

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Schoofs und E. Vivario, *Armand Jorissen. Sein wissenschaftliches Werk.* Nachruf. Zusammenfassender Bericht über die wissenschaftlichen Arbeiten JORISSENS. (Journ. Pharm. de Belgique 3. 121—27. 20/2. 137—42. 27/2. 153—57. 6/3.) BA.

G. Tammann, *Die Gasabgabe kaltbearbeiteter Metalle während ihrer Rekrystallisation.* (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 113. 163; C. 1921. I. 198.) Da die Rekrystallisation kaltbearbeiteter Metalle in einer mehrfachen Umgruppierung zu neuen Krystalliten besteht, ist okkludierten Gasen die Möglichkeit geboten, durch die während der Rekrystallisation zwischen den einzelnen Krystalliten entstehenden Spalten zu entweichen. Bei *gezogenem Kupfer* ist die Geschwindigkeit der Gasentw. beim Erhitzen in Vakuum bei 200—300° am größten, in Übereinstimmung damit, daß bei dieser Temp. auch die Rekrystallisationsgeschwindigkeit (Ausgleich ihrer Eigenschaftsänderung durch Kaltbearbeitung, bezw. Übergang der harten Struktur in die körnige weiche) am größten ist. Spektralanalytisch konnten CO₂ und CO deutlich nachgewiesen werden. Auch bei *gewalztem Elektrolyteisen* fällt die maximale Geschwindigkeit der Gasabgabe mit der Temp. des Übergangs der Eigenschaften des harten Eisens in die des weichen (bei 500—600°) nahe zusammen. Spektralanalytisch wurden H₂ und CO nachgewiesen. Neben den Gasen treten auch mehr oder weniger flüchtige Metalldämpfe (nachgewiesen wurde Pb in Eisen) auf, und zwar ebenfalls während der Rekrystallisation; die Metalldämpfe setzen sich als Spiegel an den kälteren Enden des Erhitzungsrohres ab. Auf diese Weise lassen sich gelegentlich *sehr geringe sonst schwer faßbare Beimengungen in Metallen nachweisen.* (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 114. 278—80. 29/12. [29/9] 1920. Göttingen, Inst. f. physik. Chemie d. Univ.) GROSCHUFF.

Kideo Tsutsumi und Hikoo Saegusa, *Ein vorläufiger Versuch über die dielektrische Restladung.* Die untersuchten Dielektrica waren *Glimmer, Ebonit, paraffiniertes Papier, Celluloid* und *Glas* in Form dünner kreisförmiger, beiderseitig versilberter Platten. Nur das paraffinierte Papier wurde zwischen Stanniol eingebettet. Die Proben wurden vor Beginn des Vers. mehrere Tage lang bei konstanter Temp. getrocknet. Die Resultate ergaben Beziehungen zwischen Restladung und Akkumulationszeit nach Erdung des Kondensators, zwischen Restladung und Entladungszeit, zwischen Restladung und Ladungsdauer, zwischen Restladung und angelegtem Potential. (Science reports of the Tôhoku imp. Univ. 8. 207—13. Dez. 1919.) BYK.

S. R. Milner, *Die innere Energie des Lorentz-Elektrons.* Um das LORENTZsche Elektron den Gesetzen der Mechanik anzupassen, muß man ihm einen gewissen Energiebetrag über die elektromagnetische Feldenergie hinaus zuschreiben. Zu den übrigen hierfür angeführten Gründen fügt Vf. einen weiteren, der mit der Betrachtung des POINTINGSchen Energiestromes im Felde eines gleichförmig bewegten Elektrons zusammenhängt, hinzu. (Philos. Magazine [6] 40. 494—99. Okt. [8/6.] 1920. Sheffield, Univ.) BYK.

Kôtarô Honda, *Notiz zum Weisschen Molekularfeld in ferromagnetischen Substanzen.* Die WEISSsche Theorie des Ferromagnetismus, die in Ergänzung der LANGEVINSchen Theorie des Magnetismus auf, wie der Vf. meint, unwahrscheinlich große molekulare Felder führt, wird von ihm bekämpft. Nachdem er bereits früher gezeigt hatte, daß drei der zugunsten der WEISSchen Theorie angeführten Tat-

sachen nicht für diese sprechen, weist er diesmal nach, daß auch das vierte Argument für die WEISSsche Theorie, nämlich die Änderung der spezifischen Wärme im kritischen Gebiet von Fe, Ni und Magnetit nicht stichhaltig ist. Nach Auffassung des Vfs. ist die bei der Erwärmung durch das Gebiet der magnetischen Umwandlung hindurch absorbierte Wärme, sowie die bei der Abkühlung entstehende Umwandlungswärme der sogenannten A_2 -Umwandlung. Gegenüber dieser Umwandlungswärme verschwindet die Änderung der magnetischen Energie. (Science reports of the Tôhoku imp. Univ. 7. 53—58. Juli 1918.) BYK.

Kôtarô Honda und Junzô Ôkubo, *Über die kinetische Theorie des Magnetismus im allgemeinen.* (Vgl. Physical Review [2] 13. 6; C. 1920. III. 398.) Die Vff. halten ihre Ausarbeitung der EWINGSchen Theorie des Magnetismus für in der Hauptsache durchgeführt, so daß es sich im wesentlichen nur um Ergänzungen handelt. Im Gegensatz zu der LANGEVINschen Theorie erfordert die Rotation der Moleküle eine genauere Betrachtung als bei LANGEVIN. Da im allgemeinen die Rotationsachse eines Moleküls nicht mit der magnetischen Achse zusammenfällt, hat man das magnetische Moment in zwei Komponenten parallel und senkrecht zur Rotationsachse zu zerlegen, die axiale und die transversale Komponente. Bei plötzlicher Einw. eines Magnetfeldes auf das Molekül tritt Präzession und Nutation um die Feldrichtung herum auf. Hierbei wirkt wesentlich nur die axiale Komponente. Die Transversalkomponente gibt Anlaß zu einer besonderen Art von Diamagnetismus, der in der LANGEVINschen Theorie nicht auftritt. Die gesamte magnetische Wrkg. der rotierenden Moleküle ist die Differenz der Effekte auf die axiale und transversale Komponente des magnetischen Momentes, und die Substanz wird paramagnetisch oder diamagnetisch, je nachdem die axiale, bzw. die transversale Komponente überwiegt. Vff. wenden die Theorie auch auf einatomige Gase an, denen sie eine von der Temp. unabhängige Rotation zuschreiben. Das magnetische Moment des H-Atoms wird zu $2,95 \cdot 10^{-21}$ berechnet. Für das H_2 -Molekül führt die diamagnetische Suszeptibilität des H_2 für den Abstand der beiden positiven Kerne zu einem knappen Fünfzigstel des Radius der Elektronenbahnen. Vff. betrachten weiter von ihrem Standpunkt feste Körper, sowie den Ferromagnetismus. Bei der Temp.-Empfindlichkeit der Magnetisierung sind zwei Effekte zu unterscheiden. In schwachen Feldern wächst die Magnetisierung mit der Temp., in starken Feldern dagegen nimmt sie ab. Vff. nehmen an, daß neben den Rotationen um die magnetische Achse kleine Schwingungen um zu ihr senkrechte Achsen stattfinden. Die erste Bewegung erklärt die Verminderung der Magnetisierung mit der Temp. in starken Feldern, die zweite Bewegung ihren Anstieg mit der Temp. in schwachen Feldern. Die sogenannte A_2 -Umwandlung beruht weder auf Änderung der molekularen Konfiguration noch in einer allotropen Änderung innerhalb der Moleküle. Sie entspricht vielmehr dem Prozeß der Aufnahme von molekularer Rotationsenergie. Endlich wird die Suszeptibilität einer ferromagnetischen Substanz oberhalb des kritischen Punktes in Übereinstimmung mit der Erfahrung abgeleitet. (Science reports of the Tôhoku imp. Univ. 7. 141—66. Sept. 1918.) BYK.

Kôtarô Honda und Junzô Ôkubo, *Über eine Theorie des Hysteresisverlustes durch Magnetisierung.* Nach der Theorie der Vff. tritt Hysteresisverlust nur ein, wenn die durch das äußere Feld bedingte Rotation der Molekularmagnete diskontinuierlich wird. Der Hysteresisverlust stellt sich dann als kinetische Energie dar, die die Moleküle während ihrer stoßweisen Rotation erhalten, und man kann sich die Frage stellen, ob während eines Magnetisierungszyklus diese kinetische Energie der von der Hysteresisschleife umschlossenen Fläche äquivalent ist. Die Rechnung zeigt, daß das in der Tat der Fall ist. Auch läßt sich die während des Prozesses der Magnetisierung zerstreute Energie von der Gesamtenergie unterscheiden. Bei der Rechnung wird angenommen, daß bei der Abwesenheit eines äußeren Feldes

alle Elementarmagnete innerhalb eines Komplexes von solchen die gleiche Richtung stabilen Gleichgewichts annehmen. Doch finden wahrscheinlich an den Grenzen der einzelnen Komplexe infolge der Wrkg. der Nachbarkomplexe Abweichungen hiervon statt. Die Einw. eines rotierenden Feldes wird besonders betrachtet. Die Theorie wird speziell auf den Hysterisisverlust in Magnetit angewendet. In schwachen Feldern ist dabei der Hysterisisverlust ein Minimum in Richtung der Würfelachsen u. ein Maximum in Richtung ihrer Winkelhalbierenden. In starken Feldern liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Diese merkwürdige Folgerung der Theorie wird durch die Erfahrung bestätigt. (Science reports of the Tôhoku imp. Univ. 6. 183—95. Nov. 1917.) BYK.

A. Dauvillier, *Über den Mechanismus der durch X-Strahlen verursachten chemischen Reaktionen.* (Ann. de Physique [9] 13. 49; C. 1920. III. 271.) Von anorganischen Körpern sind nur kristallinische gegen Röntgenstrahlen empfindlich. Vf. faßt ihre Wrkg. als eine Zerstörung negativer Ionen durch Elektronenstrahlen auf. Die violette Färbung der *alkal. Gläser* wäre hiernach nicht auf die Oxydation von Mn, sondern auf eine Neutralisation der positiven Ionen unter Freiwerden des Alkalimetalls zurückzuführen. Entsprechendes gilt für die Färbung der *Bleigläser* und die Red. der *Cupri- u. Cuprosilicate*. Bei Wrkg. der X-Strahlen auf *Bariumplatinocyanür* soll von den Pt-Atomen ein photoelektrischer Effekt ausgehen, der sie in positive Ionen umwandelt, während die langsam ausgetriebenen Korpuskeln sich mit den CN-Komplexen vereinigen, die, im Kristallgitter stabil, nur als CN⁻-Ionen existieren können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 627—29. 4/10. 1920.) BYK.

M. de Broglie und A. Dauvillier, *Über die Feinstruktur der diskontinuierlichen Absorption in den X-Strahlenspektren.* (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 725. 1053; C. 1920. III. 121 u. 577.) Die Theorie läßt in einem kleinen Frequenzintervall in unmittelbarer Nähe der Bandenköpfe scharfe Absorptionslinien voraussehen. Vf. fanden in der Tat derartige Linien bei *Ag*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 626—27. 4 10 1920.) BYK.

Kôtarô Honda, *Latente Schmelzwärme als molekulare Rotationsenergie.* Unter der Annahme, daß die beim Schmelzen geleistete äußere und innere Arbeit nur einen zu vernachlässigenden Bruchteil der Schmelzwärme ausmacht, berechnet Vf. aus der Schmelzwärme die Rotationsenergie im fl. Zustand. Dabei ergibt sich im allgemeinen eine vernünftige Anzahl von Freiheitsgraden. Daß eine amorphe Substanz bei ihrer allmählichen Erweichung keine Wärme absorbiert, deutet er so, daß sie als außerordentlich viscosa Fl. bereits in scheinbar festem Zustande die vorausgesetzte Rotationsenergie besitzt. Auch für die einatomigen Moleküle wird im fl. Zustande eine temperaturabhängige Rotationsbewegung mit zwei oder drei Freiheitsgraden angenommen. Im Dampf soll diese Rotationsenergie auch noch vorhanden sein, aber von der Temp. unabhängig werden und daher die spezifische Wärme nicht beeinflussen. (Sciences reports of the Tôhoku imp. Univ. 7. 123—30. Sept. 1918.) BYK.

Thomas Iredale, *Die Rolle der Schutzkolloide in der Katalyse.* I. Teil. Vf. hat die hindernde Wrkg. von Schutzkolloiden auf die katalytische Zers. von H_2O_2 durch kolloidales Platin unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Es wurde gefunden, daß, je wirksamer eine Substanz als Schutzkolloid ist, um so größer auch ihre Behinderung der katalytischen Aktivität ist. Bei starken Schutzkolloiden, wie Gelatine, macht sich die hindernde Wrkg. noch bei sehr großer Verdünnung (0,000005%) geltend. Die Behinderung läßt sich erklären auf Grund einer selektiven Adsorption, die eine geringere H_2O_2 Konz. an der Pt Oberfläche und damit eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstante verursacht. Eine genaue Beziehung zwischen den Au-Zahlen der Schutzkolloide und dem Betrag ihrer behindernden Wrkg. existiert nicht. Die Rk. kann nicht nur zum Nachweis von Adsorptions-

wrkgg. dienen, sondern wahrscheinlich auch von Veränderungen im Zustand der Schutzkolloide entsprechend der Verteilung ihrer Ultramikronen. (Journ. Chem. Soc. London 119. 109—15. Jan. 1921. [14/9. 1920.] Sydney, Chem. Inst. d. Univ.) Po.

B. Anorganische Chemie.

J. Bergengren, *Über die Absorptionsspektren des Phosphors für X-Strahlen.*

Die Unters. wurde mit einem SIEGBAHNSchen Vakuumspektrometer mit Gipskristall ausgeführt. Geprüft wurden Ammoniumphosphat, schwarzer P, Phosphorsäure und roter Handelsphosphor. Die W-Antikathode wurde durch einen Elektronenstrom von 30—80 Milliamp. in einem Felde von 12000—16000 Volt erregt; 5 bis 9 Stdn. Expositionsdauer. Die Wellenlängen der Absorptionsgrenzen sind für die verschiedenen P-Verbb. und Modifikationen des elementaren P verschieden. Sie betragen 5,767 Angström für schwarzen P, 5,750 Angström für Phosphorsäure u. Ammoniumphosphat. Das Spektrum des roten P ergibt eine doppelte Grenze, von der die eine Komponente mit der des schwarzen P, die andere mit der der Phosphorsäure übereinstimmt. Es scheint hier der erste Fall vorzuliegen, daß die chemische Bindungsweise einen Einfluß auf das X-Strahlenspektrum besitzt. Die Allotropie scheint dabei hier sogar eine größere Rolle zu spielen als die eigentliche chemische Bindungsweise. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 624—26. 4/10. 1920.) Byk.

V. Kohlschütter und A. Frumkin, *Über Zersetzung von Kohlenwasserstoffen durch Kanalstrahlen.* Vff. meinen, daß der schwarze C in graphitischer Form auftritt, wenn er sich aus molekularer Zerteilung durch Vorgänge abscheidet, die an einen vorwiegend flächenhaft ausgestalteten Rk.-Ort gebunden sind, und wenn seine B. möglichst wenig durch ein Dispersionsmittel beeinflußt oder durch Absorptionswrkg. gestört wird, daß er dagegen bei Raumrkk. und unter dem Einfluß jener Störungen amorph entsteht. Da hiernach Beobachtungen über die B. von C in gasförmigen Medien wichtig waren, benutzten Vff. die Energie von Kanalstrahlen, um C aus Gasmolekülen freizulegen. Eine Glimmstromentladung in KW-stoffen, besonders solchen mit von vornherein hohem C-Gehalt, erschien besonders geeignet, wobei die Rk. im CROOKESschen dunklen Raum vor sich gehen sollte. Die vollständige Durchführung des Grundgedankens wurde infolge auftretender Komplikationen unterlassen. Es wurden nur einige Tatsachen festgestellt, die sich auf präparative Gewinnung von C beziehen. Die experimentelle Anordnung kam darauf hinaus, daß KW-stoffe bei kleinem Druck durch die Entladungszone hindurch destilliert wurden. Bei allen Verss. kamen C-haltige Zers.-Prodd., und zwar ausschließlich auf der Kathode zur Abscheidung, die von einer zusammenhängenden glänzenden Schicht überzogen wurde. Nur wenn die Spannung infolge vollständiger Isolierung der Kathodenfläche sehr hoch stieg, trat auch auf der Gefäßwandung in der Nähe der Kathode ein dünner Anflug auf. Es ist hiernach nicht anzunehmen, daß im ganzen Raum ein fester Körper durch die Entladung zur Abscheidung kommt. Immerhin scheint bewiesen, daß die Zers. durch die Kanalstrahlen erfolgt. Die folgenden KW-stoffe wurden untersucht: *Naphthalin, Bzl., Diphenyl, Anthracen, Phenanthren, Fluoren, Dekan, Petroleum.* Die Kathoden wurden nach der Wägung in ein längeres, engeres Rohr aus schwer schmelzbarem Glase gebracht, das mit einem Manometer verbunden und zum Zwecke späteren Abschmelzens verengt war, und nach dem Evakuieren langsam auf 500° erhitzt. So ließen sich Unterschiede in der Art der Zers.-Prodd. trotz deren geringer Menge bequem und mit Sicherheit feststellen, wobei die Veränderung des Überzuges auf der Elektrode, die Entw. von Gasen und die Abscheidung von Sublimaten oder teerartigen Substanzen als Merkmale dienten. Für die Beschaffenheit des Kathodenbeschlages ist nicht die Bindungsart des C in der zers. Verb., sondern nur der Kathodenfall, bei dem die Zers. erfolgt, maßgebend; sie hängt nur von der Energie,

mit der die Atomstrahlen zur Wrkg. kommen, ihrer „elektrischen Temp.“, ab Dieselbe Substanz lieferte bei verschiedenen Destillationstemp. verschiedene Prodd., die ihrerseits mit solchen übereinstimmen, die aus verschiedenen Substanzen bei gleichem Kathodenfall erhalten wurden. Z. B. verhielten sich Naphthalin bei -12° , Dekan und Bzl. bei -80° etwa so wie Phenanthren bei Zimmertemp., Dekan und Bzl. bei -12° etwa wie Petroleum bei 20° . Der C, der bei höherem Kathodenfall unmittelbar in fast reinem Zustand entstand, hatte wie auch der Rückstand nach dem Erhitzen Aussehen und Glanz von Anthrazit, nicht von Graphit oder Retortenkohle. Daß die Zers.-Prodd. nicht graphitisch sind, zeigt ihr Isolationsvermögen; sie liefern auch keine Graphitsäure. Die kohligen Prodd. der Zers. bei niedrigem Kathodenfalle sind den kohlenwasserstoffhaltigen dichten Kohlen zu vergleichen. Der abgeschiedene C erfährt auch nachträglich nicht durch die Kanalstrahlen eine Graphitisierung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 587—94. 9/4. 1921. [29/12. 1920.] Bern, Anorg. Lab. d. Univ.) BYK.

