Pr), doch spielen neben der Wertigkeit noch andere unbekannte Eigenschaften des Kations eine Rolle. — Die untersuchten Salze sind für pflanzliches u. tierisches Protoplasma (Spirochaeten, Trypanosomen, Bakterien) toxisch, Thor ist giftiger als Cer. Der Mechanismus der Vergiftung kann nicht auf einer einfachen Eiweißflockung beruhen. Sporen von Bakterien u. Schimmelpilzen werden wegen der Impermeabilität ihrer Membranen nicht angegriffen. —

Die Eiweißflockung durch Salze seltener Erden wird durch den relativen Überschuß einer Reaktionskomponente gehemmt. Bei einem für die Flockung optimalen gegenseitigen Verhältnis von Eiweiß u. Salz existiert eine Konzentrationsschwelle, unterhalb welcher die Flockung ausbleibt. Diese Schwelle liegt für die Thor-kationen wesentlich niedriger als für Ce-, Pr- oder gar La-Ionen. Die Flockung beruht auf der Entstehung lockerer Verb. von Eiweiß u. Salz (Thor- u. Ceralbuminaten), ähnlich wie bei den Eiweißflockungen durch Schwermetalle. Diese Verb. sind kolloidchemisch inaktiv u. leicht reversibel; sie lösen sich rasch im Überschuß einer Reaktionskomponente. — Interferometrische Unters. solcher Flockungen ergeben, daß die ausflockende Substanzmenge nicht nur von der relativen Konz., sondern auch vom Kation des Salzes abhängt, bei Thorflockungen z. B. dreimal so groß ist als selbst bei 20-fach größeren Gewichtsmengen CeCl_2 . Die spezifische Immunpräzipitation zeigt bei interferometrischer Unters. viele Ähnlichkeiten mit den Eiweißflockungen durch Thor- u. Ceralsalze. (Kolloid-Ztschr. 27. 277—92. Dez. [20/8.] 1920. Basel, Hyg. Univ.-Inst.)

ARON.

Hans Stübel, *Die Wirkung des Adrenalins auf das in der Leber gespeicherte Eiweiß*. Nach subcutaner Einspritzung von Adrenalin (0,003 mg pro g Körpergewicht) bei Ratten verschwindet in der Leber, gleichgültig ob die Tiere mit Fleisch oder mit Semmel gefüttert waren, das mkr. nachweisbare, in Form von „Eiweißschollen“ gespeicherte Eiweiß. Auch sonst zeigt die Leber nach Adrenalin-einspritzungen in wenigen Stdn. die gleichen Veränderungen, wie sie im Hungerzustande eintreten. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 185. 74—85. 27/11. [9/8.] 1920. Jena, Physiol. Univ.-Inst.)

ARON.

W. R. Hess und **R. Gundlach**, *Der Einfluß des Adrenalins auf die Sekretion des Magensaftes*. Sowohl bei intravenöser wie bei intramuskulärer Einverleibung wirkt Adrenalin beim Hunde hemmend auf die Magensaftsekretion: Die Gesamtmenge u. die durchschnittliche Konz. nimmt ab. Die Dauer der Wrkg. beträgt von 15 Minuten (intravenös) bis zu $3\frac{1}{2}$ Stdn. (intramuskulär). (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 185. 122—36. 27/11. [10/7.] 1920. Zürich, Physiol. Univ.-Inst.)

ARON.

C. Amsler, *Über inverse Adrenalinwirkung*. Nicotin u. Ergotamin lähmen in großen Dosen die Endapp. des Herzsympathicus. Nach Vorbehandlung des Froschherzventrikels mit Nicotin u. Ergotamin wirkt Adrenalin „invers“, d. h. der Ventrikel geht in diastolischen Stillstand über oder nähert sich der diastolischen Einstellung mehr oder weniger. Diese Umkehr der Wrkg. des Adrenalins läßt sich

durch Atropin aufheben u. beruht somit auf einer Erregung der vagalen Nervenendigungen durch Adrenalin. Diese ist die Folge ihrer gesteigerten Erregbarkeit nach Lähmung der sympathischen Antagonisten durch Nicotin u. Ergotamin. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 185. 86—92. 27/11. [14/8.] 1920. Wien, Pharmakol. Univ.-Inst.) ARON.

G. Joachimoglu, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung des d-, l- und i-Camphers*. IV. Mittl. *Die Wirkung auf die glatte Muskulatur des Blutegels*. (III. Mittl. vgl. Arch. f. Pathol. u. Pharmak. 80. 282; C. 1917. 1. 792.) Wss. Lsg. von Campher 1:1000 bis 1:5000, bewirken eine starke Tonussteigerung und rhythmische Kontraktionen der glatten Muskulatur des Blutegels. Die Wrkg. ist ähnlich wie bei Santonin. d-, l- und i-Campher wirken qualitativ und quantitativ gleich. Die Wrkg. wird durch Ba-Salze verstärkt. Der Campher wirkt wahrscheinlich auf die Muskulatur und nicht durch Beeinflussung von Nervenendorganen. Thymol wirkt auf den Blutegel ähnlich. Vf. empfiehlt Campher in Form von Klystieren als Wurmmittel. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 88. 364—70. 21/12. 1920 Berlin, Pharmakol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und Wilhelm Brammertz†, *Studien über die von einzelnen Organen hervorgebrachten Substanzen mit spezifischer Wirkung*. V. Mitteilung. (IV. vgl. ABDERHALDEN u. GELLHORN, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 185. 324; C. 1921. I. 420.) Der O₂-Verbrauch von Kaulquappen wurde durch Optone aus *Corpus luteum* gesteigert, durch solche aus *Thymus* und *Ovarien* ohne *Corpus luteum* nicht, während bei Hodenopton u. Hypophysenopton das Ergebnis zweifelhaft war. Wurden aus dem wirksamen Opton des *Corpus luteum* enthaltenden Ovariums nacheinander Auszüge mit Aceton, A. und W. hergestellt, so zeigte nur der letzte sich wirksam. Verss. über Atemtätigkeit von durch Fütterung mit bestimmten Optonen (hauptsächlich Schilddrüse u. Thymus) veränderten Kaulquappen haben noch nicht zu eindeutigen Ergebnissen geführt. Verschiedene aus Hefe hergestellte Präparate steigerten sämtlich den O₂-Verbrauch, am stärksten ein Prod., das bei Versetzen eines alkoh., aus hydrolysiertes Hefe gewonnenen Extraktes mit Aceton in Lsg. geblieben war. — An Eiern von *Rana esculenta* bewirkte alkoh. Hefextrakt zunächst starke Beschleunigung, dann Hemmung der Entw., während Optone aus *Hoden* und *Corpus luteum* sehr günstig wirkten. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 186. 265—71. 4/2. 1921. [31/10. 1920.]) SPIEGEL.

Arthur Weil, *Geschlechtsspezifische Wirkungen von Keimdrüsenextrakten*. Bei Meerschweinchen wurde der Gasstoffwechsel mit einem auf dem HALDANESCHEN Prinzip beruhenden App. verfolgt, indem die CO₂-Ausscheidung in kurzen (20 Minuten) Perioden bestimmt wurde, die fortlaufend aneinander gereiht für jedes Tier typische Tageskurven ergeben. Subcutane Injektionen von Rinderhodensextrakten rufen bei noch nicht geschlechtsreifen Männchen, Kastraten u. trächtigen Weibchen einen plötzlichen Abfall u. einen steilen Wiederanstieg der CO₂-Kurve über die Norm innerhalb 2 Stdn. nach der Injektion hervor; bei erwachsenen Männchen u. Weibchen sind sie ohne Wrkg. Extrakte aus Ovarien sind bei erwachsenen Männchen wirkungslos, erzeugen bei den übrigen Versuchstieren nur leichte Senkungen der CO₂-Kurve mit allmählichem Wiederanstieg zur Norm, wie sie aber auch mit großen Dosen anderer Organextrakte, allerdings ohne Unterschied der Geschlechter, erzielt werden können. — Bei Anwendung frischer, höchstens 14 Tage alter Extrakte, werden außerdem nervöse Erscheinungen (Unruhe, Zuckungen, Steigerungen der Temp.) beobachtet, die ebenso geschlechtsspezifisch sind wie die Änderungen des Gasstoffwechsels. Über 14 Tage alte Extrakte, welche die nervösen Störungen nicht mehr hervorrufen, behalten ihren Einfluß auf die CO₂-Ausscheidung. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 185. 33—41. 27/11. [4/8.] 1920. Halle, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

W. B. Hess und B. Gundlach, *Der Einfluß von Hypophysenextrakt auf die Magensaftsekretion.* (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 185. 122; C. 1921. I. 689.) Pituglandol in Mengen von 0,5 ccm, entsprechend 0,1 g frischer Drüse (Infundibularteil), intravenös oder intramuskulär injiziert, hatte keinen prägnanten, höchstens einen ganz leicht depressorischen Einfluß auf die Magensaftsekretion des Hundes. Diese Tatsache macht es sehr unwahrscheinlich, daß im Pituglandol Histamin enthalten ist, weil dieses in kleinsten Mengen zu profuser Sekretion führt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 185. 137—40. 27/11. [10/7.] 1920. Zürich, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Engenio Terrile, *Die Ovarientheorie der Chlorose mit Hinblick auf die Verwendung von Ovarasi Serono.* Empfehlung des Eierstockpräparates Ovarasi (Fabrikant Istituto nazionale medico-farmacologico.) (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 19. 201—6. Sept.—Okt. 1920. Genua. Bürgerspital.) GUGGENHEIM.