Také Soné, *Über die magnetische Suszeptibilität von Wasserstoff und einiger anderer Gase.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 39. 305; C. 1920. I. 747.) Zur Prüfung der von HONDA vertretenen Theorie des Magnetismus sollten die Suszeptibilitäten verschiedener Gase genauer bestimmt werden. Eine der Hauptschwierigkeiten liegt dabei in der Darst. genügend reiner Gase, die insbesondere frei von Luft sein müssen, so wie der außerordentlichen Geringfügigkeit der Volumsuszeptibilität der Gase. Vf. ging daher besonders den Spuren von Luft in seinen Gasen nach und erhöhte die Volumsuszeptibilität durch Benutzung sehr komprimierter Gase, die in Glasgefäßen ohne Gasverlust eingeschlossen werden konnten. Die magnetische Kraft auf das Gas wurde mittels einer magnetischen Wage gemessen. *Luft.* Die Suszeptibilität wurde gegen destilliertes W. bestimmt. O_2 . Darst. aus KOH durch Elektrolyse. Reinigung durch H_2SO_4 , festes KOH und P_2O_5 . Wäre der Magnetismus der Luft ausschließlich dem O_2 zuzuschreiben, so müßte derjenige in Luft dem O_2 -Gehalt der Luft genau proportional sein. Das ist indes nicht der Fall, was für magnetische Wrkgg. der übrigen Luftbestandteile spricht. CO_2 . Darst. aus verd. HCl und $CaCO_3$. Der Marmor wurde 24 Stdn. in W. ausgekocht, um die okkludierte Luft zu entfernen. Auch wurde sorgfältig darauf geachtet, daß keine Luft in den KIPPSchen App. eindrang. CO_2 erweist sich als diamagnetisch. Der von anderen Autoren gefundene Paramagnetismus rührt wahrscheinlich von Luftspuren her. Bei der Unters. von CO_2 wurde teilweise die Torsionswage als Nullinstrument benutzt, während Vf. in der Regel die Ausschläge maß. N_2 . Darst. nach drei verschiedenen Methoden. Nach der ersten wurde N_2 aus NH_4Cl und KNO_3 entwickelt, nach der zweiten aus NH_4NO_3 , Glycerin und einigen Tropfen H_2SO_4 . Die zweite Methode betrachtet Vf. als minderwertig. Bei der dritten Methode wurde atmosphärischer N_2 durch Lsgg. von KOH, $CaCl_2$, konz. NH_3 und ein rotglühendes Cu-Drahtnetz gereinigt. Der abweichende Wert der Suszeptibilität des atmosphärischen im Gegensatz zum chemischen N_2 ist den inaktiven Gasen, besonders A zuzuschreiben. Aus der Differenz wird die Suszeptibilität von A berechnet. H_2 . H_2 wurde elektrolytisch entwickelt. Die Reinheit des H_2 von O_2 wurde in der Weise kontrolliert, daß man in einem Eudiometer elektrische Funken durchschlagen ließ, wobei sich der O_2 , soweit vorhanden, unter Volumveränderung mit dem H_2 zu H_2O -Dampf verbinden mußte. Es waren hiernach nicht mehr als $\frac{1}{150000}$ Volumen O_2 dem H_2 beigemischt. Bei diesem Gehalt ist ein wesentlicher Einfluß des O_2 auf die Suszeptibilität des H_2 ausgeschlossen. Als Vergleichsmaterial für die Suszeptibilität diente im allgemeinen Luft. Der Druckbereich der Verss. war 1—68 Atmosphären. Folgende Tabelle gibt die spezifischen Suszeptibilitäten χ , sowie die Volumsuszeptibilitäten κ :

| | $\chi \cdot 10^9$ | $\alpha \cdot 10^4$ | | $\chi \cdot 10^9$ | $\alpha \cdot 10^4$ |
|-------------------------------|-------------------|---------------------|--------------------------------|-------------------|---------------------|
| Luft | +23,8 | +0,030 8 | N ₂ (atmosphärisch) | -0,36 | -0,000 45 |
| O ₂ | +104 | +0,148 | A | -5,8 | -0,010 |
| CO ₂ | -0,42 | -0,000 83 | H ₂ | -1,98 | -0,000 178. |
| N ₂ (chemisch) . . | -0,26 | -0,000 33 | | | |

Die Suszeptibilität der Luft setzt sich additiv aus denjenigen ihrer Komponenten zusammen, was zugleich eine Kontrolle für die Messungen an diesen Komponenten ist. CO₂ ist im Gegensatz zur herrschenden Meinung diamagnetisch und hat im festen wie im gasförmigen Zustande nahezu die gleiche Suszeptibilität. Aus der Theorie leitet Vf. ab, daß H₂, wie beobachtet, diamagnetisch sein soll. Das gleiche gilt für He. Das paramagnetische Verh. des O₂ wird auf das Fehlen einer bestimmten Rotation des Moleküls zurückgeführt. Für die mehr als 2-atomigen Gase läßt die Theorie Para- und Diamagnetismus je nach der Individualität des Moleküls voraussehen, während in der Regel ein- und zweiatomige Gase diamagnetisch sein sollten, und es mit Ausnahme von O₂ auch sind. (Science reports of the Tōhoku imp. Univ. 8. 115—67. Dez. 1919.) BYK.

E. Wedekind, *Die Magnetisierbarkeit der seltenen Erden*. (Nach Verss. von P. Hausknecht.) Die Ermittlung zuverlässiger Werte für die magnetische Suszeptibilität der seltenen Erden hängt vom Fortschritt der Trennungsverf. ab. Man kann bisher nur die reinen Oxyde oder gewisse Salze zum Vergleich heranziehen, nicht aber die freien Metalle. Außer den Oxyden maß Vf. fast sämtliche wasserfreien Sulfate, außerdem auch einige Oxalate von Sc, Y, La, Ce^{III}, Ce^{IV}, Pr, Nd, Sm, Gd, Er. La-Y- u. Sc-Verbb. sind zu schwach dia-, bzw. paramagnetisch, als daß die Werte sehr genau sein könnten. Der Atommagnetismus des Gd weicht erheblich von früheren Messungen ab, die Vf. für die zuverlässigeren hält. Trägt man die Atommagnetismen als Funktion der Ordnungszahlen der seltenen Erdmetalle auf, so erhält man eine periodische Kurve mit drei Maximis. Davon liegt ein sehr flaches bei Y, ein niedriges in der Cerit-Gruppe bei Ne oder Sa, endlich ein hohes Maximum bei Dysprosium, worauf die Kurve ohne jeden Knick über Holmium, Erbium, Ytterbium (Aldebaranium) u. Lutetium (Cassiopeium) ziemlich steil abfällt. Auf diesem absteigenden Ast der Kurve fehlt lediglich noch der Atommagnetismus des Thuliums. Die Erdelemente der Cer- u. Yttergruppe bilden eine paramagnetische Gruppe für sich, deren Fortsetzung die sehr schwach paramagnetischen Elemente Ta, W, Os bilden. Die mit den ferromagnetischen Elementen beginnende u. mit den relativ stark diamagnetischen endigende Reihe kann jetzt durch die Einreihung der dia-, bzw. paramagnetischen Erdmetalle vervollständigt werden. Die bei anderen magnetischen Stoffen bekannte Beziehung zwischen Farbe u. Magnetisierbarkeit findet sich auch bei den seltenen Erden, insofern die bunten unter ihnen paramagnetisch sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 253—58. 12/2. 1921. [Okt. 1920.] Chem. Inst. der ehemalig Deutschen Univ. Straßburg; Hannoversch-Münden, chem. Inst. d. Forstakademie.) BYK.

Kōtarō Honda und Kiyoshi Kido, *Über die Längenänderung durch Magnetisierung bei Eisen-Nickel- und Eisen-Kobaltlegierungen*. Zur Messung wurde die Substanzprobe abwechselnd magnetisiert u. entmagnetisiert, u. zwar mit Feldern wachsender Stärke, bis zu 600 Gauß. Die Temperaturänderung stört dabei nicht. Die Proben wurden zuvor bei 900° gegläht. In schwachen Feldern dehnt sich Fe durch Magnetisierung aus, ein Effekt, der bei Vermehrung der Feldstärke ein Maximum erreicht, um dann abzufallen u. bei 330 Gauß etwa zu verschwinden. Von da an tritt Kontraktion im Felde ein, die ständig mit wachsendem Felde sich vergrößert. Bei 9,2% Ni im Fe tritt lediglich Ausdehnung ein, die mit dem Felde wächst. Ähnlich verhalten sich Legierungen mit 18,5 u. 29,1% Ni. Bei Legierungen von 36,9 u. 50% Ni ist die Ausdehnung in schwachen Feldern sehr stark

u. nähert sich bald asymptotisch einem Grenzwert. 70%ig. Legierungen zeigen dieselbe Erscheinung in abgeschwächtem Maße. Eine 83%ig. Legierung kontrahiert sich ausschließlich durch Magnetisierung. Der Charakter der Längenänderung ist bereits der von reinem Ni. Bei Fe-Co-Legierungen wird bei 10% Co ein Maximum der Ausdehnung bei etwa 350 Gauß erreicht. Bei Unters. wachsender Prozentsätze an Co kommen Vf. bei 90% Co zu einer reinen Kontraktion. Vf. suchen das Verh. dieser Legierungen theoretisch zu erklären. (Science reports of the Tôhoku imp. Univ. 9. 221—31. Juni 1920.)

BYK.

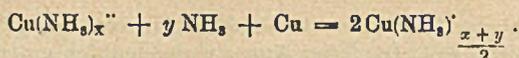
Torajirô Ishiwara, *Über die Änderung der magnetischen Suszeptibilität während allotroper Umwandlungen und während des Schmelzens bei einigen Substanzen.* Zum magnetischen Studium der Zustandsänderung einer Substanz bei sehr hohen Temp. muß die magnetische Suszeptibilität im Vakuum gemessen werden, um Fehler infolge von Oxydation zu vermeiden oder bei flüchtigen Substanzen einer inaktiven Gasatmosphäre. Zu den Verss. diente eine Art von Modifikation der Torsionswaage. Die Temp. wurde mit Thermoelementen gemessen. *AgBr* ist diamagnetisch. Bei Abkühlung von 500 auf 200° ist die Suszeptibilität merklich konstant. Der unterhalb dieser Temp. beobachtete Abfall wird auf paramagnetische Verunreinigungen geschrieben. Am F. ist keine Diskontinuität der Suszeptibilität zu bemerken. *AgCl* ist ebenfalls diamagnetisch, und zwar stärker als das Bromid. Nahezu konstante Suszeptibilität mit geringem, auf paramagnetische Verunreinigungen zurückgeführtem Anstieg mit der Temp. Keine Diskontinuität beim F. *S* (Schwefelblume) diamagnetisch, konstante Suszeptibilität bis zu 160°, bei welcher Temp. sie plötzlich 2% einbüßt, um dann wieder konstant zu bleiben. Der Diskontinuität der Suszeptibilität bei 160° entspricht eine bekannte Umwandlung des *S*, die seine Farbe und Viscosität verändert. Eine zweite, reversible magnetische Transformation tritt bei 80° ein, deren chemischer Grund aber nicht aufgefunden wird. *Zn*. Die diamagnetische Suszeptibilität nimmt fast linear mit steigender Temp. bis zum F. ab, wo der Diamagnetismus plötzlich um etwa 4% sinkt. Oberhalb des F. tritt wieder eine allmähliche Abnahme ein. Die drei Umwandlungspunkte des festen *Zn* ergeben keine magnetische Diskontinuität. *Al* paramagnetisch; die Suszeptibilität ist in dem Gebiete innerhalb 100° unter dem F. konstant. Beim Schmelzen steigt die Suszeptibilität plötzlich um 2%, um dann konstant zu bleiben. (Science reports of the Tôhoku imp. Univ. 9. 233—41. Juni 1920.)

BYK.

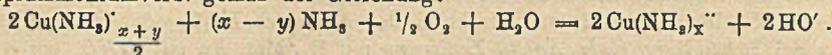
Eiichi Yamasaki, *Über die Löslichkeit von metallischem Kupfer in wässriger Ammoniak.* I. Vf. setzte sich zum Ziel, eine Rk. mit gleichzeitig vorhandenen gasförmigen, fl. und festen Phasen zu verfolgen. *Cu* zeigt in NH_3 als Lösungsmittel eine bequeme, nicht zu langsame und nicht zu schnelle Lösungsgeschwindigkeit und wurde daher als Gegenstand des Studiums gewählt. Infolge ihres heterogenen Charakters wurde die Rk. im Schüttelapp. vorgenommen. Um den Einfluß des O_2 auf die Geschwindigkeit zu studieren, blieb die Konz. von freiem NH_3 konstant. Der der Lsg. zugeführte Luftsauerstoff wurde in vorgelegten Waschflaschen mit NH_3 gesättigt, um Verluste hieran durch den Gasstrom zu vermeiden. Die NH_3 -Lsg. wurde sorgfältig CO_2 -frei gehalten. *Cu* kam als elektrolytisches, in Form kleiner, ausgeglühter und mit NH_3 oder HNO_3 von Oxyden befreiten quadratischen Flächen zur Verwendung. Nachdem die Fl. die Temp. des Thermostaten (meist 24,8°) angenommen hatte, wurde je ein *Cu*-Blech in eines der beiden zu Parallelverss. benutzten Reaktionsgefäße gebracht. Nach 15 Min. langem Rühren mit 1120 Touren per Minute wurden die Platten nach Abspülen und Trocknen gewogen. Die anfängliche Lösungsgeschwindigkeit ist fast unabhängig von der NH_3 -Konz. Die Lösungsgeschwindigkeit, statt wie gewöhnlich mit der Zeit sich zu vermindern, nimmt regelmäßig zu und geht in konz. NH_3 auf das 7—10-fache ihres Anfangswertes. Sie erreicht ein Maximum, um dann abzufallen. Je konzentrierter

die NH_3 -Lsg., desto größer ist die Konz. des gel. Cu, welche der Maximalgeschwindigkeit entspricht. Der Geschwindigkeitsabstieg scheint auf einer Veränderung der Oberfläche der Cu-Bleche zu beruhen. Der Geschwindigkeitsabfall geht mit einer Verfärbung der Cu-Bleche Hand in Hand, die wahrscheinlich auf der Abscheidung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ beruht. Das Cu geht als Cuprammoniumhydroxyd in Lsg., wobei es eine Dissoziation in zwei Richtungen erleidet, nämlich erstens elektrolytisch in Cuprammoniumion und Hydroxylion. Weiter zerfällt das erstere Ion in Cupriion und freies NH_3 . Sobald das Löslichkeitsprod. des Cupri- mit dem Hydroxylion erreicht ist, muß $\text{Cu}(\text{OH})_2$ fallen. Erhöhung der Konz. des freien NH_3 setzt die Dissoziation des Cuprammoniumions herab; infolgedessen nehmen konzentriertere NH_3 -Lsgg. mehr Cu auf. NaOH erleichtert, wie der Vers. zeigt, die Fällung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und setzt daher die Auflösungsgeschwindigkeit herab. NH_4 -Salze, wie Sulfat, Nitrat u. Chlorid, beschleunigen die Rk., sofern sie das Hydroxylion binden, ohne daß die Natur des Anions dabei einen Einfluß hat. Dies äußert sich darin, daß der geradlinige Verlauf der Geschwindigkeitszeitkurve hier länger anhält als ohne NH_4 -Salze. Es wurden Verss. auch über die Löslichkeit von Cu in ammoniakalischem Cuprammoniumsulfat angestellt. Die Auflösungsgeschwindigkeit war hier zu groß, um sich quantitativ verfolgen zu lassen. Vf. stellt allgemein die Geschwindigkeit durch eine lineare Formel dar, in welcher die erste Konstante die anfängliche Lösungsgeschwindigkeit, die zweite den Proportionalitätsfaktor zwischen Geschwindigkeit und Cu-Konz. der Lsg. angibt. Es wurde eine Reihe von Neben Umständen bzgl. ihrer Wrkg. auf die Reaktionsgeschwindigkeit studiert. Wie Verss. mit freiem O_2 zeigen, scheint die Beschleunigungskonstante der Quadratwurzel der Konz. von O_2 proportional zu sein. Verss. bei $34,8^\circ$ und $19,8^\circ$ ergeben den auffällig niedrigen Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit von 1,15 pro 10° Temperaturdifferenz. Dies läßt vermuten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich durch die Diffusionsgeschwindigkeit bedingt ist. Wie Dunkelverss. zeigen, besteht kein merklicher Einfluß des Lichtes auf die Rk. Verss. bei verschiedenen Tourenzahlen lassen einen Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf die Reaktionsgeschwindigkeit zwar erkennen, doch ist wegen der mangelnden Bestimmtheit der Bedingungen eine genaue Formulierung nicht möglich. Hydroxylamin setzt die Reaktionsgeschwindigkeit außerordentlich stark, etwa auf $\frac{1}{100}$, herab. Wenn dabei auch der O_2 -Verbrauch durch Hydroxylamin mit in Betracht kommen mag, so ist doch die Hauptursache der Umstand, daß die autokatalytische Wrkg. des gel. Cu durch das reduzierende Hydroxylamin vollständig beseitigt wird. Zugleich wird die Lsg. durch das Hydroxylamin entfärbt.

Na-Oleat , von welchem Wrkgg. infolge seines Einflusses auf die Oberflächenspannung erwartet wurden, ergab zwar einen Anfangseffekt; doch ging die Rk.-Geschwindigkeit bald auf ihren n. Wert. Amalgamierung der Cu-Platten setzt die Rk.-Geschwindigkeit herab, wenn auch nicht in dem Maße, welches Vf. bei der sonstigen Empfindlichkeit der Geschwindigkeit gegen die Oberflächenbeschaffenheit des festen Cu erwartet hätte. CO hat trotz seiner Kombinationsfähigkeit mit Cuproverb. einen geringen Einfluß auf die Rk.-Geschwindigkeit. H_2O_2 erhöht die Anfangsgeschwindigkeit, übt aber bald infolge von Zers. keinen Einfluß mehr aus. Auf Grund des Einflusses der O_2 - und der Cu-Konz. auf die Rk.-Geschwindigkeit macht sich Vf. folgendes Bild von den Vorgängen: Metallisches Cu löst sich bei Ggw. von O_2 und H_2O zu elektrolytisch dissoziiertem Cuprihydroxyd. Das Cupriion bildet mit NH_3 das komplexe Cuprammoniumion $\text{Cu}(\text{NH}_3)_x^{++}$. Die zweite Rk. ist sehr schnell im Vergleich zur ersten und hat daher nur geringe Wrkg. auf die Lsg.-Geschwindigkeit. Das Cuprammoniumion löst metallisches Cu unter Mitwrkg. des NH_3 und B. eines neuen Cuprammoniumkomplexes gemäß der Gleichung:



Dieser neue Cuprammoniumkomplex oxydiert sich leicht zu der ursprünglichen Cuprammoniumverb. gemäß der Gleichung:



Die beiden letzteren Rkk. lassen sich leicht unmittelbar nachweisen. Da die vierte wie die zweite Rk. außerordentlich schnell verläuft, so kommen nur die erste und dritte Rk. für die Geschwindigkeit in Betracht, aus denen die erwähnte Abhängigkeit von der O_2 - und der Cu-Konz. hervorgeht. Die Wrkg. des Hydroxylamins besteht in der Red. der Cupri- zur Cuproverb., infolge wovon die dritte Rk. unmöglich wird. Die Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konz. des freien NH_3 zeigt, daß dieses entsprechend den angegebenen Gleichungen nur eine sekundäre Rolle spielt. Es hat die Wrkg., das Cu in Lsg. zu halten. Cuprammoniumhydroxyd dient bei der technischen Herst. künstlicher Seide als Lösungsmittel für Cellulose. Auf Grund seiner Unters. gibt Vf. Vorschriften für diesen Fall. Man soll das Volumen der Cuprammoniumhydroxydsg. möglichst klein nehmen. Das Cu soll möglichst fein verteilt sein, wobei man allerdings aus praktischen Gründen auf Cu-Pulver verzichten und sich mit dünnen Cu-Fäden begnügen wird. Das verwandte NH_3 soll möglichst konz. sein, damit das Cu bis zur Herst. einer ausreichend konz. Lsg. von Cuprammoniumhydroxyd den Umkehrpunkt der Geschwindigkeit noch nicht erreicht. Gerührt soll so stark werden wie irgend möglich. Es wird zweckmäßig bei niedriger Temp. gearbeitet. Der durch die Fl. geleitete O_2 soll komprimiert, frei von CO_2 , und mit gasförmigem NH_3 gesättigt sein. Die Cu-Konz. soll durch Ersatz eines Teiles der Lsg. durch frisches NH_3 stets etwas unter der Konz. der Maximalgeschwindigkeit gehalten werden. Bei dem technischen Prozeß findet sich das Cu schließlich in schwefelsaurer Lsg. Vf. empfiehlt zur Wiedergewinnung des Metalls ausfällen mit Fe und Lösen in HCl oder Ausfällung des Cu als $\text{Cu}(\text{OH})_2$. (Science reports of the Tôhoku imp. Univ. I. 9. 169—220. Juni 1920. Univ. Tokio.)

В.К.

Seibei Konno, Über die Veränderung des Wärmeleitvermögens beim Schmelzen der Metalle. Die Best. der Änderung der Wärmeleitfähigkeit beim F. ist von Interesse zur Prüfung des WIEDEMANN-FRANZschen Gesetzes von der Proportionalität zwischen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit geschah relativ zu derjenigen bei Zimmertemp. Untersucht wurden *Sn, Pb, Bi, Zn, Al, Sb*. Die Wärmeleitfähigkeit von *Sn, Pb, Zn* und *Al* nimmt rasch mit steigender Temp. ab. Beim F. tritt ein diskontinuierlicher Abfall der Wärmeleitfähigkeit ein, woran sich ein langsamer Abfall anschließt. Die elektrische Leitfähigkeit verhält sich in der Tat ebenso. Unterhalb des F. bewährt sich das Gesetz von LORENZ, daß das Verhältnis der beiden Leitfähigkeiten der absol. Temp. proportional sein soll, während es oberhalb des F. gänzlich versagt. Die Wärmeleitfähigkeit von *Bi* nimmt während des Schmelzens beträchtlich zu; die des *Sb* scheint ein wenig abzunehmen. (Science reports of the Tôboku imp. Univ. 8. 169—79. Dez. 1919.)

В.К.

G. Tammann, Über die Vorgänge beim Abbau von Raumgittern, besetzt mit zwei verschiedenen Atomarten, insbesondere über den Abbau von Ag-Au-Mischkrystallen. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 107. 1; C. 1919. III. 453.) Wenn man einem Mischkrystall, in dem die Atome der unl. A-Komponente nur von denen der l. umgeben sind, die l. Komponente entzieht, so sind vier Fälle möglich: 1. Die unl. A-Komponente hinterbleibt als atomistischer Stanb oder als Konglomerat von Partikeln regelloser Atomgruppierung. — 2. Die A-Atome vereinigen sich zu mkr. Kryställchen. — 3. Die A-Atome gehen mit dem Lösungsmittel oder mit in demselben gel. Stoffen

Verbb. ein, obwohl die A-Komponente als derbe M. von dem Lösungsmittel sonst nicht angegriffen wird. — 4. Die freien Atome verbinden sich untereinander zu mehr oder weniger langen Ketten, und an diese Kette lagern sich andere Atome an.