Der Kampf gegen die Geschlechtskrankheiten. *Notiz über Sulfarsenol.* Schrifttum über Sulfarsenol. (Journ. Pharm. de Belgique 2. 771. 12/9. 1920.) BA.

Walter Jacoby, *Pharmakologische Wirkungen am peripheren Gefäßapparat und ihre Beeinflussung auf Grund einer spezifischen Veränderung der Permeabilität der Zellmembranen durch Hydroxylionen.* (Vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 86. 49; C. 20. III. 261.) Die Ursache für die hochgradige Steigerung der Adrenalinwrkg. bei lokaler Applikation auf die Froschschwimmhaut durch vorangegebenes Veronalnatrium ist in der durch letzteres hervorgerufenen besseren Resorptionsbedingung zu suchen. Dieselbe kommt auch in einer gesteigerten Strychninresorption zum Ausdruck. Die gebesserte Resorption ist die Folge einer durch das Veronalnatrium hervorgerufenen Permeabilitätssteigerung der Epidermis, da sie sich auch unter Ausschluß einer Zirkulationssteigerung durch Unterbinden und durch die die Zirkulation nicht mehr steigernden verd. Legg. erzeugen läßt. Die Wrkg. ist hauptsächlich auf die durch Dissoziation des Veronalnatriums frei werdenden Hydroxylionen zurückzuführen und wird auch durch Na_2CO_3 und NaOH aufgelöst, doch kommt auch der Veronalnatriumkomponente eine Wrkg. zu. Die Wrkg. der Hydroxylionen ist reversibel und keine Ätzwrkg. Sie besteht wahrscheinlich in einer durch die OH-Ionen bewirkten Dekondensation der Kolloide des Zellprotoplasmas und der Lipoidmembranen, welche die Quellungsfähigkeit der Eiweißkolloide und die Durchlässigkeit derselben wie der Lipoide für W. steigert. Das Veronalnatrium steigert den Effekt der Hydroxylionen infolge seiner Lipoidlg., ebenso das Saponin. Da die CO_2 an Eiweiß gebundenes indiffusibles Alkali in diffusibles überführen kann, und dieses nach Dissoziation unter Hydrolyse zum Auftreten freier Hydroxylionen führt, welche Permeabilitätssteigerung der Membranen der Gefäße wie der Zellen zu bedingen vermögen, so ließe sich hierauf vielleicht die gefäßerweiternde Wrkg. der CO_2 und die bei ihrer pathologischen Ansammlung auftretende Quellung der Gewebe erklären. Auch könnte ihr auf dieser Wirkungsgrundlage ein regulatorischer Einfluß auf die n. Lebensvorgänge zukommen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 88. 333—63. 21/12. 1920. Tübingen, Pharmak. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Camillo Trombetta, *Klinische Beobachtungen über therapeutische Wirkungen von Cardiolo und Hypotenin Serono.* Cardiolo ist ein Fluidextrakt aus Strophantus, Nux vomica, Scilla und Lobelia, Hypotenin eine Combination aus NaJ , NaNO_3 , NaNO_2 , NaHCO_3 und Lobelin. Vf. empfiehlt die gleichzeitige Anwendung beider Präparate (Herst. Istituto nazionale medico-farmacologico) bei Herzinsuffizienz, speziell bei Arteriosklerose. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 19. 183—93. Sept.—Okt. 1920.) GUGGENHEIM.

C. Fabrig, *Über die Vergiftung durch Pilze aus der Gattung Inocybe (Rißpilze und Faserköpfe.)* Aus den genannten Pilzen konnte nach dem Verf. von HARMSEN (Arch. f. exp. Pathol. 50. 361; C. 1904. I. 384.) eine Lsg. gewonnen werden, die