Bei den Mischkrystallen des Au mit Ag (und wahrscheinlich auch bei den mit anderen Metallen) tritt bei der Extraktion des Ag durch HNO_3 oder H_2SO_4 Fall 2 ein. Bei *Behandlung einer Ag-Au-Legierung* mit $\frac{1}{64}$ Mol. Au mit HNO_3 bei einer Temp. unter 50° bleibt ein fast schwarzer, fein zerteilter Au-Rückstand, dessen Teilchen nicht mehr von kolloider Größe (nicht unter 1μ groß) waren. Mit steigender Temp. wächst die Teilchengröße erheblich. Dieselbe Legierung hinterließ mit H_2SO_4 bei 200° gelbes Au. Die Neigung zur B. von Kryställchen an Stelle atomistischen Staubes wird auch durch krystallisationshemmende Stoffe nicht ganz beseitigt (z. B. von SnO_2 bei der Zers. einer Sn-haltiger Au-Ag-Legierung). Eine Diskussion über den *Feingehalt des Scheidegoldes in seiner Abhängigkeit vom Ag-Gehalt der Ausgangslegierung* zeigt, daß die Vorbedingungen zu dieser Abhängigkeit nicht schon bei der Erstarrung der geschmolzenen Legierung entstehen, sondern erst bei Extraktion sich bilden, da durch Tempern Au-ärmer Legierungen der Ag-Gehalt des daraus erhaltenen Scheidegoldes nicht verändert wird.

Das *Verh. der Pt-Legierungen gegen Lösungsmittel* ist bedeutend komplizierter als das der *Au-Legierungen*. Bei den Mischkrystallen des Pt mit Ag oder Cu treten Fall 2 u. 3 gleichzeitig ein; ein Teil des Pt geht in Lsg., ein Teil bleibt im Rückstand, aber größtenteils nicht als Pt, sondern als swl. Pt-Verb. — Fall 4 beobachtet man in den Fällen, wo sich Wasserstoffverbb. von C, Si, B, P, Sb, S, Kieselsäure, Siliciumchloride bilden. Da eine Abhängigkeit von der Zus. nicht erkennbar ist, so ist anzunehmen, daß die Atomketten der unl. Komponente sich erst beim Gitterabbau bilden und nicht als Trümmer von im Krystall enthaltenen Atomketten anzusehen sind. (*Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch.* 114. 281—88. 29/12. [29/9.] 1920. Göttingen, Inst. f. physik. Chemie d. Univ.) GROSCHUFF.

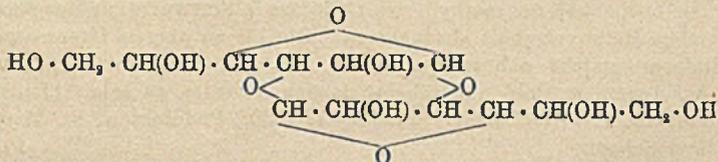
D. Organische Chemie.

W. Fahrion, *Über die Autoxydationsprodukte der ungesättigten Fettsäuren. I.* Vf. gibt mit Rücksicht auf die heute wieder wichtiger gewordenen „Oxysäuren“ eine Übersicht über seine bereits in den Jahren 1891—1893 gemachten und veröffentlichten Arbeiten über diesen Gegenstand und eine kritische Betrachtung der seit jener Zeit weiter von ihm und anderen Forschern durchgeführten Unterss. (*Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze* 27. 158—60. August. 201—4. Oktober 1920. 28. 5—7. 20—21. Januar 1921.) FONROBERT.

J. Gillis, *Neue Untersuchungen über den Milchzucker.* Es wurden die folgenden Ergebnisse erzielt: Die Löslichkeitskurve der *Lactose* zwischen 89 und 200° wurde bestimmt, ausgehend sowohl von der β -, wie auch von der α -Modifikation, und es wurde in Zusammenhang mit den Ergebnissen HUDSONS (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 30. 1767. 31. 72; C. 1909. I. 272; vgl. auch HUDSON u. BROWN, *Journ. Americ. Chem. Soc.* 30. 960; C. 1908. II. 684) das Bestehen eines Knickpunktes bei $93,5^\circ$ erwiesen. Aus dem Umstande, daß die α -Lactose oberhalb $93,5^\circ$ in β -Lactose übergeht, und aus den zum ersten Male bestimmten Schmelzpunkten für α -Lactose (F. $222,8^\circ$) und β -Lactose (F. $252,2^\circ$) folgt, daß jene oberhalb $93,5^\circ$ metastabil ist. Beim Entwässern des gewöhnlichen Milchzuckers im festen Zustande und bei verschiedenen Temp. entsteht das Hydrat der α -Modifikation, das bei $93,5^\circ$ und unter dem Drucke einer Atmosphäre in die β -Lactose übergeht. Nachdem das Vorliegen zweier anhydrischer Modifikationen (α und β) nachgewiesen worden ist, ist man genötigt, das System Wasser—Milchzucker als ein pseudo-ternäres System aufzufassen; über die näheren Unterss. hierzu, ihre Ausführung u. theoretische Auswertung, muß auf das Original verwiesen werden. Weiterhin gibt

Vf. eine neue Theorie der Mutarotation; danach ist die Mutarotation in der Zuckerreihe nicht, wie HUDSON meint, durch eine fortschreitende Deshydratation bedingt, sondern sie beruht auf dem langsamen Eintreten des inneren Gleichgewichts zwischen zwei stereoisomeren Modifikationen. Endlich hat Vf. nachgewiesen, daß die Monohydrate der Reihe der nicht substituierten Aldosen, wie die Glucose, Galaktose, Lactose usw., nicht die Gruppe $C \begin{matrix} \leftarrow (OH)_2 \\ H \end{matrix}$ enthalten, daß also das Molekül H_2O der Monohydrate die Bindung des endständigen C-Atoms nicht ändert. (Rec. trav. chim. Pays-Bas [4] 39. 88—125. 15/1. 1920. [1/9. 1919.] Amsterdam, Chem. Hauptlab.) RÜHLE.

P. Karrer und C. Nägeli, *Polysaccharide. II. Zur Konstitution der Diamylose.* (I. vgl. Helv. chim. Acta 3. 620; C. 1920. III. 880.) α -Tetramylose (vgl. PRINGSHEIM u. EISSLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2565; C. 1914. II. 1225) geht bei 5-tägigem Aufbewahren mit Acetylbromid quantitativ in *Acetobrommaltose* über, die in *Heptaacetylmaltose* verwandelt wurde. F. 177—178°. $[\alpha]_D^{20}$ Anfangswert = +80,3°, Endwert nach 104 Stdn. = +100,4° (0,1338 g in 18,7422 g Acetylentetrachlorid; D. 1,594). Vergleichspräparat aus Maltose: $[\alpha]_D^{20}$ Anfangswert = +75,7°, nach 96 Stdn. 99,2° (0,1334 g in 19,4989 g Acetylentetrachlorid). Durch Verseifung der Heptaacetylverb. wurde Maltose von der Enddrehung $[\alpha]_D^{20}$ = +137,9° in W. erhalten. Nimmt man an, daß die Tetramylose zunächst in acetylierte α -Diamylose verwandelt und dann deren Anhydridring durch Acetylbromid geöffnet wird, so muß α -Diamylose ein Anhydrid der Maltose sein. Die Anhydrisierung muß zwischen dem Acetalhydroxyl der Maltose und einer anderen OH-Gruppe des Zuckers erfolgen. Ob die Formel von PRINGSHEIM:

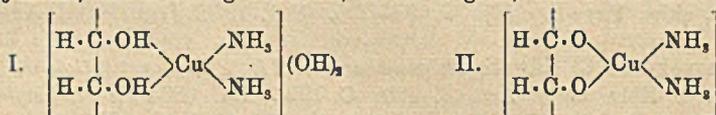


zutreffend ist, oder ob der Wasseraustritt innerhalb des einen, endständigen Glucoseresates erfolgt, muß noch untersucht werden. (Helv. chim. Acta 4. 169—73. 15/3. [20/1.] Zürich, Univ.-Lab.) RICHTER.

Kurt Heß, *Über die Konstitution der Cellulose. Bemerkung zu einer Arbeit von Hrn. P. Karrer.* Erwiderung auf die Bemerkungen KARRERS (Helv. chim. Acta 3. 620; C. 1920. III. 880) zur *Cellulose*theorie des Vfs. (Helv. chim. Acta 3. 866 bis 869. 1/12. [18/10.] 1920. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) RICHTER.

Kurt Heß und Ernst Meßmer, *Über den asymmetrischen Aufbau der Cellulose und über die Beeinflussung der Rotation von Kohlenhydraten durch Kupferhydroxydammoniak (Schweitzers Reagens).* (III. Mitteilung über Cellulose.) (II. Mitt. s. Helv. chim. Acta 3. 866; vorst. Ref.) Die Vf. haben die Angaben von LEVALLOIS (C. r. d. l'Acad. des sciences 100. 456) über optische Aktivität der Lsgg. von Cellulose in SCHWEITZERS Reagens nachgeprüft und im wesentlichen bestätigt gefunden. Entgegen der Behauptung von BÉCHAMP (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 100. 117. 279. 368. 882) sind cellulosefreie *Kupferhydroxydammoniak*lsgg. optisch inaktiv. Die durch die Rotationsdispersion u. die Unempfindlichkeit des Auges im Bereich des blauen Lichtes verursachten Fehler wurden durch Wahl gleicher Verhältnisse nach Möglichkeit ausgeschaltet. α = -0,8° (0,4 g Cellulose in 12%ig. NH_3 mit 0,6 g Kupferhydroxyd in 100 cem Lsg.; l = 2 cm); α = -1,9° (1,0 g Cellulose in 24%ig. NH_3 mit 1,0 g Kupferhydroxyd in 100 cem Lsg.). Hieraus berechnet sich $[\alpha] = -950^\circ$ und -1000° . Die Cellulose stellt daher einen ähnlichen Fall „latenter Asymmetrie“ wie der Mannit dar. Die aus ihren Cu-Lsgg. „regenerierte“ Cellulose ist in konz.

HCl inaktiv. Das gleiche gilt für äth. Lsgg. von *Äthylcellulose*, für wss.-alkal. Lsgg. von *Xanthogenatcellulose* und für Quellungen der Cellulose in Neutralsalzlsgg. Kupferhydroxydammoniak spielt für Cellulose eine ähnliche Rolle wie Borsäure für die niederen Kohlenhydrate; die beobachtete Drehung ist auf eine Kupferammoniakverb. der an sich latent asymmetrischen Cellulose zurückzuführen. Auch die Drehung der *Saccharose* wird durch SCHWEITZERS Reagens in bemerkenswerter Weise beeinflusst, indem mit steigender Konz. des Cu (bei gleichzeitiger Änderung der NH_3 -Konz.) die Drehung abnimmt, durch 0 geht, für 3 Mol. Saccharose auf



Mol. Cu ein Minimum durchläuft u. daun wieder ansteigt. Die Rotationsänderung beruht demnach auf B. von chemischen Verbh., etwa gemäß I. und II. Auch die Drehung von α -Methylglucosid wird durch Kupferhydroxydammoniak stark beeinflusst. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 834—41. 9/4. [4/2] Karlsruhe, Techn. Hochschule.)

RICHTER.

William Smith Denham, *Die Methylierung der Cellulose*. III. Teil. *Homogenität des Produktes und Grenze der Methylierung*. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 111. 244; C. 1918. I. 80.) Für die Bereitung einer hochmethylierten Cellulose wurde die mit NaOH getränkte Baumwolle mit Methylsulfat behandelt. Durch Wiederholung des Prozesses konnte ein Prod. mit 44,6% Methylgehalt gewonnen werden. Dieser Wert liegt in der Nähe des für *Trimethylcellulose* berechneten (45/6%). Die Löslichkeit der methylierten Cellulose in SCHWEITZERS Reagens scheint mit steigendem Methoxylgehalt abzunehmen. Die bis zu obigem Grenzwert methylierte Cellulose entsteht nahezu quantitativ und ist völlig unl. in SCHWEITZERS Reagens, A., Aceton u. Chlf. und scheint danach homogen zu sein. (Journ. Chem. Soc. London 119. 77—81. Januar 1921. [29/11. 1920.] Paddington, St. Mary's Hospital Medical School.)

POSNER.

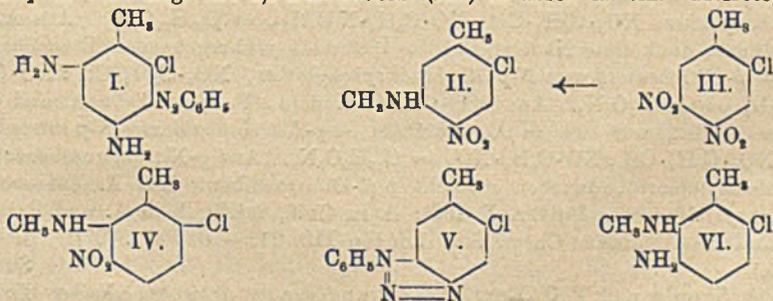
Frederick H. Getman, *Die Absorptionsspektren von Kaliumferro- und -ferricyanid*. Vf. will die Frage entscheiden, ob die beiden α - und β -Salze von LOCKE und EDWARDS (Amer. Chem. Journ. 21. 143 193.; C. 99. I. 12) und BRIGGS (Journ. Chem. Soc. London 99. 1019; C. 1911. II. 273) isomer oder identisch sind, und untersucht darum ihre Absorptionsspektren im ultraviolettem Licht. Er benutzt dazu einen HILGERSCHEN Quarzspektrographen u. als Elektroden Ferro-Vanadium u. Chrom. Die Salze wurden in einer 0,001 molaren Konz. angewandt, die absorbierende Schichtdicke variierte zwischen 1—10 cm. Die Ergebnisse werden graphisch dargestellt und zeigen, daß bei den beiden Ferrocyaniden das Absorptionsspektrum gleich ist. Diese Tatsache entscheidet die Frage im Sinne von BENNETT (Journ. Chem. Soc. London 111. 490; C. 1918. I. 80), daß nämlich die beiden Salze identisch sind. Die Absorptionsspektren der Kaliumferricyanide weisen kleine, aber merkbare Verschiedenheiten auf, was die Existenz zweier Isomeren nach der Auffassung von BALY und DESCH (Journ. Chem. Soc. London 87. 768; C. 1905. II. 235) sehr wahrscheinlich macht. Da die Anwesenheit von Absorptionsbanden den Zustand des potentiellen Tautomerismus im Molekül voraussetzt, wurden die Strukturformeln FRIENDS (Journ. Chem. Soc. London 109. 718; C. 1916. II. 1002) da sie die Möglichkeit für Tautomerien aufweisen, als wahrscheinlich angenommen. (Journ. Physical Chem. 25. 147—59. Febr. Stamford, Conn. Hillside Laboratory.) E. RONA.

J. Gillis, *Isomerisation und Polymerisation des Methylrhodanids*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 330—38. 15/4. [14/2.] Amsterdam, Univ.-Lab. — C. 1921. I. 173.)

RICHTER.

H. Stuedel, *Eine einfache Methode zur Darstellung von Kreatin aus Fleischextrakt*. 1 kg LIEBIG's Fleischextrakt wird mit 2 l h. A. extrahiert. Vom abgeschiedenen Sirup wird abgesehen, man wiederholt die Extraktion noch 2-mal mit je 2 l A. und engt die alkoh. Extrakte zum dünnen Sirup ein. Das auskristallisierende Kreatin wird aus W. umkristallisiert. Ausbeute 25–30 g. (Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 53–54. 15/1. 1921. [27/11.] 1920. Berlin, Physiol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

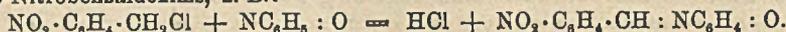
Gilbert T. Morgan und Leslie Amiel Jones, *Orthochlordinitrotoluole*. Teil II. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 117. 784; C. 1920. III. 512.) 1. Nitrierung von 2-Chlor-6-nitrotoluol. Man fügt 30 g 2-Chlor-6-nitrotoluol (durch Chlorieren von o-Nitrotoluol gewonnen) allmählich zu einem Gemisch von 450 g konz. H_2SO_4 und 60 g HNO_3 (D. 1,42); die Temp. steigt dabei im Laufe von 1 Stde. von 20 auf 70°. Mit Eis scheiden sich die Nitrierungsprodd. als feste M. u. als Öl ab. Der feste Körper ist 2-Chlor-4,6-dinitrotoluol (F. 49°; Ausbeute 5–10%, der Theorie). — 2. Einw. von Diazoniumsalze auf 6-Chlor-2,4-toluylendiamin. Benzol-5-azo-6-chlor-2,4-toluylendiamin (I.), $C_{10}H_{13}N_4Cl$. Aus Bzl. und PAe. Büschel von derben, roten Prismen, F. 160°. — *Diacetylderiv.*, $C_{17}H_{17}O_2N_4Cl$. Aus A. in seidigen, orangefarbenen Nadeln, F. 267° unter Zers. — *Bisazoverb.*, $CH_3 \cdot C_6Cl(NH_2)_2 \cdot (N_2C_6H_5)_2 = C_{10}H_{17}N_6Cl$. Aus Bzl. u. PAe. hellrote Schuppen, F. 192°. — 4'-Nitrobenzol-5-azo-6-chlor-2,4-toluylendiamin, $C_{13}H_{13}O_2N_5Cl$. Aus Aceton tief rötlich-schwarze Prismen mit grünem Schimmer, F. 240–245° unter Zers. — *Diacetylderivat*, $C_{17}H_{15}O_4N_5Cl$. Aus A. rote, spitzwinklige Prismen, F. 290° unter Zers. — 3. Einw. von primären Aminen auf 4,5- und 5,6-Dinitro-o-chlortoluole. 6-Chlor-4-nitro-N-methyl-m-toluidin (II.), $C_8H_9O_2N_2Cl$. Man leitet bei 15° trockne CH_3NH_2 in eine Lsg. der 4,5-Dinitroverb. (III.) in absol. A. ein. Tiefrote, spitz-



winklige Prismen, F. 127°. — *Nitrosamin*, $C_8H_9O_2N_2Cl$. Gelbe Tafeln, F. 70°. — 6-Chlor-3-nitro-N-methyl-o-toluidin (IV.), $C_8H_9O_2N_2Cl$. B. wie oben aus 5,6-Dinitroverb. Orangefarbene, spitzwinklige Prismen, die bei 83° erweichen und bei 84 bis 87° schm. — *Nitrosamin*. Aus A. schwachgelbe, prismatische Nadeln, F. 86 bis 87°. — 6-Chlor-4-nitro-N-phenyl-m-toluidin, $C_{12}H_{11}O_2N_2Cl$. Ein Gemisch von 2 Chlor-4,5-dinitrotoluol, Anilin (2 $\frac{1}{2}$ Moleküle) und A. erhitzt man 36 Stdn. Aus PAe. rechtwinklige Pyramiden, F. 95–96°. B. auch durch Erhitzen von (3 g) 6-Chlor-4-nitro-m-toluidin mit Brombenzol (15 g), K_2CO_3 (1,5 g) und 0,1 g Cu_2J_2 . — *Nitrosamin*, $C_{13}H_{11}O_2N_2Cl$. Aus A. gelbe Prismen, F. 95–96°. — 6-Chlor-3-nitro-N-phenyl-o-toluidin, $C_{12}H_{11}O_2N_2Cl$. B. von oben; Rk. sehr langsam; nach einigen Wochen eine Ausbeute von 50% der Theorie. Orangefarbene Tafeln, F. 108–109°. B. auch durch Erhitzen (10 Stdn.) von 2-Chlor-5-nitro-o-toluidin (4 g) mit C_6H_5Br (6 g) in 20 g Nitrobenzol bei Ggw. von 2 g K_2CO_3 und wenig Cu_2J_2 . — *Nitrosamin*. Aus A. gelbe Prismen, F. 91°. — 6-Chlor-3-phenyl-3,4-toluylendiamin. B. durch Red. von 6-Chlor-4-nitro-N-phenyl-m-toluidin mit Zn-Staub und NH_4Cl . Aus wss. A. rötliche Nadeln, F. 109,5°. — *Diazosamin* (V.), $C_{12}H_{11}N_3Cl$. Aus wss. A. Büschel von seidigen, rötlichen Nadeln, F. 119–120°. — 6-Chlor-2-methyl-2,3-toluylendiamin

(VI.) B. durch Red. des 5,6-Nitramins mit Zn-Staub und NH_4Cl in wss.-alkoh. Lsg. Die freie Base ist ein Öl; das Chlorhydrat bildet feine Nadeln, l. in W. — *Diazoimin*. Aus absol. A. fleischfarbene, prismatische Nadeln, F. 238—239°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 187—92. Febr. 1921. [28/12. 1920.] Birmingham, Univ.) So.

Fred Barrow und Evan Dalton Griffiths, *Kondensation von p-Nitrobenzylchlorid mit Nitrosoverbindungen. Eine neue Methode zur Darstellung von N-Oximinöthern*. Nitrobenzol und die Nitrosoverb. der Mono- u. Dialkylaniline kondensieren sich mit p-Nitrobenzylchlorid in Ggw. von alkoh. KOH zu N-Aryläthern des p-Nitrobenzaldoxims, z. B.:



Zum Vergleich wurde diese Verb. auch durch Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd mit β -Phenylhydroxylamin dargestellt.

Experimentelles. *p-Nitrobenzaldoxim-N-phenyläther*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{NC}_6\text{H}_5\text{O} = \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. B. durch Behandlung von p-Nitrobenzylchlorid und Nitrosobenzol in wenig A. mit dem $1\frac{1}{2}$ -fachen der berechneten Menge KOH in CH_3OH bei gewöhnlicher Temp. Aus A. dünne, schwach gelbe Blättchen, F. 182°. Sl. in Chlf., mäßig l. in A. und Bzl., fast unl. in Ä. und PAe. — Durch Hydrolyse mit konz. HCl zerfällt die Verb. in p-Nitrobenzaldehyd und p-Chloranilin. — *p-Nitrobenzaldoxim-N-p-dimethylaminophenyläther*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 = \text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_3$. Aus gleichen Tln. Pyridin und A. schokoladenbraune Nadeln, F. 201°, ll. in Chlf. und Pyridin, wl. in Bzl. und A., praktisch unl. in PAe. und Ä. — *p-Nitrobenzaldoxim-N-p-diäthylaminophenyläther*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_3$. Aus Pyridin + A. glänzende, hochrote Blättchen, F. 167°; ll. in Pyridin und Chlf., nur wl. in A. und Bzl. — *p-Nitrobenzaldoxim-N-p-di-n-propylaminophenyläther*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 = \text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_3$. Aus A. verflzte, dünne, dunkelrote Nadeln, F. 135—138° nach vorübergehendem Erweichen bei 130°. — *p-Nitrobenzaldoxim-N-p-äthylaminophenyläther*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_3$. Aus Bzl. tiefrote Nadeln, F. 168°, ll. in A. und Chlf., weniger in Bzl., nur swl. in Ä. und PAe. — *p-Nitrobenzaldoxim-N-p-nitrophenyläther*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$. Aus p-Nitronitrosobenzol und p-Nitrobenzylchlorid, daneben entsteht p,p'-Dinitrostilben. Aus A. ein schwach gelbes, krystallinisches Pulver, F. 168°; ll. in Chlf., mäßig l. in A. und Bzl., unl. in Ä. und PAe. (Journ. Chem. Soc. London 119. 212—16. Febr. [27/1.] Birkbeck College.)

SONN.

H. A. Shonle und P. Q. Row, *Neue Benzylester mit antispasmodischer Wirkung*. Benzylester der höheren Fettsäuren erhält man aus Benzylalkohol und dem mittels SOCl_2 oder PCl_5 dargestellten Säurechlorid in Ä. oder beim Erhitzen von Benzylchlorid mit den in den h. Fettsäuren gel. Alkalisalzen derselben; sie sind geruch- und geschmacklose, fl. oder niedrig schm. Stoffe mit krampfstillender Wrkg. und werden von Lipase leichter als Benzylester arom. Säuren gespalten. — *Laurinsäurebenzylester*, F. 8,5°, Kp.₁₉ 209—211°, D.₂₅²⁵ 0,9457, n_D²⁴ = 1,4812. — *Myristinsäurebenzylester*, F. 20,5°, Kp.₁₁ 229—231°, D.₂₅²⁵ 0,9321, n_D²⁴ = 1,4803. — *Palmitinsäurebenzylester*, F. 36°, D.₂₅²⁵ 0,9136, n_D²⁰ = 1,4689. — *Stearinsäurebenzylester*, F. 45,8°, D.₂₅²⁵ 0,9075, n_D²⁰ = 1,4663. — *Ölsäurebenzylester*, bei 0° fl., Kp.₇ 237°, D.₂₅²⁵ 0,9330, n_D²⁵ = 1,4875. — *Milchsäurebenzylester*, aus Benzylalkohol und wasserfreier Milchsäure in Ggw. von HCl bei 220—230° in 10—12 Stdn., Kp.₆₈ 128—130°, n_D²⁵ = 1,5252. — *p-Nitrobenzoesäurebenzylester*, aus p-Nitrobenzoylchlorid und Benzylalkohol in Ä., F. 84,7°, gibt bei der Reduktion mit Sn und alkoh. HCl *p-Aminobenzoessäurebenzylester*, gelbe zähe Fl.; Hydrochlorid, weiße Krystalle, F. 184°. — *m-Nitrobenzoesäurebenzylester*, hellgelbe Fl., Kp.₇₆₀ 308°. — *m-Aminobenzoessäurebenzylester*, dunkelgefärbte Fl. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 361—65. Febr. 1921. [2/10. 1920.] Indianapolis. ELI LILLY und Co.)

FRANZ.

Alexander Lowy und Emil Harold Balz, *Derivate des 2,4,6-Trinitrobenzaldehyds* (vgl. SACHS, EVERDING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 960; C. 1903. I. 968). *2,4,6-Trinitrobenzaldehyd*, aus 70 g Trinitrotoluol in 500 ccm eines Gemisches gleicher Teile A. u. Aceton, 30 g Na_2CO_3 und 50 g langsam zugesetztem p-Nitrosodimethylanilin unterhalb 50°; nach wenigstens 24 Stdn. wird das Prod. mit 95%ig. A. und 25%ig. Eg. gewaschen und mit 150 ccm konz. HCl zerlegt; F. 119°. — *2,4,6-Trinitrobenzaldehydanilin*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus den Komponenten in verd. A. in der Kälte, rote Tafeln, F. 86°, verliert an der Luft Anilin. — *2,4,6-Trinitrobenzaldehyd-o-toluidin*, rötliche Krystalle, F. 106°, l. in A., Chlf. — *2,4,6-Trinitrobenzaldehyd- β -naphthylamin*, rötlich braune Krystalle, l. in A., Chlf. — *2,4,6-Trinitrobenzaldehyd- α -naphthylamin*, rötlichbraune Krystalle, l. in A., Chlf. — *2,4,6-Trinitrobenzaldehyddiphenylamin*, rötliche Krystalle, F. 102°, l. in A., Chlf., Eg. — Die ersten 4 Additionsprodd. werden durch Eg., die beiden Naphthylamin-deriv. auch durch Erhitzen in die entsprechenden SCHIFFSchen Basen übergeführt. — *2,4,6-Trinitrobenzanilin*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{CH:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus den Komponenten in Eg. bei kurzem Erhitzen, gelbe Krystalle aus Eg., F. 220° (Zers.), fast unl. in A., Chlf., wl. in h. Eg., ist dem von SACHS und EVERDING (a. a. O.) beschriebenen Anil, F. 162°, vielleicht stereoisomer. — *2,4,6-Trinitrobenzal-o-toluidin*, gelbe Krystalle aus Eg., F. 177°. — *2,4,6-Trinitrobenzal- β -naphthylamin*, gelbe Krystalle aus Eg., F. 192°. — *2,4,6-Trinitrobenzal- α -naphthylamin*, orange Krystalle aus Eg., F. 242°. — *2,4,6-Trinitrobenzal-p-toluidin*, gelbe Krystalle aus A., F. 179,5°. — *2,4,6-Trinitrobenzal-1,3,4-cyklidin*, gelbe Krystalle aus A., F. 203°. — *2,4,6-Trinitrobenzal-p-aminoazobenzol*, ziegelrote Krystalle aus Eg., F. 189°. — *2,4,6-Trinitrobenzal-p-aminophenol*, gelbe Krystalle aus A., F. 179°. — *2,4,6-Trinitrobenzal-o-aminobenzoensäure*, ziegelrote Krystalle aus Eg., F. 146°. — *2,4,6-Trinitrobenzal-m-toluidin*, gelbe Krystalle aus A., F. 173,5°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 341–46. Febr. 1921. [23/8. 1920]. Pittsburgh, Univ. School of Chem.) FRANZ.

Alexander Lowy und Thomas B. Downey, *Derivate des 2,4-Dinitrobenzaldehyds*. II. (Teil I: Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 849; C. 1920. III. 187.) *2,4-Dinitrobenzal-p-bromanilin*, gelbe Nadeln aus A., F. 162,5°. — *2,4-Dinitrobenzal-2,4,6-tribromanilin*, orange Nadeln aus A., F. 186°. — *2,4-Dinitrobenzal-o-nitroanilin*, gelbe Nadeln aus A., F. 174,5°. — *2,4-Dinitrobenzal-m-nitroanilin*, gelbe Nadeln aus A., F. 138°. — *2,4-Dinitrobenzal-p-nitroanilin*, gelbe Nadeln aus A., F. 169,5°. — *2,4-Dinitrobenzal-o-phenetidin*, gelbe Nadeln aus A., F. 141,5°. — *2,4-Dinitrobenzal-o-anisidin*, gelbe Nadeln aus A., F. 140°. — *2,4-Dinitrobenzal-p-anisidin*, orange Nadeln aus A., F. 129°. — Diese SCHIFFSchen Basen sind sl. in Chlf., Bzl., A., Eg., unl. in W., lichtempfindlich und werden durch HCl in die Komponenten zerlegt. Tribromanilin kondensiert sich mit dem Aldehyd nur in Eg., nicht auch, wie die übrigen Basen, in 95%ig. A. (Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 346–48. Febr. 1921. [1/9. 1920] Pittsburgh, Univ. School of Chem.) FRANZ.

J. Böeseken, *Über den positiven Einfluß, welchen die 1,3-Diole auf die Leitfähigkeit der Borsäure ausüben*. Die Neigung der Oxyverb., additionelle Verb. zu bilden, wird durch Anhäufung und bestimmte räumliche Gruppierung der Hydroxylgruppen begünstigt. Aus der Leichtigkeit, mit welcher α -Oxysäuren auf Borsäure einwirken, wurde geschlossen, daß sie eine hydratisierte Carboxylgruppe $\text{C}(\text{OH})_3$ enthalten. β -Oxysäuren vermindern die Leitfähigkeit der Borsäure in n. Weise (vgl. BÖESEKEN und KALSHOVEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**. 134; C. 1918. I. 994). Während β -Dicarbonsäuren, z. B. Malonsäure, nur einen äußerst geringen Einfluß ausüben, welcher sich lediglich in dem Fehlen einer Leitfähigkeitsverminderung äußert (vgl. BÖESEKEN und VERKADE, Rec. trav. chim. Pays-Bas **36**. 177; C. 1917. I. 167), ist *Diäthylmalonsäure* ohne jeden positiven Einfluß. Wenn deutliche Komplexbildung erfolgen soll, müssen die Hydroxylgruppen der

1,3-Diole oder der β -Oxysäuren durch den Rest des Moleküls günstig beeinflusst werden. Dies ist bei den o-Oxybenzolcarbonsäuren, wie *Salicylsäure*, *Oxysalicylsäure*, *Resorcylnsäure* und *Pyrogallolcarbonsäure*¹⁾ der Fall, deren Leitfähigkeit nach qualitativen, später zu publizierenden Verss. durch Borsäure stark erhöht wird, während *Gallussäure* und *Protocatechusäure*¹⁾ nur eine unbedeutende Steigerung, m- und p-Oxybenzoesäure eine geringe Abnahme der Leitfähigkeit erfahren. Dieses Verh. kann zur Charakterisierung von o-Oxycarbonsäuren dienen. Auch aliphatische 1,3-Diole vermögen auf Borsäure positiv zu wirken, wenn das C-Atom 2 mit geeigneten Gruppen verknüpft ist, wie von BOESEKEN und VAN ROSSEM (Rec. trav. chim. Pays-Bas 30. 402; C. 1912. I. 877) für den völlig symmetrisch gebauten Pentaerythrit gezeigt wurde. Eine deutliche Zunahme der Leitfähigkeit wurde auch für *2-Nitro-2-methylpropandiol-1,3* beobachtet. Da eine tertiär gebundene Nitrogruppe die Leitfähigkeit nicht beeinflusst, wenn die nicht nitrierte Verb. es auch nicht tut, wie das Beispiel des Nitroresorcins zeigt (Rec. trav. chim. Pays-Bas 34. 275; C. 1915. II. 686), so besteht ihr günstigster Einfluß lediglich in einer Annäherung der Hydroxylgruppen aneinander. — Die Leitfähigkeit der *Diäthylmalonsäure* wurde mit ROST VAN TONNINGEN bestimmt. $K_{25} 2,8 \times 10^{-3}$. — *2-Nitro-2-methylpropandiol-1,3*, $(HO \cdot CH_2)_2C(CH_3) \cdot NO_2$ (mit W. F. Th. HENDRIKSZ). Aus 2 Mol. 40%ig. Formaldehydsg. und 1 Mol. Nitroäthan auf Zusatz von etwas $KHCO_3$ unter Kühlung. Krystalle aus Ä., F. 139–140°. Leitfähigkeit in $\frac{1}{4}$ -molarer Lsg. $10,8 \times 10^{-6}$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 178–82. 15/2. 1920. [16/12. 1919.] Delft.) RICHTER.

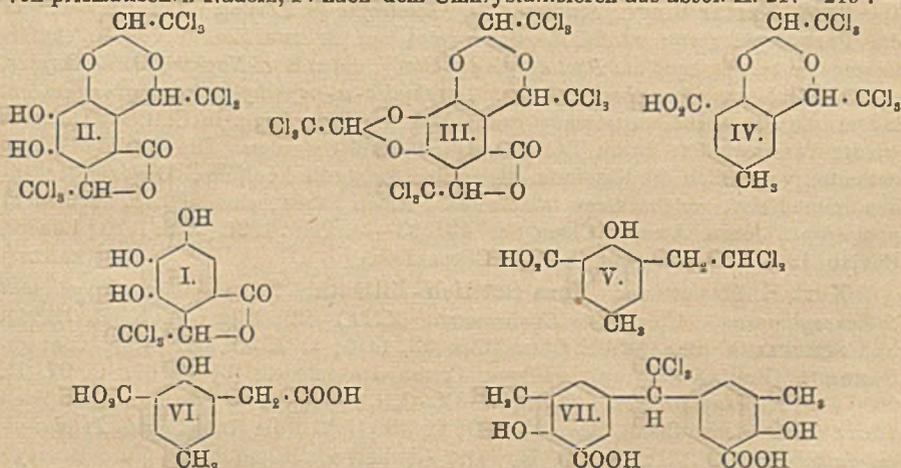
K. Pfister, *5-Nitro-4-oxy-3-methylbenzoesäure*. Als MAHON (Amer. Chem. Journ. 4. 186) 4-Oxy-3-methylbenzoesäure bei hoher Temp. nitrierte, glaubte er, ein Mononitroderiv. erhalten zu haben; aus den von ihm beschriebenen Eigenschaften geht aber hervor, daß *2-Methyl-4,6-dinitrophenol* entstanden war, indem das Carboxyl durch eine zweite Nitrogruppe ersetzt wurde. *5-Nitro-4-oxy-3-methylbenzoesäure*, $C_8H_7O_5N$, aus p-Oxy-m-toluylsäure und Salpeterschwefelsäure unter den üblichen vorsichtigen Bedingungen in fast theoretischer Ausbeute, blaß citronengelbe Nadeln aus Eg., F. 240°, fast unl. in k. W., wl. in h. Bzl., l. in A., Ä., Eg.; *Methylester*, citronengelbe Krystalle, F. 103°, liefert bei der Red. *5-Amino-4-oxy-3-methylbenzoesäuremethylester*, F. 141°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 375–76. Febr. 1921. [2/12. 1920.] Rosebank, New York, G. SIEGLE Corporation of Amer.) FRANZ.

Rupchand Lilaram Alimohandani und Andrew Norman Meldrum, *Derivate der Gallussäure. II. Teil. Gallussäure (und die Kresotinsäuren) und Chloral*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 117. 964; C. 1920. III. 794.) Chloral und überschüssige Gallussäure werden durch konz. H_2SO_4 zu *3,4,5-Trioxy-2-trichloromethylphthalid* (I.) kondensiert. Wendet man Chloral im Überschuß an, so entsteht aus dem zuerst gebildeten Phthalid (I.) nach der Gleichung: $C_{12}H_5O_6Cl_3 + 2CCl_3 \cdot CHO = C_{12}H_5O_6Cl_6 + H_2O$ eine Verb., der Vf. die Formel II. geben. Bei großem Überschuß von Chloral bildet sich Verb. III. Bei der Behandlung mit einer k. alkal. Lsg. geht III. in II. über; III. wird auch stets als Nebenprod. bei der Darst. von II. erhalten. — p-Kresotinsäure gibt mit Chloral Verb. IV., die beim Kochen mit Zn-Staub u. Eg. in V. übergeht; durch Schmelzen mit Alkali wird V. in VI. übergeführt. o-Kresotinsäure reagiert mit Chloral nach der Gleichung: $2C_6H_4O + CCl_3 \cdot CHO = C_{12}H_{10}O_6Cl_3 + H_2O$; Vf. schreibt dem Kondensationsprod. Formel VII. zu.

Experimentelles. *3,4,5-Trioxy-2-trichloromethylphthalid* (I.), $C_8H_5Cl_3$. 24 g Gallussäure u. 10 g Chloralhydrat werden durch starkes Schütteln in 100 cem

¹⁾ Die Ausdrücke *acide pyrogallique* und *pyrocatechique* des Originals sind nach brieflicher Mitteilung des Autors durch *acide pyrogallolcarbonique* und *protocatechique* zu ersetzen. Der Ref.

94–95% ig. H_2SO_4 in Lsg. gebracht. Nach etwa 48 Stde. filtriert man nach dem Abkühlen in einer Kältemischung von etwas abgeschiedener Gallussäure ab und gießt dann auf Eis. Ausbeute 12 g. Aus Aceton + Chlf. Doppelpyramiden, F. 210 bis 212°. — *Triacetylderiv.* $C_{15}H_{11}O_6Cl_3$. B. mit Essigsäureanhydrid bei Ggw. einiger Tropfen konz. H_2SO_4 . Aus absol. A. in glänzenden, seidigen Nadeln, F. 172°. — *Lacton von 7,8-Dioxy-2,4-bistrichloromethyl-6- β -trichloro- α -oxäthyl-1,3-benzodioxin-5-carbonsäure* (II.), $C_{13}H_9O_6Cl_3$. B. aus 24 g Gallussäure, 40 g Chloralhydrat und 100 ccm H_2SO_4 . Nach 4 Tagen gießt man auf Eis 40 g. Die Verb. krystallisiert aus CH_3OH u. A. mit Krystallalkohol in durchsichtigen, derben Tafeln, die an der Luft verwittern; sie verlieren den A. vollständig bei 100–110° und schm. dann bei 277–279° unter Zers. — Bildet eine gelbe *Dinatrium- u. Dikaliumverb.*, $C_{13}H_9O_4Cl_3(ONa)_2$ u. $C_{13}H_9O_4Cl_3(OK)_2$. — *Dimethylderiv.*, $C_{15}H_9O_6Cl_3$. Mit Methylsulfat. Aus Eg. prismatische Nadeln; nach dem nochmaligen Umkrystallisieren aus Aceton. F. 192–193°. — *Diacetylderiv.*, $C_{17}H_9O_6Cl_3$. Aus Eg. Büschel von prismatischen Nadeln, F. nach dem Umkrystallisieren aus absol. A. 217–219°. —



Dibenzoylderiv., $C_{27}H_{13}O_8Cl_3$. Aus Eg. und dann aus A. krystallisiert, dünne, prismatische Nadeln, F. 234–236°. — *Lacton von 7,8- $\beta\beta\beta$ -Trichloroäthylidendioxy-2,4-bistrichloromethyl-6- $\beta\beta\beta$ -trichloro- α -oxäthyl-1,3-benzodioxin-5-carbonsäure* (III.), $C_{16}H_4O_6Cl_{12}$. B. aus 20 g Gallussäure, 60 g Chloralhydrat und 250 ccm 94–96% ig. H_2SO_4 . Nach 3 Tagen wird die abgeschiedene M gesammelt, getrocknet und zur Entfernung von (II.) mit Aceton extrahiert. Ausbeute 10 g. Amorphes Pulver, unl. in den meisten organischen Fll. Es beginnt bei 250° zu verkohlen und schm. beim schnellen Erhitzen bei 268–270°. — *6-Methyl-2,4-bistrichloromethyl-1,3-benzodioxin-8-carbonsäure* (IV.), $C_{12}H_8O_4Cl_3$. Die Lsg. von 20 g p-Kresotinsäure u. 40 g Chloralhydrat in 150 ccm 98–100% ig. H_2SO_4 gießt man nach 5 Tagen auf Eis. Unveränderte Kresotinsäure entfernt man mit wenig absol. A. Ausbeute 20 g. Wl. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Aus Aceton schneeweiße Nadeln, F. 285 bis 286° unter Zers. — *Na-Salz*, $C_{12}H_7O_4Cl_3Na$ weiß, krystallinisch. — *4-Oxy-5- $\beta\beta$ -dichloroäthyl-m-tolylsäure* (V.), $C_{10}H_{10}O_3Cl_2$. Nach 1-stdg. Erhitzen mit Zn-Staub und Eg. verdünnt man mit W. und kocht dann noch 15 Min. Beim Abkühlen nadelförmige Krystalle. Aus Bzl. krystallisiert, F. 205–207°. Charakteristisch ist das *Ca-Salz*, $C_{10}H_{10}O_3Cl_2Ca \cdot 4H_2O$. Dünne, glänzende Nadeln. — *6-Oxy-5-carboxy-m-tolyllessigsäure* (VI.), $C_{10}H_{10}O_5$. B. aus V. durch Verschmelzen ($\frac{1}{2}$ Stde.) mit der 5 fachen Menge KOH bei 250–260°. Aus Eg. weiche Nadeln, F. 257° unter Zers. — *$\beta\beta\beta$ -Trichloro-4,4'-dioxy- α -di-m-tolyläthen-5,5'-dicarbonsäure* (VII.), $C_{18}H_{10}O_6Cl_3$.

Die Lsg. von 5 g o-Kresotinsäure, 5 g Chloralhydrat in 50 cem 94—95%ig. H_2SO_4 wird nach 3 Tagen auf Eis gegossen. 7 g. Wl. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Aus Eg. ein mkr. Pulver, F. 283—285° unter Zers. (Journ. Chem. Soc. London 119. 201—9. Febr. 1921. [27/10. 1920.] Indien, Ahmedabad, Madharlal Raachhodlal Science Inst.)
SONN.

Julius v. Braun und Karl Moldänke, *Styrol aus Äthylbenzol*. Behandelt man [α, β -Dibromäthyl]-benzol, das nach RADZISCEWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 6. 493) in 90%ig. Ausbeute erhalten werden kann, in Ä. mit 1 Atom Mg zunächst unter zeitweiliger Kühlung mit W., zum Schluß auf dem Wasserbade, so entsteht Styrol in 70%ig. Ausbeute neben wenig fl. Distyrol. Mit Zn in Ä. oder Aceton läßt sich das Br ebenfalls herausnehmen, jedoch entstehen fast ausschließlich hochsd. Polymerisationsprodd. des Styrols, vielleicht Gemenge von Distyrol und Metastyrol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 618—19. 9/4. [7/1.] Berlin, Landwirtschaftl. Hochsch.)
RICHTER.