eine deutliche *Muscarinwrkg.* besaß. Nach Auswertungsvers. an Katzen beträgt der Muscaringehalt mindestens 0,36 g in 100 g frischen Pilzen. Gegenüber der Muscarinwrkg. erwiesen sich in Tierverss. außer Atropin auch NaCl-Infusionen therapeutisch wirksam. Neben Muscarin scheinen in dem Pilze keine Giftstoffe mehr vorhanden zu sein. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 88. 227—46. 21/12. 1920. München, Städt. Krankenhaus.) GUGGENHEIM.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Otto Meyerhof, *Die Energieumwandlungen im Muskel III. Kohlenhydrat- und Milchsäureumsatz im Froschmuskel.* (II. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 182. 233; C. 1920. III. 562.) Aus dem Vergleich von Milchsäureumsatz, Kohlenhydratumsatz und O₂-Verbrauch im Muskel ergibt sich, daß unter allen geprüften Bedingungen eine völlige Äquivalenz zwischen Kohlenhydrat- und Milchsäureumsatz besteht, und daß die Änderungen beider Substanzen zeitlich koinzidieren, also nirgends Anhäufung oder Aufzehrung eines Nichtkohlenhydrates stattfindet, und daß die Änderung der Milchsäuremenge ganz wesentlich einer Änderung des Glykogengehaltes entspricht. Glykogen muß deshalb nicht direkt in Milchsäure übergehen, vielmehr werden wahrscheinlich noch intermediär Prodd., wie z. B. *Hexosephosphorsäureester*, gebildet. Diese „Milchsäurevorstufen“ sind aber nicht Reservoirs der zu bildenden oder wieder verschwindenden Milchsäure. — Im einzelnen wurden geprüft: Kohlenhydratschwund und Milchsäurebildung bei elektrischer Reizung der Muskeln, bei der Ruhranaerobiose u. beim Zerkleinern der Muskeln; Kohlenhydratschwund und O₂-Verbrauch in der Ruhe; Kohlenhydrat-, Milchsäure- u. O₂-Umsatz während der Restitution; schließlich die Beeinflussung der Milchsäurebildung in der zerkleinerten Muskulatur. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 185. 11—32. 27/11. [4/8.] 1920. Kiel, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Chester C. Fowler, *Untersuchungen über den Magenrückstand. II. Gesamtphosphor.* Der gesamte P-Gehalt im Magenrückstand scheint in keiner Beziehung zur Gesamtsäure, freien Säure, zum Pepsin oder zum Volumen zu stehen. Er wurde zwischen 6,48 u. 30,03 mg P₂O₅ für 100 cem gefunden, in 58% der Proben zwischen 12 und 18 mg. Bei wiederholt untersuchten Einzelpersonen zeigte sich eine Tendenz zu konstanten Werten. (Vgl. auch III. Mitt.: CESSNA u. FOWLER, Journ. Biol. Chem. 39. 25; C. 1920. III. 676.) (Journ. Biol. Chem. 32. 389—93. Dez. [22/10.] 1917. Ames, Iowa State College.) SPIEGEL.

M. Parat, *Über die sekretorische Tätigkeit des Darmes beim menschlichen Embryo. Beitrag zur Histophysiologie der Verdauungsorgane des Embryos.* Bei Embryonen zwischen 3 und 8 Monaten finden sich wesentliche Unterschiede in der Beschaffenheit der Darmschleimbaut gegenüber der des Erwachsenen. Das Zottenepithel zeigt nicht wie beim Erwachsenen Plattenzellen, sondern zellähnliche Gebilde, mit massenhaften eosinophilen Granulationen gespickt. Die Zotten scheinen in eine gleichfalls eosinophile M. zu tauchen, die dem Meconium ähnelt. Welchen Zweck diese enorme Sekretion der Epithelzellen hat, ist unbekannt. Vom 8. Monat ab gleicht das Darmepithel dem des Erwachsenen. (C. r. soc. de biologie 84. 71—73. 15/1.* Paris, Histol. Lab.) ARON.

R. Turro, *Extraktion der in den Zellen enthaltenen Fermente.* Die Leukolysine aus den Leukocyten der Pleura- oder Peritonealergüsse sind viel wirksamer als die Extrakte aus den Eiterkörperchen. Beide Extrakte, die mit Chlf. hergestellt sind, verlieren sehr schnell ihre Wirksamkeit, auch bei Schutz vor Licht und Wärme. Vergleicht man die Wirksamkeit der Chloroformextrakte mit den sonst angewandten Extrakten, so scheint es sicher, daß Chlf. auf die Zellfette eine ähnliche Wrkg. ausübt, wie auf die Fette des Serums. (C. r. soc. de biologie 84. 60—61. 15/1.* Barcelona, Städt. Lab.) ARON.

B. B. G. Russel und W. H. Woglom, *Der Gaswechsel überlebender normaler und neoplastischer Organe der Maus*. Aus ihren Unterss. mittels der BARCROFT-KROGH'schen Methode schließen Vf., daß der respiratorische Quotient von Mäusetumoren im allgemeinen mit der Wachstumsgeschwindigkeit steigt. Doch zeigte ein sehr glykogenreiches Carcinom trotz langsamen Wachstums den höchsten Quotienten. (Brit. Journ. of exp. Pathol. 1. 244—56. 1920. London, Imp. Cancer Res. Fund; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 500—1. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

Joh. Feigl, *Neue Beiträge zur Kenntnis der anorganischen Stoffe des Blutes. I. Kationen und Hyperphosphatämie bei Morbus Brightii*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 112. 27; C. 1921. I. 383.) Unter Anwendung neuer, kritisch geprüfter Untersuchungsmethoden fand Vf. bei typisch dem BRIGHT'schen Gebiete angehörigen, weit oberhalb der Norm und sonstiger pathologischer Möglichkeiten liegenden Werten des „säurelöslichen“ P keine irgendwie entsprechende Steigerung von K, Na, Ca oder Mg, wohl aber eine erhebliche von NH_3 . Sonstige Faktoren der Acidose konnten durch Harn- und Blutanalyse nicht festgestellt werden. Die Struktur des säurel. P zeigte die früher angegebenen Züge (meist $> 80\%$, mehrfach $> 90\%$ anorganischer P). Das weist auf eine Selektion der Niere unter den Salzen hin, die bis zur Hydrolyse der Nahrungsphosphate geht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 111. 280—86. 1/12. [14/10.] 1920. Hamburg-Barmbeck, Allg. Krankenhaus.) SPIEGEL.

P. Carnot, P. Gérard und F. Rathery, *Über den Reststickstoff im Blut bei den Nephritikern*. (Vgl. GRUAT u. RATHERY, C. r. soc. de biologie 83. 766; C. 1920. III. 264) Nach CHABANIER u. DE CASTRO GALHARDO ist der hohe Rest-N-Gehalt im Blute von Nephritikern Ursache für den tödlichen Ausgang der Krankheit; nach LAUDAT finden sich bei Nephritikern im Coma häufig niedrige Rest-N-Werte. Vf. fanden bei schweren Fällen meist den N-Gehalt erhöht, so daß man im allgemeinen die Erhöhung des N als ein prognostisch ungünstiges Zeichen ansehen kann, das aber durch eine Reihe abweichender Fälle und leichte Fälle mit starker Erhöhung unsicher wird. (C. r. soc. de biologie 84. 83—87. 15/1.)* ARON.

Rudolf Botzian, *Beiträge zum Bilirubingehalt des menschlichen Serums bei Gesunden und Kranken*. Der Bilirubinspiegel im n. Menschen Serum unterliegt großen individuellen Schwankungen, auch über 0,15 : 200 000 (1,5 Bilirubineinheiten). Bei Stauungsikterus schwankt er ebenfalls innerhalb weiter Grenzen bis zu Werten, die denen von unverd. Lebergalle entsprechen. Erst von der Konz. 1 : 50 000 an tritt manifester Ikterus auf; die Gewebe müssen erst einige Zeit vom Farbstoff umspült werden, ehe sie ihn aufnehmen, geben dann aber die Farbe schwer wieder ab. — Der Bilirubinspiegel beim hämolytischen Ikterus ist groben kurzweiligen Schwankungen unterworfen. Das „hämolytische Bilirubin“ gibt keine oder nur eine stark verzögerte direkte Diazork. Splenektomie bei hämolytischem Ikterus hatte in einem Falle ein vorübergehendes Absinken des Bilirubinspiegels bis zur Norm zur Folge. Einige Monate nach der Operation waren die Gallenfarbstoffmengen im Serum aber wieder angestiegen, wobei gleichzeitig eine Umwandlung des „hämolytischen Bilirubins“ in „Stauungsbilirubin“ eintrat, woher das Serum sowohl die direkte wie die indirekte Diazork. gab. — Es wird weiter die diagnostische Bedeutung des Bilirubinspiegels bei verschiedenen Krankheiten erörtert. (Mitt. a. d. Grenzgeb. d. Med. u. Chirurg. 32. 549—66. 1920. Breslau, Med. Univ.-Klin.; ausf. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 5. 506—7. Ref. v. KRÜGER.) SPIEGEL.