Bawa Kartar Singh, *Studien über Phototropie in Lösung. Teil I*. Während die Phototropie fester Stoffe möglicherweise auf B. und Zerfall von Molekularaggregaten beruht, muß die *Phototropie gel. Stoffe*, die z. B. α -Naphthylaminocampher, *m*-Phenylbenzylaminocampher und *ar*. Tetrahydro- α -naphthylaminocampher zeigen, indem die am Licht auftretende grüne Färbung ihrer Lsgg. in Chlf. im Dunkeln wieder verschwindet, durch Tautomerisation erklärt werden. Die farblosen Lsgg. enthalten vermutlich die Ketoform, die grünen Lsgg. die Enolform. Die entsprechenden Iminoderiv., welche keine tautomeren Formen haben, sind in Lsg. auch nicht phototrop. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 333—34. Febr. 1921. [20/8. 1920.] Lahore, Punjab, Indien, Government College, Chem. Lab.)
FRANZ.

Kurt H. Meyer und Hans Gottlieb-Billroth, *Triphenylvinylalkohol und 9-Benzoylfluoren*. (Über *Keto-Enolisomerie*, XIII) (12. Mitt. vgl. K. H. MEYER und SCHOELLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1410; C. 1920. III. 665.) Die von GARDEUR (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [3] 34. 67; C. 97. II. 660) als *Triphenyläthanon*, $(C_6H_5)_3CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, aufgefaßte Verb. besitzt nach BILTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 650; C. 99. I. 838) die Konst. eines *Triphenylvinylalkohols*, $(C_6H_5)_3C : C(OH) \cdot C_6H_5$. Die Vf. haben nun gefunden, daß 9-Benzoylfluoren, das in k. Alkali völlig unl. ist und in frisch bereiteter alkoh. Lsg. kein Br entfärbt, durch Zusatz des Anderthalbfachen der berechneten Menge verd. NaOH zu der Lsg. in CH_3OH -Chlf. und Eingießen in sehr verd. eiskalte HCl oder durch Zers. des beim Abkühlen seiner Diäthylaminlsg. ausgeschiedenen Salzes mit HCl quantitativ in seine Enolform, den *Phenyläthylphenylvinylalkohol*, verwandelt werden kann. Dieser löst sich in k. verd. NaOH klar auf, entfärbt in alkoh. Lsg. augenblicklich Br u. gibt mit $FeCl_3$ in A. einen sich schnell lösenden Nd., jedoch keine Färbung. In festem Zustande verwandelt er sich innerhalb weniger Stdn. in das farblose Keton zurück. In Lsg. stellt sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen ein. Die Enolkonstante des 9-Benzoylfluorens ist 0,4. Da nun der sogenannte Triphenylvinylalkohol in Alkali unl. ist und kein Br aufnimmt, besitzt er zweifellos die Ketonformel. Alkoh. Kali führt keine Enolisierung herbei, das vom Enol sich ableitende Na-Salz scheidet mit W. sofort das Keton ab. Triphenyläthanon verhält sich also wie Malonester. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 575—78. 9/4. 1921. [23/12. 1920.] München, Akad. d. Wiss.)
RICHTER.

Kurt H. Meyer und Heinrich Hopff, *Darstellung der Enolformen aus Acetessigester und Acetylaceton*. (Über *Keto-Enolisomerie*, XIV) (13. Mitt. s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 575; vorst. Ref.) Die reine Enolform des Acetessigesters wurde durch Kombination der früher beschriebenen Methoden (vgl. K. H. MEYER und SCHOELLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1410; C. 1920. III. 665) in der Weise

dargestellt, daß zunächst durch Dest. im Glaskolben hochprozentiges Enol bereitet und dieses durch Fraktionierung aus Quarzgefäßen vom Keton getrennt wurde. $n_D^{10} = 1,4475$. Nach dem gleichen Verf. wurde 99% ig. Enolform des Acetylacetons gewonnen. $n_D^{10} = 1,4622$, für 100% ig. Enol berechnet 1,4625. Wird Acetylacetone direkt aus Quarz unter Vermeidung aller katalytischen Einflüsse destilliert, so erhält man im Vorlauf enolreiches Prod.; der ketonreiche Rückstand lagert sich außerordentlich rasch zum Gleichgewichtskörper um. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 579—80. 9/4. 1921. [23/12. 1920.])

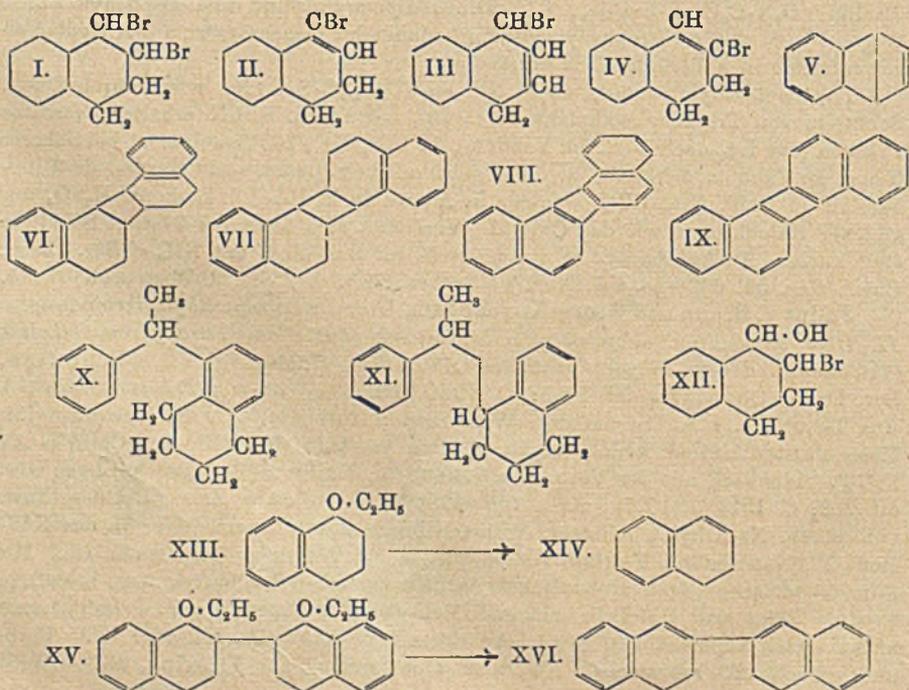
RICHTER.

Hans Lecher und Kurt Simon, *Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels. IV: Über Arylschwefelrhodanide* (3. Mitteil. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 577; C. 1920. III. 45). Es wird die Frage untersucht, ob in Verb. des Typus $ArS \cdot SCN$ „Arylcyanidsulfide“ mit homöopolarer Bindung oder „Arylschwefelrhodanide“ mit heteropolarer Bindung zwischen den S-Atomen vorliegen. Das durch 20stdg. Schütteln von o-Nitrophenylschwefelchlorid mit 1 Mol. K-Rhodanid in Bzl. oder durch Umsetzung von o-Nitrophenylmercaptan mit Rhodan (aus weißem Bleirhodanid und Br) in Ä. unter Eiskühlung darstellbare o-Nitrophenylschwefelrhodanid, $C_6H_4O_2N_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C \cdot N$, zeigt das für eine Verb. der 2. Art vorauszuiehende Verh., d. h. es ist in seinen Umsetzungen dem o-Nitrophenylschwefelchlorid sehr ähnlich, während sich für die Reaktionsfähigkeit des freien Rhodans keine Andeutung findet; die Bindung zwischen dem Arylschwefelkomplex und der Rhodangruppe ist demnach nicht als disulfidartig, sondern als polar anzusehen. — Die Verb. bildet gelbe Krystalle (aus CCl_4), F. 93—94°; sl. in Bzl. u. Essigester, wl. in k. Ä., Lg., CCl_4 , reichlich in fl. SO_2 ; die gesättigte Lsg. gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung. Verpufft bei starkem Erhitzen, zers. sich bei 3stdg. Erhitzen auf 200° in Bzl. Grünblau l. in alkoh. Kali; mit überschüssigem NH_3 in Bzl. entstehen o-Nitrophenylschwefelamid und NH_4SCN , mit Dimethylanilin [o-Nitrophenyl]-[p'-dimethylaminophenyl]-sulfid, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, mit Thiophenol ein Gemisch von o-Nitrodiphenyldisulfid, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_5$, 0,0'-Dinitrodiphenyldisulfid und Diphenyldisulfid. Gegen W. ist das o-Nitrophenylschwefelrhodanid im Gegensatz zum o-Nitrophenylschwefelchlorid außerordentlich beständig.

Triphenylmethylrhodanid, $C_{20}H_{15}NS = (C_6H_5)_3C \cdot S \cdot C \cdot N$, wird durch 2stdg. Schütteln von Triphenylmethylchlorid in Bzl. mit 1 Mol. $KSCN$ erhalten; farblose Prismen (aus Lg. nach Dest. im Vakuum), F. 137°, Kp_4 203°, sublimiert bei höherer Temp. im Vakuum merklich, ist unter gewöhnlichem Druck nicht unzers. destillierbar; sl. in Chlf., Bzl., CCl_4 , weniger in Ä., wl. in k. PAe., l. in konz. H_2SO_4 mit gleicher Halochromie wie das Chlorid. Verändert sich nicht bei 24stdg. Schütteln oder kurzem Aufkochen mit W.; reagiert in sd. Bzl. nicht mit NH_3 . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 632—38. 9/4. [10/1.] München, Lab. d. Akad. d. Wissensch.) HÖ.

Julius v. Braun und Georg Kirschbaum, *Über Benzopolymethylenverbindungen. II. Über bromhaltige alicyclische Substitutionsprodukte des Tetrahydronaphthalins (Tetralins) und über Dihydronaphthalin (Δ^1 -Dialin)*. (I. Mitt. vgl. Vff. u. SCHUMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1155; C. 1920. III. 245.) *ac.- α,β -Dibromtetralin* (I.). Aus Tetralin u. 4 At. Br auf dem Wasserbade; Ausbeute 50% der Theorie. (Ein Monosubstitutionsprod. konnte nicht erhalten werden.) Krystalle aus Chlf. + A., F. 70°. Identisch mit der Verb. von STRAUSS u. LEMMEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 232; C. 1913. I. 1027). Kp_{12} 165—173° unter minimaler Zers. Bei der Einw. von alkoh. Na-Äthylat entsteht, wahrscheinlich unter intermediärer B. des KW-stoffs V., Naphthalin. Tertiäre Amine wirken bei Wasserbadtemp. kaum ein. Mit primären u. sekundären aromatischen Aminen entstehen hochmolekulare, bromfreie Prodd. Trägt man 1 Mol. Bromid in 3 Mol. eiskaltes Piperidin ein, so erhält man neben etwas Naphthalin in 80% ig. Ausbeute *Bromdialin* (II., III. oder IV.). Farb- und geruchlose, bei starkem Abkühlen nicht erstarrende Fl., Kp_{15} 137°. Wird

durch H_2 u. Pd sofort zu Tetralin reduziert. Mit Br u. CS_2 entsteht *Bromdialindibromid*, $C_{10}H_8Br_2$. Blättchen aus Chlf. + A., F. 71° . — Bei der Einw. von Zn und A. auf α,β -Dibromtetralin bei 60° entstehen neben 80% Δ^1 -Dialin schwerer flüchtige Prodd. — In Bzl., namentlich aber in Ä. u. Aceton, erfolgt mit Zn lebhaftere Rk. unter B. des 8 fachen *Polymeren* des Dialins $[C_{10}H_{10}]_8$. Mol.-Gew. in Bzl. ca. 960. Gelbes Pulver, sintert bei 212° , F. 220° . L. in Chlf. und h. Bzl., daraus durch A. fällbar. Reines Δ^1 -Dialin wird durch längeres Kochen mit $ZnCl_2$ oder $ZnBr_2$ in Ä. kaum verändert. Gegen Licht und Wärme ist es sehr widerstandsfähig. Durch konz. H_2SO_4 wird es in eiskalter Lag. in PAe. oder Bzl. zu *Bis-Dialin*, $C_{20}H_{20}$ (VI. oder VII.), polymerisiert, das durch anhaltendes Abkühlen zum Teil erstarrte. Farblose Krystalle, F. 93° , Kp_{12} $243-245^\circ$, wl. in k. A. Mol.-Gew. in Bzl. 241. Bei der Dest. des Bis-Dialins über PbO entsteht neben wenig Naphthalin u. Tetralin zu $60-70\%$ *Bis-Naphthaliden*, $C_{20}H_{12}$ (VIII. oder IX.), während der fl. Anteil des Bis-Dialins nur $10-20\%$ hiervon liefert und daher ein Isomeres enthalten dürfte. Bei der Oxidation der Bis-Dialine mit $KMnO_4$ entsteht zunächst Phthalonsäure, dann Phthalsäure. — *Bis-Naphthyliden*, $C_{20}H_{12}$. Mol.-Gew. in Bzl. 264. Gelbes Pulver aus A., F. 165° . Entsteht auch beim Erhitzen von Bis-Tetralin mit 2 Atomen S auf 205° . — Durch Kondensation von Tetralin mit Styrol nach KRÄMER u. SPILKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24 2785; C. 91. II. 900) wurde ein *KW-stoff* $C_{18}H_{20}$ (X. oder XI.) als zähes Öl vom Kp_{22} $221-225^\circ$ erhalten, der isomer mit einem Kondensationsprod. aus Dialin u. Xylol sein müßte. Da bei der Einw. von H_2SO_4 auf Gemische von Dialin mit aromatischen Verdünnungsmitteln ähnliche KW-stoffe nicht entstehen, tritt offenbar die Selbstkondensation des Dialins ganz in den Vordergrund. — Reines Δ^1 -Dialin liefert die Entbromung von Dibromtetralin mit 1 Atom Mg in gewöhnlichem Ä.; Anwesenheit von Spuren A. lähmt die Rk. völlig. Ausbeute quantitativ. F. -8° ; Kp_{16} 91° ; D.²⁴ 0,9963. Riecht viel intensiver als Tetralin.



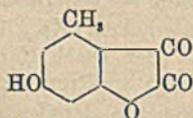
ac.- α -Oxy- β -bromtetralin (XII). Durch Kochen von Dibromtetralin in acetonisch-wäss. Lsg.; Ausbeute fast quantitativ. Krystalle aus verd. A., F. 112°. I. l. in organischen Lösungsmitteln. Mit HBr-Gas in Bzl. entsteht Dibromtetralin vom F. 70°, mit alkoh. KOH Δ^1 -Dialinoxid. Die Konst. des Bromhydrins folgt aus der Struktur der analogen Verbb. mit offener Kette von HELL u. HOERING u. aus der Struktur der folgenden Alkoxyderiv., welche durch Erwärmen des Dibromtetralins mit 4–5 Tln. der Alkohole auf dem Wasserbade entstehen. — *ac.- α -Methoxy- β -bromtetralin*, $C_{11}H_{13}OBr$. Kp.₁₃ 151–152°. — *ac.- α -Äthoxy- β -bromtetralin*, $C_{13}H_{15}OBr$. Kp.₁₁ 171–172°. — *ac.- α -Amyloxy- β -bromtetralin*, $C_{15}H_{17}OBr$. Deriv. des γ -Amylalkohols (vgl. v. BRAUN, KÖHLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51 92. Anm. 2; C. 1918. I. 441). Kp.₁₅ 175–180°. — *ac.- α -Allyloxy- β -bromtetralin*, $C_{13}H_{15}OBr$. Kp.₁₁ 171°. Liefert ein öliges Dibromid. — Die Alkoxybromtetraline reagieren in reinem Zustande leicht mit Mg; die beim Aufbewahren eintretende minimale Zers. reicht hin, um die Rk. völlig zu verhindern. Bei der Einw. von 1 Atom Mg auf *ac.- α -Äthoxy- β -bromtetralin* entstehen offenbar primär die Äther XIII. und XV., die jedoch nicht rein erhalten werden konnten, da sie leicht A. abspalten, so daß das Reaktionsprod. vorwiegend aus Δ^1 -Dialin und β, β' -Bisdialin (XVI.) besteht u. durch Kochen mit verd. H_2SO_4 gänzlich in diese Verbb. verwandelt werden kann. — β, β' -Bisdialin, C_8H_{12} . Weiße Blättchen aus A., F. 156°, wl. in A. u. Ä. Die alkoh. Lsg. fluoresciert violett. Bei der Red. mit Na u. A. entsteht β, β' -Bis-Tetralin, $C_{20}H_{24}$. Farblose Blättchen aus A., F. 113°. Liefert bei der Dest. über PbO β, β' -Dinaphthyl vom F. 186°. Aus β, β' -Bisdialin entsteht letzteres glatt durch Einw. von Br in Chlf. bei 0°. — Bei Verss., die α -Alkoxy- β -bromtetraline zu Äthern des *ac.- α -Tetralols* zu reduzieren, wurden bisher nur Tetralin u. Dialin erhalten. — *α -Acetoxy- β -bromtetralin*, $C_{13}H_{13}O_2Br$. Durch Eintragen von 1 Teil Dibromtetralin in eine h. Lsg. von geschmolzenem $KC_2H_3O_2$ in 4 Teilen Eg, kurzes Aufkochen u. rasches Abkühlen. Glänzende Nadeln aus A., F. 95–96°. Wl. in k., zll. in w. A. Mit rauchender HCl + A. bei 50–60° entsteht α -Oxy- β -bromtetralin. — α, β -Dichlor-tetralin, $C_{10}H_8Cl_2$. Aus Tetralin u. Cl bei 100°. Nicht ganz rein erhalten. Kp.₃₀ 155 bis 160°. Liefert mit A. u. Zn in 50%ig. Ausbeute Δ^1 -Dialin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 597–618. 9/4. [7/1.] Berlin Landwirtschaftl. Hochschule.) RICHTER.

Otto W. Cook und Viktor J. Chambers, *Die Kondensation von Acetylen mit Benzol und seinen Derivaten in Gegenwart von Aluminiumchlorid*. VARET u. VIENNE (C. r. d. l'Acad. des sciences 164. 1375) erhielten bei Einw. von Acetylen auf Bzl. in Ggw. von $AlCl_3$ ein Prod., das 80% Styrol, 15% a. Diphenyläthan und 5% Dibenzyl enthielt. Bei möglichst genauer Wiederholung dieses Vers. wurden, als das Prod. mit Dampf dest. wurde, Spuren von Styrol, etwas a. Diphenyläthan und ein teerer Rückstand erhalten, der bei der fraktionierten Dest. weiteres Diphenyläthan und 9,10-Dimethylantracenyhydrin, braune Nadeln aus A., F. 181°, ergab. Letzteres konnte auch aus a. Diphenyläthan und Acetylen gewonnen werden, und dürfte somit auch auf diesem Wege bei dem Vers. entstanden sein. Aus 200 g Bzl., 50 g $AlCl_3$ u. 15–20 g C_2H_2 werden im Mittel 10–15 g a. Diphenyläthan u. 10 g Dimethylantracenyhydrin erhalten. Durch Abwandlung der Arbeitsbedingungen konnte die Ausbeute an Styrol nicht gesteigert werden, so daß das Ergebnis von VARET und VIENNE nicht erklärt werden kann. Aus Toluol und C_2H_2 wurden Xylol, Mesitylen, Pseudocumol, die in Nebenrkk. entstehen, 2,7-Dimethylantracen, gelbe Krystalle aus Bzl., F. 243,5°, das wohl aus dem zu erwartenden 2,7,9,10-Tetramethylantracenyhydrin durch Einw. von $AlCl_3$ gebildet wird, wenig β -Methylantracen, F. 205°, und sehr wenig 1,6-Dimethylantracen, F. 240°, erhalten; p-Methylstyrol, das, falls die Anthracene durch Kond. von Styrolen entstanden, 3,7-Dimethylantracen liefern müßte, wurde nicht beobachtet. Chlorbenzol (200 g) gibt mit C_2H_2 in Ggw. von $AlCl_3$ (50 g) 25 g a. p,p-Dichlordiphenyläthan, Kp.₃₀ 210

bis 212°, Kp.₇₆₀ 319—321° und einen nicht destillierenden, in Eg. l., noch nicht identifizierten Stoff. Aus *Dimethylanilin* erhält man wenig *α, p, p*-*Tetramethyl-diaminodiphenyläthan*. *Phenol*, *Benzoessäuremethylester* und *Anilin* bilden mit AlCl_3 Molekularverb., die nicht mit C_2H_2 reagieren; *Essigsäurephenylester* wird durch AlCl_3 in *p*-*Oxyacetophenon* umgelagert; *Nitrobenzol* reagiert nicht mit AlCl_3 . (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 334—40. Febr. 1921. [23/8. 1920.] Rochester, Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

P. Karrer und **J. Ferla**, *Über Oxycarbonylverbindungen. V. Die Einwirkungsprodukte von Dicyan und Chlorwasserstoff auf Resorcin und Orcin*. (IV. Mitt. s. KARRER und WIDMER, Helv. chim. Acta 3. 392; C. 1920. III. 378.) Beim Einleiten von HCl und C_2N_2 in eine gekühlte äth. Lsg. von Resorcin entsteht ein gelber Nd. von Imidhydrochloriden, aus dessen wss. Lsg. sich nach mehrstündigem Stehen 2,4,2',4'-Tetraoxybenzil ausscheidet, während in den Mutterlaugen Resorcylglyoxylsäure u. ihr NH_4 -Salz zurückbleiben. — 2,4,2',4'-Tetraoxybenzil, $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$. Wird durch Auskochen mit W. von einer N-haltigen Verunreinigung befreit. Bräunlichgelbe Drusen aus verd. A., F. 256° (Zers.). — *Phenylhydraxon*, $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$, Krystalle aus A., F. 263° (Zers.). — *Tetramethyläther*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Säulen aus A., F. 125—126°. — *Resorcylglyoxylsäure*, $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H})^1$. Gelbe Nadeln aus W. oder Ä. + Lg., F. 168°, ll. in A., Ä. u. w. W. Mit FeCl_3 in wss. Lsg. Braunfärbung. Identisch mit der nach BÜLOW u. WAGNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1949; C. 1903. II. 294) dargestellten Säure vom F. 167—168°; der von ihnen angegebene F. 193° muß auf einem Druckfehler beruhen. *NH₄-Salz*, gelbe Nadeln, sl. in W., zll. in A. *Ag-Salz*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_5\text{Ag}$. Nadeln, die sich rasch dunkel färben. — Der bei gleicher Behandlung von Orcin entstehende Nd. entspricht in seiner Zus. ungefähr der Verb. $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)^2\text{C}(\text{NH}\cdot\text{CCl}\cdot\text{NH})^1\text{HCl}$; infolge des raschen Ausfallens dieser Verb. findet Umsetzung mit einem zweiten Mol. Orcin nicht statt.



Liefert beim Aufkochen mit W. *Orcylglyoxylsäureanhydrid* (s. nebensteh. Formel). Gelbe Nadelchen, zll. in h. W., A. und Ä., F. 212° unter Dunkelfärbung. Die wss. Lsg. bläut Kongopapier. Mit Dimethylsulfat in NaOH entsteht *Dimethylorcylsäuremethylester*, $(\text{CH}_3\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)^2(\text{CO}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3)^1$. Weiße Krystalle aus verd. A., F. 73—74°. Liefert beim Erhitzen mit 5%ig. NaOH *Dimethylätherorcylglyoxylsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5$. Nadeln aus Bzl., F. 138—139°, ll. in Alkalien. — Bei der Red. der Orcylglyoxylsäure mit Zn und Essigsäure bei 60° entsteht Orcin. (Helv. chim. Acta 4. 203—12. 15/3. [22/1.] Zürich. Univ.-Lab.)

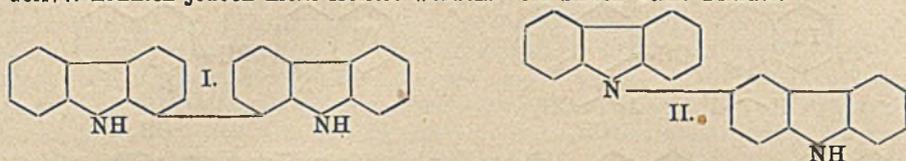
RICHTER.

R. Robinson, *Die Konstitution des Indigotins*. Aufstellung einer Formel, welche dem chinoiden Charakter des Indigotins, seiner leichten Reduzierbarkeit u. seinem Verb. gegen Ketonreagenzien u. der Abwesenheit von cis-trans-Modifikationen Rechnung trägt, und einer daraus abgeleiteten Formel, bei der 2mal eine Partialvalenzenbildung zwischen chinoidem O und auxochromem N angenommen wird. Eine der letzteren analoge Formel wird für das Indanthren aufgestellt. Die Farblosigkeit der Indigoküpe beruht auf dem Vorhandensein nur 1 chinoiden Zentrums, bei der farbigen Indanthrenküpe liegt Chinhydronb. vor. Die bei der Oxydation von Indigotin u. Indanthren auftretenden braungelben Dehydroderiv. haben wahrscheinlich eine verstärkte Bindung zwischen N und O. Indigotin verliert an Farbstärke durch Schwächung der basischen Funktion, so ist das Dibenzoylindigotin gelb. Die an zweiter Stelle genannte Formel läßt sich auf alle indigoiden Körper anwenden, sie wird gegeben für Indirubin und Thionylindigo. Das Indigochromophor von CLAASZ wird nicht allen Tatsachen gerecht. (Journ. Soc. Dyers Colourists 37. 77—79. März.)

SÜVERN.

William Henry Perkin jun. und **Stanley Horwood Tucker**, *Die Oxydation*

von Carbazol. Bei der Oxydation von Carbazol in Acetonlsg. mit KMnO_4 entstehen 2 kristallisierte *Dicarbazyle* (A und B) der Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2$, und als Hauptprod. eine amorphe Substanz. Eines der beiden *Dicarbazyle* muß nach Vf. dem Typus I. oder II. angehören. Alle 3 Substanzen können nitrirt und bromirt werden. Sie reagieren unter bestimmten Verhältnissen mit Essigsäureanhydrid; bestimmte Acetyl-deriv. konnten jedoch nicht isolirt werden. Sie bilden keine Pikrate.

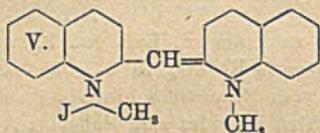
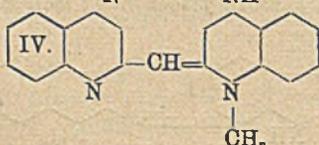
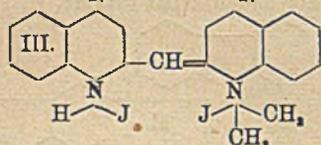
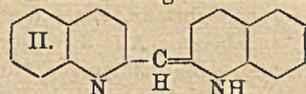
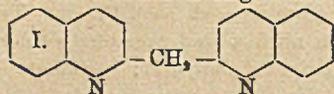


Experimentelles. Zur Oxydation gibt man zu einer sd. Lsg. von 100 g Carbazol in 700 g reinem Aceton 100 g fein gepulvertes KMnO_4 in 2 Anteilen. Beim Verdampfen des Filtrats u. der Acetonextrakte vom Braunstein hinterbleiben 110 g einer braunen M. Man löst in Bzl.; beim Abkühlen scheidet sich Substanz A (20 g) ab. Die Mutterlauge vermischt man mit dem doppelten Volumen Bzl.; im Laufe von einigen Tagen scheiden sich 5 g einer weißen, mkr. Substanz (B) ab. Aus dem Aceton-Bzl.-Gemisch destilliert man das überschüssige Aceton ab und gießt dann in h. A.; dabei fällt eine flockige Substanz (C), die trocken 70–75 g wiegt, aus. — *Dicarbazol A*. Aus Bzl. feine Krystalle, die an der Luft verwittern, demnach Krystallbenzol enthalten. Die Lsg. in Aceton besitzt schwach violette Fluorescenz und setzt große Krystalle mit schwach stahlblauem Schimmer ab. Wl. in A. und Eg., ll. in Nitrobenzol und Naphthalin. — Die Lsg. in k., konz. H_2SO_4 hat eine grüne Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens HNO_3 in Tiefblau umschlägt. F. 220–221° (224–225° korr.). *Dicarbazol B*. Aus Bzl. + Aceton u. Aceton umkrystallisiert, F. 265°. Nochmals aus Essigsäureanhydrid krystallisiert, F. 268° (273° korr.). Es krystallisiert auch aus Nitrobenzol, Anilin, Pyridin, Toluol und Xylol. Es ist unl. in k., konz. H_2SO_4 mit tiefgrüner Farbe, die durch einen Tropfen konz. HNO_3 nicht verändert wird. — *Substanz C* konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Ll. in Bzl., Toluol, Pyridin, Chlf. u. h. Essigester mit roter Farbe, ziemlich ll. in h. CH_3OH und A., Eg., Essigsäureanhydrid, Anilin und Ä., weniger in Aceton, PAe. und Amylalkohol; unl. in verd. NaOH -Lsg., NH_4OH und konz. HCl . Sie wird aus ihren Lsgg. durch A., W. u. $\text{CH}_3\text{-COOH}$ gefällt. L. in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe. (Journ. Chem. Soc. London 119. 216–25. Febr. [21/1.] Oxford, Org.-chem. Lab.)

SONN.

Günter Scheibe, Über im Pyridinkern verknüpfte Di- und Trichinolylmethane. II. Mitteilung: Symm. Dichinolyl-2-methan und die Synthese des Pseudoisocyanins und des Chinolinrots. (Mitbearbeitet von Ernst Roßner.) (I. Mitt. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2064; C. 1921. I. 176.) *Dichinolyl-2-methan* (I). Aus 1 Mol. 2 Chlorchinolin u. 1,5–2 Mol. *Chinaldin* bei 180–210°, neben wenig Trichinolyl-2-methan. Zur Reinigung fällt man die h. alkoh. Lsg. mit überschüssiger Pikrinsäure u. zerlegt das ausfallende Dipikrat des Dichinolylmethans mit Alkali. Bei Anwesenheit größerer Mengen von Trichinolylmethan schüttelt man die Lsg. in Bzl. mit kleinen Portionen n. HCl aus, übersättigt die Extrakte mit Alkali u. verarbeitet diejenigen Fraktionen, die hellgelb rötlich sind und durch überschüssige Säure fast farblos gel. werden. Derbe, schwach gelbrötliche Prismen aus Bzl. + PAe. Beginnt bei 98° sich zu röten und zu sintern, F. 102–103°. Ll. in organischen Lösungsmitteln, unl. in W. Beim Erwärmen der Lsgg. tritt eine intensiv gelbrote Färbung (2 Absorptionsstreifen im Grün) auf, welche auf teilweise Übergang in die Farbbase II. beruht. Diese bildet feuerrote Nadeln vom F. 103°, gibt mit der weißen Verb. keine F.-Depression und läßt sich durch Zusatz von Alkali zu der alkoh. Lsg. in

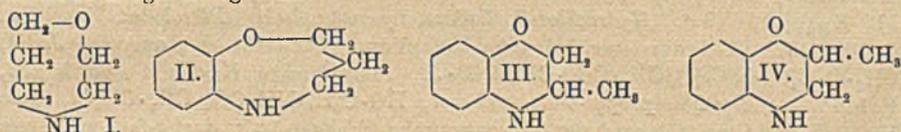
die weiße Verb. zurückverwandeln, bei deren Darst. sie auch als Nebenprod. erhalten wird. Die alkoh. Lsg. beider Verbb. wird durch wenig Säure weinrot ge-



färbt, durch weiteren Säurezusatz völlig entfärbt. — *Monopikrat*, $C_{21}H_{17}O_7N_5$. Rote Nadeln mit $1CH_2OH$ aus methylalkoh. Lsg., zers. sich bei 239° , swl. Das analoge *Monopikrat des Trichinolyl-2-methans*, $C_{24}H_{22}O_7N_6$, bildet wl., schwarzviolette Nadelchen, zers. sich bei 239° . — *Dipikrat*, $C_{31}H_{20}$.

$O_{14}N_6$. Gelbe Krystalle, F. 210° (Zers.). Swl. in A. u. Aceton. — Beim Erwärmen mit A. u. überschüssigem CH_2J auf 100° entsteht das *Dijodmethylat*, $C_{21}H_{17}O_7N_5J_2$ (III.). Orangerote Prismen aus W., zers. sich bei ca. 205° . Liefert bei der Einw. von Alkali *N-Methyl-2-chinolylenchinaldin*, $C_{20}H_{16}N_2$ (IV.), das in besserer Ausbeute durch Methylierung mit 1 Mol. Dimethylsulfat und Behandlung des Reaktionsprod. mit Alkali erhalten wird. Die sofort auftretende starke Farbigekeit des Additionsprod. beweist, daß der Chromophor schon während der Anlagerung durch Wandern des Säureradikals u. des H-Atoms vorgebildet wird. Rote Tafeln aus A. F. 156° , l. in A., Ä., Bzl., zeigt kontinuierliche Endabsorption vom Grün an. Liefert nur ein *Monopikrat*, $C_{28}H_{19}O_7N_6$, dunkelrote Blättchen aus A., zers. sich bei 184° . Die Anwesenheit einer Doppelbindung wird durch Titration mit Br in Eg. bewiesen, wobei gegen Ende geringe Mengen HBr abgespalten werden. Auf Zusatz von Soda zu der Dibromidlsg. unter Eiskühlung entsteht das *Bromid* $C_{20}H_{15}N_2Br$ mit Br am Methankohlenstoff. Zersetzliches, rotes, lichtempfindliches Pulver, liefert ein zersetzliches Pikrat. Die alkoh. Lsg. des Bromids gibt mit Säuren einen blauen Farbstoff, der durch Säureüberschuß wieder entfärbt wird. Bei fortgesetzter Bromtitration entsteht eine gelbe Verb. $C_{20}H_{13}N_2Br$. — Synthese des Pseudoisocyanins (vgl. O. FISCHER u. SCHEIBE, Journ. f. prakt. Ch. [2] 100. 86; C. 1920. III. 515). N-Methyl-2-chinolylenchinaldin, das in Ggw. von 1 Mol. Säure bereits den Farbstoffcharakter des Pseudoisocyanins besitzt, ihn aber gegen Alkalien nicht bewahrt, liefert mit überschüssigem Dimethylsulfat auf dem Wasserbade eine farblose M., die durch Lösen in A. in das einfach methylschwefelsaure Salz u. weiter mit KJ u. etwas KOH in Pseudoisocyanin (V.) in 80–85%ig. Ausbeute verwandelt wird. Besitzt die Eigenschaften des gewöhnlichen Pseudoisocyanins, mit dem es sich auch bei spektrophotometrischem Vergleich als identisch erwies. *Pikrat*, $C_{27}H_{21}O_7N_6$. Rote Prismen mit grünlichem Oberflächenglanz. — Synthese des Chinolinrots. Man erhitzt die tief dunkelrote, aus Dichinolyl-2-methan u. überschüssigem Benzalchlorid auf dem Wasserbade erhaltene Fl. mit der gleichen Menge Pyridin auf $150-160^\circ$, bis die Farbe dunkelviolett wird; Ausbeute 20–40% der Theorie. Die Identität ergab sich aus den Eigenschaften und bei spektrophotometrischem Vergleich. Durch diese Synthese erhält die Formel des Isochinolinrots von VONGERICHTEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45 3447; C. 1913. I. 298) eine starke Stütze. Die von A. W. HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 4) bei der Red. von *Isochinolinrot* erhaltene Verb. dürfte *Chinolyl-2 isochinolyl-1-methan* gewesen sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 786–95. 9/4. [21/1.] Düsseldorf, Akad. f. Medizin.) Ri.

Julius v. Braun und Otto Braunsdorf, *Synthese des Homomorpholins und des Benzohomomorpholins*. Die Synthese des Homomorpholins (I.) gelang nach verschiedenen vergeblichen Verss. derart, daß die aus Anilin u. γ -Brompropylbenzoesäureester entstehende Base $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ nach der Verseifung mit Äthylenoxyd behandelt und das erhaltene N-Phenyl- β -oxyäthyl- γ -oxypropylamin durch Dehydratation in N-Phenylhomomorpholin verwandelt wurde. Das p-Nitrosoderiv. desselben ließ sich unter B. des Homomorpholins spalten. Um zum Benzohomomorpholin (II.) zu gelangen, wurde N- γ -Oxypropyl-o-anisidin, durch Einw. von Brompropylbenzoesäureester auf Anisidin und Verseifung gewonnen, durch konz. HCl in N- γ -Chlorpropyl-o-aminophenol übergeführt. Durch Abspaltung von HCl durch Alkali ließ sich an dieser Verb. der beabsichtigte Ringschluß bewerkstelligen. Der Beweis, daß diese Rk. wirklich das Benzohomomorpholin und nicht die Verb. III. oder IV. liefert, ließ sich einerseits durch Vergleich mit der bereits bekannten Verb. III, andererseits durch Hofmannschen Abbau führen, bei dem o-Dimethylaminophenylallyläther entsteht. Hiernach besitzt auch die angenommene Konst. des Homomorpholins eine recht große Wahrscheinlichkeit, zumal durch die unerwartete Widerstandsfähigkeit beider Verb. gegen hydrolytische Einflüsse die Anwesenheit des Komplexes $-N \cdot CH(CH_3) \cdot O-$ ausgeschlossen wird. In den allgemeinen Eigenschaften schließen sich die neuen Basen eng an die niederen Ringhomologen an.



Experimenteller Teil. γ -Brompropylbenzoesäureester. Bei der Einw. von NH_3 auf die Benzollsg. bei 100° entsteht neben einem Prod. von quartärem Charakter ein Basengemisch, aus dem γ -Aminopropylbenzoesäureester, $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, Kp.₁₅ 150° , nur in sehr geringer Menge isoliert werden konnte. Beim Erwärmen des Bromesters mit 2,5 Mol. Methylamin in 7%ig. Benzollsg. auf 100° erhält man neben wenig [γ -Methylaminopropyl]-benzoesäureester, $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, Kp.₁₀ $144-145^\circ$, als Hauptprod. Di-[γ -benzoyloxypropyl]-methylamin, $CH_3 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. Dicke Fl. von schwachem, basischem Geruch, Kp.₈ $268-272^\circ$. Hydrochlorid, silberglänzende Blättchen aus A.-Ä., F. 137° . Jodmethylat, Krystalle aus A., F. 187° . Durch Verseifung mit wss.-alkoh. NaOH entsteht Di-[γ -oxypropyl]methylamin, $CH_3 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$. Dickes Öl, Kp.₁₃ $164-165^\circ$. Pikrolonat, $C_{17}H_{25}O_7N_5$, Krystalle aus A.-Ä., F. 136° . Jodmethylat, $C_8H_{30}O_4NJ$, Nadeln aus A., F. 110° .

N- γ -Oxypropylanilin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Da der γ -Anilinopropylbenzoesäureester nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte, wurde das Rohprod. direkt mit wss.-alkoh. Lauge verseift. Ausbeute 80% der Theorie. Fast farblose Flüssigkeit, Kp.₁₀ $173-180^\circ$; D.₁₆ $1,073$. Pikrat, F. ca. 70° , all. in A. Pikrolonat, Krystalle aus A, F. 165° . Jodmethylat, $C_{11}H_{13}ONJ$, Tafeln aus h. A., F. 135° . Oxypropylanilin bleibt bei langem Kochen mit Acetaldehyd und K_2CO_3 in Ä. unverändert. — Als Nebenprod. bei seiner Darst. entsteht in sehr geringer Menge N-Di- γ -oxypropylanilin, $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$. Sehr dickes, gelbliches Öl. Kp.₁₀ $240-245^\circ$. Pikrat, $C_{15}H_{19}O_9N_4$, Krystalle aus Alkohol, F. 108° . — N- γ -Oxypropyl-N- β -oxyäthylanilin, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Aus Oxypropylanilin und Äthylenoxyd in Chlf. bei Ggw. von etwas W. Sehr dickes Öl, Kp.₉ $220-225^\circ$, D.₁₇ $1,099$. Pikrat, $C_{17}H_{19}O_9N_4$, sternförmige Krystalle aus A. + Ä., F. 102° . — N-Phenylhomomorpholin, $C_{11}H_{15}ON$. Durch Erhitzen der vorhergehenden Verb. mit der 5-fachen Menge 70%ig. H_2SO_4 auf $160-165^\circ$ (6, höchstens

8 Stdn.); Ausbeute 30% der Theorie. Farblose, unangenehm riechende Fl., Kp., 155 bis 158°. *Hydrochlorid*, sll. in A., F. 168—169°. *Pt-Salz*, undeutlich krystallinische Flocken aus W., zers. sich bei 196—197°. *Pikrat*, Krystalle aus A., F. 143°. *Pikrolonat*, Blättchen aus A., F. 162—163°. Die Base ist beständig gegen Essigsäureanhydrid u. gegen CrO₃ + Eg. Läßt sich nach der Methode von A. W. HOFMANN nicht aufspalten. Jodmethylat und Chlormethylat krystallisieren nicht. — *Pt-Salz des Chlormethylats*, C₂₄H₂₈O₂N₂Cl₆Pt. rotgelbes Pulver, F. 182—183°, swl. in h. W. — *N-p-Nitrosophenylhomomorpholinhydrochlorid*, ON · C₆H₄ · NC₆H₁₀O · HCl. Durch Nitrosierung von Phenylhomomorpholin bei höchstens —10°; Ausbeute 50% der Theorie. Rotgelbe Krystalle, ll. in W. und A. Die freie Nitrosoverb. ist ein grünes, in Ä. ll. Öl. Beim Kochen mit Disulfidflsg. entsteht in 30%ig. Ausbeute *Homomorpholin* (I.). Farblose Fl. von ammoniakähnlichem Geruch, sll. in W. Starke, sekundäre, an der Luft rauchende Base, die mit HNO₃ eine ll. Nitrosoverb., mit Alkaloidreagenzien charakteristische Fällungen gibt und bei mehrstdg. Erwärmen mit rauchender HCl auf 130° unverändert bleibt. Mit H₂PtCl₆ werden grüne, amorphe Flocken abgeschieden. *Hydrochlorid*, Krystalle aus A. + Ä., F. 174 bis 175°, ll. in A. *p-Nitrobenzoylderiv.*, C₁₃H₁₄O₄N₂, F. 83—84°, sll. in A.