Wilhelm Starlinger, *Über Agglutination und Senkungsgeschwindigkeit der Erythrocyten*. Vf. bestätigt durch eigene systematische Unterss. die Ansicht, daß als Ursache erhöhter Sedimentierungsgeschwindigkeit von Erythrocyten Agglu-

tionation derselben anzunehmen sei, in dem Sinne, daß sie sich bei schneller Senkung verklumpt, bei langsamer in freier Suspension zeigten, und zwar so, daß die Senkungsgeschwindigkeit als Maß des Umfanges der Agglutination verwendet werden konnte. Mit großer Senkungsgeschwindigkeit ging ferner stets hoher, mit geringer niedriger Fibrinogengehalt einher; dessen künstliche Erhöhung verkürzte, seine Verminderung verlängerte die Senkungszeit. Zusatz von Stoffen, die hydrolytisch Eiweiß spalten (Na-Citrat , NaCl , CaCl_2), hemmte die Senkung im Maßstabe ihrer hydrolytischen Wirksamkeit. Im Anschluß an die HERZFELD-KLINGERSche Theorie bzgl. der Suspensionsstabilität der roten Blutkörperchen scheint danach die Annahme statthaft, daß hoher Gehalt an niedrigst dispersen Eiweißkörpern durch Beraubung ihrer Oberflächen an Polypeptiden verminderte Suspensionsstabilität und erhöhte Agglutination bewirkt, Vermehrung der Polypeptide an den Oberflächen gegenteilig wirkt. (Biochem. Ztschr. 114. 129—44. 12/2. 1921. [24/11. 1920.] Wien, II. medicin. Univ.-Klin.) SPIEGEL.

Rich. Ege, *Wie ist die Verteilung der Glucose zwischen den roten Blutkörperchen und der äußeren Flüssigkeit zu erklären? Zur Physiologie des Blutzuckers.* V. (IV. vgl. Biochem. Ztschr. 111. 189; C. 1921. I. 309.) Nachdem durch besonders zu veröffentliche Unters. gefunden wurde, daß die Volumänderungen der Blutkörperchen quantitativ durch die osmotischen Kräfte bedingt sind, werden auch osmotische Verss. zur Unters. über die Durchgängigkeit für Glucose herangezogen. Sie bestätigen das Ergebnis der chemischen Unters., daß die roten Blutkörperchen von Ziege, Rind, Kaninchen u. Hund dafür undurchgängig, diejenigen des Menschen aber durchgängig sind, ergaben aber für die Permeabilitätsgeschwindigkeit im letzten Falle sehr geringe Werte. Es wird angenommen, daß die Glucose beim Eindringen in das Blutkörperchenhäutchen an dieses gebunden oder adsorbiert wird. (Biochem. Ztschr. 114. 88—110. 4/2. 1921. [26/11. 1920.] Kopenhagen, Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

W. Falta und M. Richter-Quittner, *Über die chemische Zusammensetzung der Blutkörperchen.* Die früheren Angaben (Biochem. Ztschr. 100. 148; C. 1920. I. 307) werden auf Grund fortgesetzter Unterss. vollinhaltlich aufrechterhalten und konnten dahin erweitert werden, daß die Blutkörperchen auch kein Ca und keine Cholesterinester (vgl. RICHTER-QUITTNER, Wien. Arch. f. inn. Med. 1. 425; C. 1921. I. 340) enthalten. Eintritt von Rest-N, Cl u. Ca findet nur bei Schädigung außerhalb des Körpers statt; als solche Schädigungen herbeiführende Faktoren wurden erkannt Stehenlassen des Gesamtblutes, Defibrinieren durch Schlagen mit Glas- oder Holzstäben (nicht durch Schütteln mit Glasperlen), zu langes und kräftiges Zentrifugieren, Gefrierenlassen, Zusatz von Ca fällenden Salzen, besonders in zu hoher Konz. Undurchlässigkeit der Blutkörperchen für die genannten Substanzen und besonders für Zucker haben Vf. nicht behauptet, sie sind sogar auch für das strömende Blut der gegenteiligen Ansicht. (Biochem. Ztschr. 114. 145—51. 12/2. 1921. [27/11. 1920.] Wien, Kaiserin ELISABETH Spital.) SPIEGEL.

Josef Reitstötter, *Die Goldzahl elektrolytfreier Eiweißfraktionen von normalen und Immunsereen und deren sensibilisierende Wirkung auf Suspensionskolloide.* W. PAULI hatte seine elektrolytfreien Eiweißkörper durch achtwöchentliche Dialyse erhalten. Dabei können sie sich chemisch verändert haben. Das ist nicht der Fall bei den in wenigen Stdn. elektroosmotisch gereinigten Eiweißkörpern, mit welchen diese Verss. angestellt wurden. Es steigt die Goldzahl von den Albuminen über die Paraglobuline zu den Euglobulinen. Die Goldzahl ist keine charakteristische Größe für die Antikörper. — Alle Eiweiß- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sole werden leichter durch Elektrolyte koaguliert als reine $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sole. Albumin- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ Sole sind empfindlicher als Paraglobulin- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sole. Da Paraglobulinen antitoxischer Seren eine größere sensibilisierende Wrkg. gegenüber $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zukommt als denen normaler oder

antibakterieller, kann man beide Gruppen auf kolloidchemischem Wege unterscheiden. (Kolloid-Ztschr. 28. 20–24. Jan. 1921. [15/5. 1920.] Berlin. Elektro-Osmose A.-G.)