N-γ-Oxypropyl-o-anisidin, HO · CH₂ · CH₂ · CH₂ · NH · C₆H₄ · O · CH₃. Durch Verseifung des aus 3 Mol. Anisidin und 1 Mol. γ-Brompropylbenzoesäureester entstehenden γ-Anisidinopropylbenzoesäureesters; Ausbeute 85% der Theorie. Farblose Fl., Kp.₁₀ 194—194°. *Hydrochlorid*, äußerst hygroskopisch. *Pikrolonat*, Krystalle, F. 160—161°. Bei der erschöpfenden Methylierung entsteht das quartäre *Jodid*, CH₃ · O · C₆H₄ · N(CH₃)₃(CH₂ · CH₂ · CH₂ · OH) · J. Sternförmige Krystalle aus h. A., F. 163°. — *N-γ-Chlorpropyl-o-aminophenol*, HO · C₆H₄ · NH · CH₂ · CH₂ · CH₂Cl. Das Hydrochlorid entsteht aus der Oxybase beim Erhitzen mit der 4-fachen Menge rauchender HCl auf genau 160° (5 Stdn.); Ausbeute 80% der Theorie. Weiße Krystalle aus A. + Ä., F. 168—170°; l. in A. und W. Die mit Soda unter Luftabschluß dargestellte freie Base ist eine farblose Krystallmasse, F. 76—77°. Oxydiert sich an der Luft, namentlich bei Ggw. von W., sehr leicht. Zersetzt sich bei der Dest. im Vakuum, ll. in organischen Lösungsmitteln u. Alkalien. — *Nitrosoderivat*, C₆H₁₁O₂N₂Cl. Schwach gefärbtes Krystallpulver aus Ä. + PAe., F. 96 bis 97°. — *Benzohomomorpholin* (II.). Durch 1/2-stdg. Erwärmen des Chlorpropylaminophenols mit 1 Mol. Alkali auf dem Wasserbade in 10%ig. Ausbeute. Fast farbloses Öl, Kp.₁₀ 150—160°. *Pikrat*, C₁₅H₁₄O₈N₄, Krystalle aus Ä., färbt sich über 160° dunkel, F. 190°. *Jodmethylat*, C₁₁H₁₆ONJ. Nadeln aus A., F. 175—176°. Beim Erhitzen mit 30%ig. KOH entsteht neben wenig *N-Methylbenzohomomorpholin* (?) vom Kp.₁₀ 160° *o-Dimethylaminoallylphenyläther*, C₁₁H₁₅ON, Kp.₁₀ 120°. *Pikrat*, F. 166°. *Pt-Salz*, zers. sich bei 160°. — *o-Aminophenolallyläther*, C₆H₁₁ON. Aus *o-Nitrophenolallyläther* mit Sn + HCl. Farblose Fl., Kp.₁₀ 129—130°. *Pikrat*, färbt sich bei 162° dunkel, F. 167—168°. *Hydrochlorid*, F. 182—183°, ll. in W. u. A. *Phenylsulfonharnstoff*, F. 117°, wl. in A. Quartäres *Jodid*, C₁₂H₁₅ONJ, F. 181 bis 182°, wl. in k. W. Beim Erhitzen im Vakuum entsteht glatt *o-Dimethylamino-phenylallyläther*. Kp.₁₀ 118—119°. *Pikrat*, Nadeln aus Ä., F. 166—167°. *Pt-Salz*, ockergelbes Pulver, F. 160—161°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 685—703. 9/4. [18/1.] Berlin, Landwirtschaftl. Hochsch.)

RICHTER.

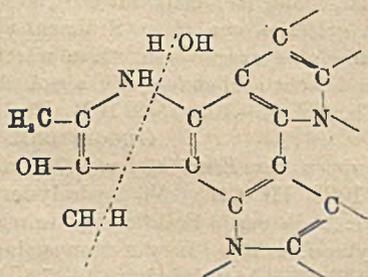
Edmund O. von Lippmann, *Zur Geschichte des Namens „Saponin“*. Der Name „Saponin“ für den Seifenstoff der Seifenwurzel kommt schon in GMELINS Handbuch der theoretischen Chemie aus dem Jahre 1819 vor. (Chem.-Ztg. 45. 135. 8/2. 1921. [21/12. 1920]. Halle.)

JUNG.

Paul Hári, *Über die Lichtabsorption des reduzierten Hämoglobins*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 103. 271; C. 1920. III. 12.) Gute Ergebnisse der Red. von Oxyhämoglobin wurden mit faulendem Blute und Natriumhydrosulfit erreicht. Die mit

den so reduzierten Lsgg. längs eines großen Teiles des sichtbaren Spektrums ausgeführten Unterss. ergaben als Absorptionsverhältnis bei $565,6 - 556,1 \mu\mu$ $0,001329$, bei $541,4 - 533,7 \mu\mu$ $0,001691$ (Quotient beider Werte = $0,785$). Das Maximum der Lichtabsorption wurde bei $555,3 \mu\mu$ gefunden. (Biochem. Ztschr. 115. 52—62. 10/3. [21/1.] Budapest, Physiol.-chem. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

N. Troensegaard, *Nachweis von Pyrrolkörpern in den Proteinstoffen*. Nach der Annahme des Vfs sind die Proteine größtenteils aus heterocyclischen, durch Säuren, Alkalien und Fermente leicht aufspaltbaren Kernen (Pyrrol-, Imidazol und Pyridinringen) aufgebaut. Die Spaltung, welche durch die Anwesenheit von kernständigen Hydroxylen erleichtert wird, führt zu α -Aminosäuren. Ein Hinweis auf diese Hypothese fand Vf. in einer zufällig beobachteten B. von Indigo bei der Red. von Gliadin, in der Tatsache der raschen B. von Chlorophyll, bei der Keimung, in der Verschiedenheit des N-Gehaltes der verschiedenen Eiweißspaltprodd., welche einer großen Gleichmäßigkeit des N-Gehaltes der Proteine gegenübersteht, und in der α -Stellung der Aminogruppe der Aminosäuren. Alle diese Tatsachen erklären sich bei Annahme der nebenstehenden Formel, gemäß welcher die Eiweißkörper aus Ringsystemen bestehen, die aus 3 Oxyppyrolkernen zusammengesetzt sind. Nach dem angeedeuteten Zersetzungsschema bildet sich bei der Spaltung Alanin. Der Ersatz der CH_3 -Gruppe durch andere Homologe ermöglicht die B. anderer aliphatischer α -Aminosäuren. Asparagin- und Glutaminsäure werden abgespalten, wenn man die Pyrrole durch Oxyphenopyrrolcarbonsäuren ersetzt, Histidin, wenn in der CH_3 -Gruppe ein H-Atom durch den Imidazolring substituiert wird, Phenylalanin und Tyrosin, wenn nur 2 Pyrrolreste abgespalten werden.



Zum Nachweis der Pyrrolgruppe war es nötig, die Spaltung der Eiweißkörper unter Ausschluß von W. vorzunehmen und die Pyrrolkerne durch Einführung von Acetylgruppen zu stabilisieren. Zur Acetylierung wurden 20 g bei 130° getrocknetes Gliadin in 60 ccm wasserfreiem CH_3OH gel., mit 140 ccm wasserfreiem $0,8\%$ ig. methylalkoholischem Kali versetzt und 15 Min. gekocht. Die überschüssige KOH wird durch Kochen mit 20 g Essigester

neutralisiert, wobei sich die B. von Wasser ausschließen läßt. Die neutralisierte methylalkoh. Lsg. wird eingedampft und mit 20 g CH_3COONa und 80 ccm Essigsäureanhydrid bei 130° acetyliert. Nach dem Abdestillieren des Essigsäureanhydrids löst man das Acetylprodukt in Chlf., nach 24 stündigem Stehen bei 0° wird von einer Verb. $\text{CH}_3\text{COOK}(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ abfiltriert und mit Ä. gefällt. Das Acetylgladin ist l. in Eg., Pyridin, Chlf. und CH_3OH . Mit W. zers. es sich und wird in Chlf. unl. N Gehalt $11,7\%$. Ca. 3% des Gesamt-N sind nach VAN SLYKE bestimmbar. Die Verb. enthält für je 1 H $0,3 - 1,02$ äquivalente Acetyle. Das Vakuumtrockenpräparat verliert im Hochvakuum bei 110° $6 - 10\%$ an Gewicht (Ä. und Acetyl). Versetzt man die Lsg. in Eg. mit HJ, gel. in Eg., so werden die Acetylgruppen teilweise abgespalten, und ein krystallisiertes Jodid ausgefällt. Dieses ist in Pyridin und A. l., in W. zers. es sich. Aus einem Acetylgladin mit $36,8\%$ Acetyl (N : Acetyl = 1 : 1) wurde ein Jodid erhalten mit $10,0\%$ Acetyl und $9,53\%$ N. Bei einigen Proteinen ist das Jodid in Eg. + HJ l., kann aber durch Ä. gefällt werden.

Zum Nachweis der Pyrrolkerne löst man 1 g Acetylgladin in 5 ccm Eg. und fällt mit 25 ccm 40% ig. Eg. HJ. Das zuerst abgeschiedene Jodid löst sich beim

Erwärmen auf 60°. Bevor sich bei weiterem Erwärmen auf 80° ein anderes Jodid wieder ausscheidet, versetzt man mit 0,8–1 cem konz. wss. HJ, kocht 10 Minuten, entfernt das abgeschiedene J mit PH_4J und wenig W. Nach der Hydrolyse, welche ohne Melaninb. verläuft, wird die Lsg. bei 0° mit dem gleichen Volumen W. verd. und mit 33%ig. NaOH neutralisiert. Die Pyrrolkörper lassen sich dann mit überhitztem W.-Dampf abdestillieren. Sie sind schwache Basen, in W. wl., ll. in Ä., in verd. H_2SO_4 bilden sie einen orangefarbenen Nd. Die bei der fraktionierten Wasserdampfdestillation erhaltenen Basen zeigen verschiedene Aldehydrk. und Absorptionsspektren. Ein kleiner Teil der Pyrrolkörper mit weinroter Aldehydrk. geht nicht mit W.-Dampf über, läßt sich jedoch mit Ä. extrahieren. Die Ausbeute an Pyrrolen beträgt 6% des gesamten Protein-N. Sie ist wesentlich abhängig von der Abwesenheit von W., in dem zur Lsg. der Acetylkörper verwendeten Eg.

Der Nachweis der Pyrrolkerne im Eiweiß gelingt auch durch Red. von Gelatine in Amylalkoh. Lsg. 30 g im Vakuum bei 160° getrocknete Gelatine wurden in Methylalkoh. KOH gel., KOH mit Essigester neutralisiert und der CH_2OH nach Zusatz von Amylalkohol abdestilliert. Der Rückstand wird in Amylalkohol gel. und mit Na reduziert, wobei sich NH_3 (4–6%) des Gesamt-N entwickelt. Die Reduktionsfl. wird mit CO_2 neutralisiert, mit W. versetzt und mit Ä. extrahiert. Die ätherisch Amylalkoh. Schicht wird mit W. alkalifrei gewaschen, dann abdestilliert. Die fl. Pyrrolbasen gehen in das Destillat über, während die festen zurückbleiben. Nach dieser Methode konnten 3 1/2% des Protein-N. als Pyrrol erhalten werden. In der von der äth.-Amylalkoh. Lsg. getrennten wss. Lsg. ist der nach VAN SLYKE titrierbare N. erheblich geringer, als der nach SÖRENSEN bestimmbare. Diese Differenz wird durch das Vorhandensein von Pyrrolidinkernen erklärt. — *Gliadin*. Weizenmehl wird mit W. stärkefrei gewaschen, dann mehrmals mit 60%ig. A. ausgezogen. Die Auszüge werden bei 8° stehen gelassen, von einem Sediment abgossen und das gel. Gliadin in einer Kältemischung ausgefroren. Man wäscht es mit Ä., reinigt nochmals mit 60%ig. A. und wäscht schließlich mit absol. A., trocknet und pulverisiert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 86–103. 15/1. 1921. [20/11. 1920.] Kopenhagen.)

GUGGENHEIM.

S. Edlbacher, *Über die freien Amidogruppen der Eiweißkörper*. (Schluß.) (III. Mitt. Ztschr. f. physiol. Ch. 110. 153; C. 1920 III. 641.) Vf. hydrolysierte methyliertes Casein und bestimmte die N-Methylzahl in den 3 Fraktionen, die man mit Phosphorwolframsäure und dem Silberbarytverf. erhält. In der Monoaminosäurefraktion ist die N-Methylzahl = 0, in der Histidin Argininfraktion = 7,5, in der Lysinfraktion = 73,4. Die Tatsache, daß fast alles Methyl in Form von starken Basen wiedergefunden wurde, gestattet den Schluß, daß sich eine große Menge betainartiger Verbb. gebildet hat, u. daß Monomethylierung, im Sinne von HERZIG (Ztschr. f. physiol. Ch. 110. 156; C. 1920 III. 642) nur nebenbei stattfindet. *Methylcasein*, zu 200 g Casein gel. in 2 l W., wird 1 l auf -5° gekühlte, 10%ig. NaOH gerührt, dann 200 g $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{SO}_4$ zugefügt und mit 10%ig. H_2SO_4 angesäuert. Der weiße Nd. wird filtriert, 3-mal in je 1 l W. suspendiert, mit gekühlter 10%ig. NaOH gel. und mit verd. H_2SO_4 und Na_2SO_4 -Lsg. gefällt. Der Nd. wird 2-mal mit gesättigter Na_2SO_4 -Lsg. zentrifugiert, ausgepreßt, mit 80%ig. A. gel. und mit Ä. gefällt. Ausbeute 70 g. Weißes Pulver, zl. in W., ll. in b. W. Die wss. Lsg. reagiert sauer und wird durch Säuren und Salzlsg. gefällt. PAULYsche und Glyoxylyrk. sofort. MILLONssche Rk. erst nach längerem Kochen positiv. Zur Hydrolyse wurden 100 g Methylcasein mit 300 g H_2SO_4 + 600 g W. 6 Stdn. im Wasserbade und 20 Stdn. im Paraffinbade gekocht. Nach der Entfernung der H_2SO_4 wurde das Hydrolysat in üblicher Weise nach dem Phosphorwolframsäure-Silber-Barytverf. aufgestellt und in den einzelnen Fraktionen der N- CH_3 Gehalt bestimmt. Für die N-Methylbest. wird an dem früher beschriebenen App. eine zweckmäßige Änderung

angebracht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 80—85. 15/1. 1921. [14/12. 1920.] Heidelberg, Inst. f. Eiweißforschung, Univ.) GUGGENHEIM.

S. J. Thannhauser und P. Sachs, *Experimentelle Studien über den Nucleinstoffwechsel X. Mitteilung. Die Desamidierung der Triphosphonucleinsäure*. (IX. Mitteilung Ztschr. f. physiol. Ch. 110. 307; C. 1921. II 59.) Durch Desamidierung der aus dem kristallisierten Brucinsalz hergestellten Triphosphonucleinsäure, $C_{19}H_{38}N_{13}O_{21}P_3$ (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 100. 121; C. 1918. I. 112), wie auch durch Desamidierung des bei der ammoniakalischen Hydrolyse entstehenden Säuregemisches gelang die Darst. derselben Desaminotriphosphonucleinsäure, $C_{10}H_{25}O_8N_{10}P_3$, die als kristallisiertes Brucinsalz isoliert werden konnte, eine Tatsache, die für die Einheitlichkeit der erwähnten Triphosphonucleinsäure spricht. Die Desamidierung der Adenosinphosphorsäure zur Hypoxanthosinphosphorsäure (Inosinsäure) konnte in saurer Lsg nicht durchgeführt werden, ohne daß gleichzeitig Spaltung erfolgte. Da nach gemäßigter, ammoniakalischer Spaltung in der Hydrolysenfl. neben der Triphosphonucleinsäure nicht nur Uridin-, sondern auch Cytidin-, Guanosin- und Adenosinphosphorsäure aufgefunden wurden, nehmen die Vf. an, daß das Hefenucleinsäuremol. sich zusammensetzt aus der Triphosphonucleinsäure u. dem einen oder anderen der erwähnten 4 Mononucleotide, welche mit dem Triphosphonucleotid durch die leicht hydrolysierbare Phosphorsäureanhydridbindung verkettet wird. Zur Desamidierung werden 30 g des nach dem früher (l. c.) beschriebenen Verf. erhaltenen Gemisches (Triphosphonucleinsäure und Mononucleotide) in 150 ccm W. gelöst, mit 12 ccm Eg. versetzt u. bei 0° 12 g $NaNO_2$ in 50 ccm W. zugefügt. Nach 20-stdg. Stehen bei 0° neutralisiert man mit $NaHCO_3$ und fällt in der Hitze mit 200 ccm Bleiessig. Der Nd wird mit H_2S entbleit, u. das Filtrat eingedampft. Den zurückbleibenden Sirup versetzt man mit A., bis nichts mehr ausfällt, und wäscht den Nd mit A. u. Ä. Man löst in 180 ccm h. W. u. versetzt mit 33 g Brucin u. 66 ccm A. Das Brucinsalz des Desaminotriphosphonucleotids scheidet sich beim Abkühlen von 100 auf 42° ab. Man wäscht dieses Krystallisat mit Chlf. u. kocht mit 750 ccm W. aus, wobei beigemengtes Brucinsalz der Uridinphosphorsäure ungelöst zurückbleibt. Das Brucinsalz des Desaminotriphosphonucleotids kristallisiert aus der wss. Lsg. F. 189—190° u. 194—195°. In der Mutterlauge des Krystallisates (100—42°) findet sich ein Gemisch der Brucinsalze der Desaminotriphosphonucleinsäure u. desamidierter Mononucleotide. Die Desamidierung der reinen Triphosphonucleinsäure liefert in analoger Weise ein Desaminotriphosphonucleotid, dessen Brucinsalz bei 185° schmilzt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 187—92. 15/1. 1921. [7/12. 1920.] München, II. med. Klinik.) GUGGENHEIM.

F. Blum und E. Strauß. *Mitteilungen aus dem Gebiete der Eiweißchemie. I. Über Jodbindungsfähigkeit und Konstitution der Proteine*. Viele Proteine nehmen außer an Ring-C fest sich bindenden J auch solches auf, das das H-Atom einer Ring-NH-Gruppe ersetzt. Letzteres wird leicht durch SO_2 aus seiner Bindung gelöst. Das N-J steht in konstantem Verhältnis zu dem C-J und ermöglicht dadurch die Berechnung der Zahl der C-Atome und der Mindestmolekulargröße des jeweiligen Proteinmoleküls. Auch konstitutive Besonderheiten lassen sich ableiten. Unter der Annahme, daß der Imidazolring des Histidins den Träger des N-J darstellt, lassen sich über die Verteilung des Histidins und des Tyrosins im Eiweißmol. gewisse Wahrscheinlichkeitschlüsse ziehen. Bei der Jodierung der Proteine vollziehen sich Substitutionen und daneben auch Oxydationen, bei denen eine Biuretgruppe abiuret wird, und der Tryptophan- und Cystinkomplex nachweisbar verändert werden, wobei CH_3 auftritt. Durch frühzeitige Unterbrechung der Jodierung — unmittelbar nach vollendeter Substitution des Tyrosins — werden die meisten sekundären Veränderungen des Moleküls hintangehalten. Die resultierenden J-Proteine besitzen sämtliche Ring C-J-Atome, wie bei maximaler Jodierung und sind

in ihrem Alkalisplattling abiuret. Sie sind aber frei von N-J; die Tryptophan- und Cystinseitenkette sind unzerstört, und CH_2 ist nicht entstanden. Der Eintritt von N-J in das Molekül und die Erhitzung des J-Proteins nach Entfernung seines N-J machen die J-Proteine unzugänglich für die peptische Verdauung. Ein basischer Eiweißanteil wird abgesperrt. —

Maximal jodiertes Protein = A. Zu der zu jodierenden Proteinlsg. (1,5–2% genuines Eiweiß) fügt man NaHCO_3 bis zur schwach alkal. Rk. und überschüssige 2-n. J-Lsg. und erwärmt auf ca. 40°. Nach dem Verschwinden des J werden weitere, kleinere Mengen J-Lsg. zugesetzt, bis das J dauernd ungebunden bleibt. Der J-Überschuß wird nach dem Abkühlen durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entfernt, $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ bis zur beginnenden Abscheidung eines Nd. zugefügt, dann bis zur klaren Lsg. mit einigen cem 10%ig. NaOH versetzt und schließlich mit $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ vollständig ausgefällt. Die Abscheidung des J-Eiweißes wird durch Zugabe von Na_2SO_4 beschleunigt. Der Nd. wird mit W. dekantiert, mit 80%ig. Aceton und dann mit W. mehrmals gewaschen, bis das Waschw. frei von J ist. —

Kernjodiertes Protein = B: Die maximal jodierte Substanz wird vor der Acetonbehandlung mit wenig verdünnter NaOH gelöst und mit SO_2 im Überschuß versetzt. Lsg., Fällung und Auswaschen werden wiederholt, bis das Filtrat kein J mehr enthält. Der Rückstand wird in NaOH gelöst, mit Eg. gefällt und das SO_2 vollständig ausgewaschen. Sowohl bei A, wie bei B sind die MILLONsche und die EHRLICHsche Rk. negativ. Mit einer heißen, alkal. Lsg. eines Pb-Salzes wird kein H_2S abgespalten. *Schnelljodierung* nennen Vff. ein Verf., bei welchem keine Veränderung des Tryptophankomplexes und kein Abbau des Cystins stattfindet, das jedoch ein vollständig jodiertes Protein liefert. 100–150 cem einer auf 40° vorgewärmten, 2%ig. NaHCO_3 -alkal. Proteinlsg. werden mit einer gleichfalls vorgewärmten J-Lsg. versetzt, das überschüssige J mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sofort entfernt, verd. NaOH zugefügt und mit Eg. ausgefällt. Die Sedimentierung des Nd. wird durch Zusatz von Na_2SO_4 beschleunigt. Das Jodierungsprod. wird aus alkal. Lsg. mit SO_2 umgefällt. Das Prod. C ist weiß und zeigt Tryptophan- und Cystinrk. J-Gehalt von C ist gleich wie bei B. Die Jodierungsprodd. werden mit Aceton, absol. A. und Ä. entwässert und im Exsiccator bei 80–90° getrocknet. — Nach den beschriebenen Methoden wurden jodiert Ovalbumin, Serumalbumin, Serumglobulin, Thyreoglobulin, Casein und Glutin. Die verschiedenen Proteinkörper verhielten sich in bezug auf Jodierbarkeit des Histidins verschieden. Sie waren entweder nur an der NH-Gruppe des Imidazols substituierbar (Globin) oder nur an den CH-Gruppen oder sowohl an den CH- wie an der NH-Gruppe substituierbar oder an CH- und NH-Gruppen nicht substituierbar (Casein). (Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 111–66. 15/1. 1921. [17/11. 1920.] Frankfurt a. M., Biol. Inst.) GUGGENHEIM.