LIESEGANG.

Martin Jacoby, *Über die auxoureatische Funktion des Serums*. Die kürzlich veröffentlichte Unters. von RONA u. GYÖRGY (Biochem. Ztschr. 111. 115; C. 1921. I. 152) bestätigt im Gegensatze zu RONAs früherer Auffassung die Angaben des Vfs. und seiner Mitarbeiter (vgl. JACOBY und UMEDA, Biochem. Ztschr. 68. 23; C. 1915. I. 684; NEUMANN, Biochem. Ztschr. 69. 134; C. 1915. I. 1174), wonach in der Unterstützung der Ureasewrkg. durch Serum eine neue Serumwrkg. entdeckt wurde. Einige Punkte der zitierten Abhandlung werden erörtert. (Biochem. Ztschr. 114. 152–56. 12/2 1921. [27/11. 1920.] Berlin, Krankenh. Moabit.) SPIEGEL.

Waldemar Loewenthal, *Erklärung für die Ruhragglutination durch Schwangerenserum*. (Vgl. LOEWENTHAL u. BERKAU, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 83 314; C. 1919. III. 650.) Durch Verss. an Kaninchen wurde festgestellt, daß die Gravidität an sich nicht zur Ruhe gekommene B. von Agglutininen wieder in Gang bringt. Der frühere Vers., die Agglutination der Y-Bacillen mit dem bei Schwangeren erhöhten Cholesteringehalt des Serums in Verb. zu bringen, muß fallen. Zahlreiche Verss., in denen Cholesterin oder Lecithin dem Serum zugesetzt oder durch Extraktion entzogen wurden, zeigten, daß ein sicherer Einfluß der Lipide auf die Bakterienagglutination sich nicht erweisen läßt. — Verss. nach Art der Säureagglutination zeigen, daß in Ggw. von Eiweiß bei niedriger $[H^+]$, die derjenigen des Schwangerenserums entspricht, Ruhrbacillen tatsächlich agglutiniert werden, und daß diese „Alkaliagglutination“ und die spezifische Agglutination sich summieren können. Die Verminderung der $[H^+]$ des Schwangerenserums ist zu gering, um an sich zur Erklärung dienen zu können, zeigt aber, daß darin biophysikalische Veränderungen stattfinden, auf die auch Ruhrbacillen reagieren. Vf. stellt schließlich die Agglutination der Y Ruhrbacillen durch Schwangerenserum in Parallele mit der auf Verminderung der elektrischen Ladung beruhenden Agglutination der roten Blutkörperchen während der Schwangerschaft.

In der Abhandlung ist eine Modifikation des SOXHLET'schen App. beschrieben, die ihn zu einem *Universalextraktionsapparat* sowohl für feste Substanzen, als auch für Fl. mit fl. oder dampfförmigen Lösungsmitteln macht (vgl. Fig. 1). Der Ablaufheber *a* ist durch Glashahn *b* verschließbar, um das Ausweichen der Dämpfe durch das Ablaufrohr zu verhindern. Das Zuführungsrohr *c* des Ä.-Dampfes ist in Zweige *d* und *e* zu gabeln; an der Gabelungsstelle befindet sich ein Zweigegehahn *f*, der je nach seiner Drehung *d* oder *e* freigibt. Für die Extraktion von Fl. mit Ä.-Dämpfen ist in die Austrittsöffnung von *d* ein Rohr *g* eingeschlossen, das den Dampf an den Boden des Glasbechers *h* führt; in diesem steht der lange Trichter *i*, der den aus dem Kühler herabtropfenden Ä. auf seinen Boden leitet; für seine Höhe sind die DD. der zu extrahierenden Fl. und des Extraktionsmittels zu berücksichtigen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 30. 439–67. 30/12. [7/4.] 1920. Bern, Inst. f. Hyg. u. Bakteriolog.)

SPIEGEL.

P. Nolf, *Über die Natur des hämolysischen Komplements*. Aus Hundeplasma durch Halbsättigung mit NaCl dargestelltes, dreimal ungefälltes Fibrinogen, das bei Zusatz einiger Tropfen Thrombin sofort völlige Gerinnung zeigte, wurde zu Hammelblutkörperchen gegeben, welche einmal aus Oxalatblut, das andere Mal aus einer Mischung von Hammelblut u. isotonischer Rohrzuckerlsg. gewonnen wurden.



Fig. 1.

Dieses Fibrinogen wirkte nicht hämolytisch, dagegen die aus dem gleichen Plasma nach Verd. mit destilliertem W. durch CO₂ gewonnene Albuminlsg. deutlich. Das hämolytisch wirksame Prinzip der Albuminfraktion gehört also zu den 11. Eiweißkörpern des Plasmas, es läßt sich weder durch schwache Säuren in starker Verdünnung, noch durch $\frac{1}{2}$ oder sogar $\frac{2}{3}$ Sättigung mit NaCl fällen. Es unterscheidet sich vom Fibrinogen durch seine größere Löslichkeit und die Löslichkeit des Komplexes, den es in Verb. mit Thrombin bildet. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1920. 348—53. 3/7. 1920 *)
ARON.

F. M. Huntoon, P. Masucci und Edith Hannum, *Antikörperforschungen*. 3. Teil. *Ein vorläufiger Bericht über die chemische Natur bakterieller Antikörper*. (Vgl. HUNTOON, Proc. of the pathol. Soc. of Philadelphia 40. 75; C. 1921. II. 150.) Pneumokokkenantigen wurde nach verschiedenartiger Behandlung in sein spezifisches Serum gebracht, nach Adsorbierung der Antikörper abzentrifugiert, dann mit verschiedenen Mitteln zur Abspaltung der schützenden Antikörper behandelt, die erhaltenen Lsgg. auf Antikörpergehalt geprüft. Die Ergebnisse dieser Verss. ermöglichen für die Natur der Antikörper folgende Feststellungen: Nicht dialysierbar, durch Trypsin nicht angreifbar (kein Eiweiß oder durch das verd. Alkali racemisiert oder zur Peptidgruppe mit Carboxylaminobindung gehörig), nicht fällbar durch Lsgg. mit keinem oder geringem Elektrolytgehalt (kein Globulin), unl. in Ä., durch kurze Einw. von 30%ig. NaCl-Lsg. nicht gefällt oder verändert, durch gewisse verd. Alkalien oder Säuren nicht geschädigt, auch nicht durch Temp. bis 60°, während höhere sie fortschreitend zerstören oder in ihrer Natur verändern. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2654—61. Dezember. [23/9.] 1920. Glenolden [PA.], MULFORD
SPEIGEL. Labb.)

Wm. H. Welker und Frederick H. Falls, *Studien über Blutserum*. II. *Der Einfluß der Pankreasverdauung auf die proteolytische Wirksamkeit und den Nichtkolloidstickstoffgehalt*. (I. vgl. Journ. Biol. Chem. 25. 567; C. 1917. I. 134). Das Serum von Tieren auf der Höhe der Verdauung enthielt stets mehr Nichtkolloid-N als im Hungerzustande, doch sind die Unterschiede sehr gering. Nach Bebrütung von Serum mit Placentagewebe war in beiden Fällen dieser N nur selten sehr wenig höher als ohne jenes. Verss. mit inaktiviertem Serum und Placenta ergaben Resultate, die eine Fixierung von Nichtkolloid N des Serums mit den Serumkolloiden bei 60° möglich und daher dieses Kontrollverf. für die ABDERHALDENSche Rk. zweifelhaft erscheinen lassen. Eine Erhöhung des proteolytischen Vermögens des Serums auf der Höhe der Verdauung ließ sich nicht feststellen. (Journ. Biol. Chem. 32. 509—13. Dez. [26/9.] 1917. Chicago, Univ. of Illinois.)
SPEIGEL.

Frederick H. Falls und Wm. H. Welker, *Studien über Blutserum*. III. *Der Einfluß der Schwangerschaft auf die proteolytische Wirksamkeit*. (II. vgl. Journ. Biol. Chem. 32. 509; vorst. Ref.). Bestst. des gesamten N und Nichtkolloid-N im Serum nüchternen Hunde ergaben keinerlei konstante Erhöhung der proteolytischen Wirksamkeit (gegenüber Placenta) in der Schwangerschaft. Nur in einem Falle wurde überhaupt Wirksamkeit gefunden. (Journ. Biol. Chem. 32. 515—17. Dez. [26/9.] 1917. Chicago, Univ. of Illinois.)
SPEIGEL.

Frederick H. Falls und Wm. H. Welker, *Studien über Blutserum*. IV. *Der Einfluß des Puerperiums auf die proteolytische Wirksamkeit*. (III. vgl. Journ. Biol. Chem. 32. 515; vorst. Ref.). Auch während des Puerperiums, in dem vermehrte Zelltätigkeit in Uterus und Brustdrüsen besteht, konnte keine konstante Erhöhung der proteolytischen Wirksamkeit des Serums nachgewiesen werden. (Journ. Biol. Chem. 32. 519—20. Dez. [26/9.] 1917. Chicago, Univ. of Illinois.)
SPEIGEL.