Eduard Strauß und Rudolf Grützner, *Mitteilungen aus dem Gebiete der Eiweißchemie. II. Über Jodglobin.* (I. Mitteilung BLUM und STRAUSS, Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 111; vorst. Ref.) Das aus käuflichem Hämoglobin dargestellte Globin wurde nach oben beschriebenem Verf. in maximal jodiertes Prod. A und in kernjodiertes B verwandelt. Der J-Gehalt der Substanz A betrug 11,4%, der der Substanz B durchschnittlich 7,6%. B konnte durch erneute Jodierung in A zurückverwandelt werden. Gegen Pepsin-HCl war A sehr wenig verdaulich, wohl aber B. Durch Erhitzen in wss. Lsg., wobei eine Red. des J-Gehaltes auf 7,1% erfolgte, wurde die Verdaulichkeit von B gehemmt. Nach Umfällung aus Sodalg. zeigten die erhitzten Substanzen jedoch ihre ursprüngliche Peptonisierbarkeit wieder. (Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 167–75. 15/1. 1921. [17/9. 1920.] Frankfurt a. M., Biol. Inst.) GUGGENHEIM.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

Alois Zinke, Alfred Friedrich und Alexander Rollett, *Zur Kenntnis von Harzbestandteilen. Über die Amyrine aus Manilaclemiharz. I. Trennung der Amyrine.* (Vgl. Pharm. Monatsh. 1. 105; C. 1921. I. 294.) Aus dem Elemiharz wurde das Rohamyrin mit 96% ig. A. gewonnen und dieses nach VESTERBERG benzozyliert. Die Benzoate wurden durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton und Essigester getrennt. Fraktionierung mittels Chlf. soll später näher beschrieben werden.

α -Amyrinbenzoat, $C_{37}H_{54}O_2$, ll. in Ä., Chlf., Bzl., CS_2 und Essigester. Nadeln, F. 191°. Aus Essigester krystallisiert es mit einem Molekül Essigester. $[\alpha]_D^{10} = +94,57^\circ$. — Brom- α -amyrinbenzoat, $C_{37}H_{52}O_2Br$, aus Br-Eg.-Lsg., ll. in Ä., Aceton, Essigsäureäthylester, Chlf., Bzl., PAe. F. 229°. — α -Amyrin, $C_{30}H_{50}O$, durch Verseifung des α -Amyrinbenzoats, aus A. und W., F. 183—184°. — β -Amyrinbenzoat, $C_{37}H_{54}O_2$, in allen Lösungsmitteln schwerer l. als das α -Produkt; ll. in Chlf. und CS_2 , sehr schwer l. in A., Methylalkohol und Aceton. F. 229—230°. $[\alpha]_D^{10} = +100,2^\circ$. Rechtwinklige Blättchen. — Dibrom- β -amyrinbenzoat, $C_{37}H_{50}O_2Br_2$, aus Br-Eg.-Lsg. Nadeln aus Aceton, F. 211—212°. Aus A. (?) $C_{37}H_{52}O_2Br_2 \cdot 2H_2O$. F. 180—185° unter Zers. — β -Amyrin, $C_{30}H_{50}O$, durch Verseifung aus β -Amyrinbenzoat, Nadeln aus A., F. 193—194°. Die tieferschmelzende Fraktion der Rohbenzoate ist ein Gemisch des α - und β -Amyrinbenzoats und läßt sich durch öfteres Umkrystallisieren trennen. Es werden die krystallographischen Daten des α - und β -Amyrinbenzoats mitgeteilt. (Monatshefte f. Chemie 41. 253—70. 2/11. [18/3.*] 1920. Graz, Chem. Inst.)

BACHSTEZ.

Richard Wasicky, *Ein Beitrag zur Rolle der Pflanzenglucoside.* Die Glucoside von Digitalis purpurea sind zwar chemisch sehr empfindlich, lassen sich aber infolge ihrer pharmakologischen Wrkg. auf das Froschherz leicht quantitativ nachweisen. Prüft man mit dieser Methode die Blätter auf ihren Glucosidgehalt, so zeigt sich, daß das Alter der Pflanze und die Art des Blattes ohne Einfluß sind auf die Menge der Glucoside, dagegen sind die Blätter nach einer einige Stdn. währenden Belichtung doppelt so wirksam wie nach Aufenthalt im Dunkeln. In den Zellen läßt sich im glycerinwss. Extrakt ein glucosidspaltendes Ferment nachweisen, das durch Kochen größtenteils zerstört wird. Trennt man die obere und untere Epidermisschicht mechanisch vom Mesophyll und untersucht die beiden Gewebe getrennt, so zeigt sich, daß das letztere mindestens 5-mal stärker wirksam ist. (Biochem. Ztschr. 113. 1—18. 20/1. 1921. [13/10. 1920]. Wien, Pharmakognostisches Univ. Inst.)

SCHMIDT.

Th. Bokorny, *Zur chemischen Natur der Enzyme.* (Vgl. Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 1920. 705; C. 1921. I. 372.) Vf. berichtet weiter über die Wrkg. von HNO_3 auf Enzyme, wobei aus dem Amid-N die entsprechende Menge N frei gemacht wird. Hierbei sind bestimmte Konz. einzuhalten, die genau angegeben werden. Als Reaktionsgefäß benutzte Vf. ein 344 ccm fassendes Rundkölbchen, das außer dem oberen noch einen seitlichen Tubus hatte, durch den eine mit Hahn verschließbare Glasröhre Abfluß ermöglichte. In diesem Kölbchen wirkten z. B. aufeinander ein: 340 ccm 0,25% ig. Kaliumnitritlg., 1,2 g Pepsin D. A. B. 5 KAHLBAUM, 0,75 g Schwefelsäure. Die verdrängte Fl. wird gemessen und hieraus der N unter Berücksichtigung von Temp. und Druck berechnet. So wurde gefunden: Pepsin 3,16%, Amid N, Emulsin 4,17%, Labpulver 3,05%, Hühnereialbumin KAHLBAUM 3,281%. — Trypsin wird in neutraler Lsg. von Kaolin, wie auch von Tonerde vollkommen adsorbiert, ist also amphoter, es bindet über 3% NH_3 und 2—5% H_2SO_4 . Pepsin wird in neutraler Lsg. unvollkommen von

Kaolin, vollkommen von Tonerde adsorbiert, ist also amphoter, etwas mehr sauer als basisch; Bindung von Säuren und Basen konnte nicht festgestellt werden. Invertase wird in neutraler Lsg. von Kaolin nicht, von Tonerde unvollkommen adsorbiert, hat also Säurecharakter. (Allg. Brauer- u. Hopfenzgt. 1921. 121—22. 7/2. 129—30. 9/2. 133—34. 10/2) RAMMSTEDT.

Olof Svanberg, *Versuche zur Darstellung hochaktiver Saccharasepräparate*. IV. Mitt. (III. Mitt. Ztschr. f. physiol. Ch. 110. 175; C. 1920. III. 637.) Eine Trennung der Substanzen Saccharase und Hefegummi läßt sich durch Membranfiltration nicht ausführen. Dies scheint die Vermutung über eine chemische Verwandtschaft zwischen diesen beiden Verbb. zu bestätigen, wonach der Gummi als Träger des hohen Mol.-Gew. dieses Enzyms angesehen werden muß. Die Verbesserung der Reinheit der Enzympräparate durch Filtration durch Kollodiummembrane entspricht sehr genau den bei der Dialyse durch solche Membrane erhaltenen Resultaten. Eine Verschiedenheit zwischen der Dialysewrkg. und der Filtrationswrkg., worüber BECHHOLD (Ztschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide 2, Heft 1 u. 2; C 1907 II. 661) berichtet, läßt sich also in diesem Fall nicht feststellen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 104—10. 15/1. 1921. [6/12. 1920]. Göttingen, Lab. f. anorg. Chem. d. Univ. und Stockholm, Biochem. Lab d. Hochschule.) GUGGENHEIM.

A. W. van der Haar, *Die Entbehrlichkeit des Mangans für das Oxydasenmolekül bei der Züchtung von Hedera helix, und die Bertrandsche Mangantheorie der Oxydasen*. Nach einer Theorie von G. BERTRAND (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 1032; C. 97. II. 47) werden Oxydasen als Komplexe eines Mangankations und eines organischen Anions (Eiweißkörper) aufgefaßt. Vf. hatte zur Wiederlegung schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1321; C. 1910. II. 233) versucht, Peroxydasen manganfrei darzustellen. Da trotz einer möglichst weitgehenden Reinigung der Peroxydase es vielleicht nicht gelingen würde, die allerletzte Spur von Mn zu entfernen, so hat Vf. Epheusamen, die besonders geringe Mengen Mn enthalten, in W. mit nahezu ganz Mn-freien Salzen gezüchtet. Sie gediehen gut. (Versuchsdauer ca. 16 Monate.) Bei ihrer Veraschung zeigten die Pflanzen nur ganz geringen Mn-Gehalt, wie er dem der Nährsalze entsprach, (in 12 g $\frac{1}{200}$ mg Mn), während die Oxydasen sich normal gebildet hatten. (Biochem. Ztschr. 113. 19—28. 20/1. 1921. [15/10. 1920.] Utrecht.) SCHMIDT.

C. van Wisselingh, *Beitrag zur Kenntnis der Saathaut*. X. Über die Saathaut von *Resida luteola* L., *Parnassia palustris* L., *Viola odorata* L., *Daphne Mezereum* L., *Elaeagnus edulis* Siebold, *Aucuba japonica* Thumb. und *Pirola rotundifolia* L. (IX. Mitt. vgl. Pharm. Weekblad 57. 1423; C. 1921. I. 294.) Fortsetzung der botanischen Beschreibung der Saathaut obengenannter Pflanzen. (Pharm. Weekblad 58. 298—308. 12/3. 326—42. 19/3.) GROSZFELD.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Georg Wolff, *Hefengärung und Fermentforschung*. Ein Sammelreferat. (Allg. Brauer- u. Hopfenzgt. 1921. 205—6. 3/3) RAMMSTEDT.

G. Ciamician und C. Ravenna, *Über die biologische Kennzeichnung der Alkaloide in den Pflanzen*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 50. II. 13; C. 1921. I. 95.) Die Vf. vergleichen die Schädlichkeit der verschiedenen Alkaloide für das Pflanzenwachstum. Die Zusammenstellung zeigt, daß die am giftigsten wirkenden Substanzen auch diejenigen sind, die der Wrkg. der oxydierenden Fermente am besten widerstehen. Die Verss. zeigen, daß die Pflanzen durchaus nicht diejenigen Substanzen entfernen, die man als Restprodd. ihrer Umwandlungen ansehen kann. Die Alkaloide sind offenbar keine für das Pflanzenwachstum unnützen Prodd., sondern haben vielmehr bestimmte Funktionen auszuüben. Man kann vermuten, daß es diejenigen der vegetabilischen Hormone sind. So hat sich gezeigt, daß *Kaffein* und *Theobromin*

die Chlorophyllfunktion anregen, indem sie in den Bohnen ein Anwachsen der Stärke bewirken und größere Blätter erzeugen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 836—39. 2/11. 1920)

POSNER

Karl v. Angerer, *Versuche mit der Verdauungsbrühe nach Hottinger*. Die HOTTINGERSche Technik der Fleischverdauung mit Pankreatin (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 67. 178) ergibt gute Nährböden, auf denen auch anspruchsvolle Mikroorganismen üppig u. rasch wachsen, die dabei nur etwa $\frac{1}{10}$ der Kosten von Fleischwasserpeptonnährböden verursachen. Vf. schlägt für sie die Bezeichnung *Tryptonnährböden* vor. Statt Fleisch kann auch Seefisch zur Herst. dienen; die Verdauungsbrühe ist dann fast farblos, zu Unterss. mit Indicatoren daher besonders geeignet. Bakterien der Typhus-Coligruppe wachsen auf Tryptongelatine in uncharakteristischen Kolonien, sonst rasch und kräftig und mit n. Verflüssigung.

Das optimale Wachstum der Bakterien scheint nicht an eine besondere Verdauungsstufe geknüpft. Zur Beobachtung der fortschreitenden Verdauung kann neben Messung der D. die Phenolphthalein-Methylrottitration benutzt werden. Zu berücksichtigen ist die wechselnde Verschieblichkeit der H-Zahl, da verschiedenen konz. Tryptonlsgg. verschieden starke Pufferungseffekte ergeben (wichtig für Unterss., die bei genau gleicher Anfangsrk. angestellt werden sollen, und für vergleichende Unterss. über Säureb.). Aus der Pufferung läßt sich diejenige Zuckermenge berechnen, deren Vergärung eine Säuremenge erzeugt, welche bei einer zwischen Lackmus- und Phenolphthaleinneutralität liegenden Ausgangsalkalescenz noch keine lackmussaure Rk. bewirkt. Diese Zuckermengen sind klein, begünstigen aber schon deutlich das Wachstum. So kann der Nährwert des Zuckers ausgenutzt werden, ohne daß Schädigung durch saure Rk. eintritt. — Sehr stark konz. Tryptonbouillon und -agar brachten nur Diphtheriebacillen zu sehr üppiger Entw., während Schweine-rotlaufbacillen gut, Staphylokokken leidlich, u. Xerosebacillen neben einigen anderen Stämmen (darunter Streptokokken) fast gar nicht wuchsen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 60—83. 15/3. Erlangen, Hygien. Inst.)

SPIEGEL.

Pierre Girard, *Über die Einwirkung der Salze der seltenen Erden auf Bakterienzellen*. In einer Arbeit mit AUDUBERT (C. r. d. l'Acad. des sciences 167. 351; C. 1919. III. 165) hat Vf. angenommen, daß sich im elektrischen Feld um jede Bakterienzelle eine HELMHOLTZsche Doppelschicht bildet. Die dabei entstehende Oberflächenspannung wird durch $A = q - 2\pi h\sigma^2$ ausgedrückt, wobei h die Dicke der Doppelschicht, und σ ihre Dichte bedeutet. Vf. arbeitete mit Bact. dysenteriae SHIGA-KRUSE, Pneumococcus, Bact. typhi, Bact. paratyphi A und B, Bact. PREISZ-NOCARD, asporogenem Milzbrandbacillus und Bac. oedematis maligni. In gewöhnlicher Bouillon ist für sie $\sigma \cdot h$ annähernd $= 3,7 \cdot 10^{-6}$ CGS. Gibt man so viel La in die Kultur, daß $\sigma \cdot h$ annähernd $= 2,5 \cdot 10^{-6}$ CGS, so findet man üppiges Wachstum. Ist so viel La vorhanden, daß $\sigma \cdot h = 1,8 \cdot 10^{-6}$ CGS, so verschwindet das Wachstum, aber die Lebensdauer der einzelnen Zellen ist verlängert. Wenn man die Ionenkonz. des La noch mehr steigert, stirbt die Zelle, aber ihre Giftigkeit bleibt erhalten. Injiziert man so getötete Bakterien unter die Haut, so entwickelt sich die Infektion langsamer, aber ebenso kräftig. (C. r. soc. de biologie 84. 442—44. 5/3)

SCHMIDT.

E. Wollman, *Über das d'Herellesche Phänomen*. Bringt man SHIGAsche Bacillen in genügend undurchlässigen Kollodiumsäckchen in Bouillon mit Bakteriolysat, so kann deren lytische Fähigkeit deutlich zunehmen, ohne daß im Innern des Säckchens die mindeste Lsg. eintritt. Dies läßt sich nur so erklären, daß ein lebendes Agens der Bakteriolyse nicht nur auf Kosten der zu lösenden Bakterien, sondern auch in gewissem Grade auf Kosten ihrer diffusiblen Prodd. sich zu vermehren vermag. Die Hypothese, daß eine Modifikation der SHIGAschen Bacillen

entsteht (BORDET und CINEA), kann durch dieses Ergebnis ausgeschlossen werden. (C. r. soc. de biologie 84. 3—5. 8/1.* Paris, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

Th. Bokorny, *Ernährungschemisches*. Ein Sammelreferat, eingeteilt in die Abteilungen: *Hefe* und *Glycerin*, organische Säuren, Hippursäure und *Hefe*; es enthält auch eigene Beobachtungen und Verss. Wegen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 1921. 217—19. 5/3.) RAMMSTEDT.

G. Grijns, *Die Fähigkeit, Glucose bei 46° zu vergären, als erworbene Eigenschaft*. Einige Stämme coliartiger Bakterien aus Grabenwasser, die zunächst Glucose nur bei 37° vergoren, erwarben nach längerer Fortzucht in Glucosepeptonwasser die Fähigkeit, dies auch bei 46° zu tun. Gerade bewegliche Stämme konnten bisher nicht dazu gebracht werden. Die Eigenschaften der einzelnen untersuchten Stämme sind tabellarisch zusammengestellt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 173—76. 1/4. Utrecht, Lab. f. Gesundheitslehre.) SPIEGEL.

Jan Satava, *Schädlicher Einfluß des Rübensaponins auf alkoholische Gärung*. (Vgl. Ztschr. f. Zuckerind. d. öchoslovak. Rep. 44. 93; C. 1920. II. 718.) Schon 0,02—0,03 g Rübensaponin genügen, um die Gärung in 100 g Fl. ganz zu verhindern, ohne daß die Bakterien dabei beeinflußt werden. Verschiedene Hefearten zeigen verschiedene Empfindlichkeit, *Saccharomyces ellipsoideus* verträgt 2—3-mal weniger Saponin, als Brennerei- und Brauereihefen. Akklimatisation ist bis zu gewissem Grade möglich. Durch Säuren kann die Saponinwrkg. aufgehoben werden. (Chemické Listy 14. 1—6. 1920. Prag; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 6. 126. Ref. MATOUSCHEK.) SPIEGEL.

Friedrich Boas, *Beiträge zur Kenntnis der Wirkung des Saponins auf die pflanzliche Zelle*. Vorläufige Mitteilung. I. Saponin und alkoholische Gärung. Bei Hefe (Unterhefe Weihenstephan) bewirkt Saponin infolge Permeabilitätssteigerung eine bedeutend schnellere Vergärung der wichtigsten Zuckerarten, sie wird durch Zugabe von Salzen der Alkalien vollständig vernichtet u. in eine sehr starke Hemmung verwandelt. Letztere wird größtenteils aufgehoben durch zwei- und dreiwertige Kationen, also Ba-, Sr-, Ca-, Mg-, Al-Salze. Ebenso wirken freie Säuren. Dieser merkwürdige Ionenantagonismus deutet auf kolloidchemische Vorgänge in der Plasmahaut. Die Salze für sich ohne Saponin wirken nach der lyotropen Kationen-, bezw. Anionenreihe.

II. Saponin und Vitalfärbung der Hefe. Hefe, mit Saponin in Berührung, kann vital mit Neutralrot und Safranin nicht mehr gefärbt werden, weil diese Farbstoffe mit Saponin deutlich Fällungen geben. Ähnlich dürfte die Nichtfärbbarkeit mit Methylviolett und Methylenblau zu erklären sein, obwohl hier Fällungen nicht auftreten, sondern nur geringe Opalescenz. Auch bei Prüfung des Austrittes von Säuren aus stark sauren Zellen (Citrone) mit Indicatoren stört Saponin durch Hemmung des Umschlages sehr.

III. Saponinwirkung auf Zellen höherer Pflanzen. Die Durchlässigkeit der Plasmahaut wird vergrößert, in stärkerem Maße noch in Kombination mit Salzen. Ein sicherer Unterschied konnte hier in der Wrkg. ein- und mehrwertiger Kationen nicht beobachtet werden. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 38. 350—53. 27/1. 1921. [3/10. 1920.] Weihenstephan, Landwirtschaftl. Hochschule.) RAMMSTEDT.

H. Braun und **C. E. Cahn-Bronner**, *Über die synthetischen Fähigkeiten pathogener Bakterien und ihr biologisches Verhalten unter einfachen Ernährungsverhältnissen*. I. Mitteilung. *Die Nahrungsbedürfnisse des Paratyphus B-Bacillus, sein Wachstum und seine Eigenschaften beim Aufbau aus einfachen chemischen Verbindungen*. Der Paratyphus B-Bacillus kommt bereits aus mit dem Sauerstoff der Luft und 0,5% NaCl, 0,2% K₂HPO₄ und 0,6 NH₄-Lactat in W. mit der zur Neutralisierung erforderlichen Menge Alkali oder Alkalicarbonat. Entbehrlich ist dabei noch das NaCl. Ein bestimmtes Verhältnis zwischen K und Na ist nicht er-

forderlich. Ersatz des Cl durch Br wirkt eher günstig, durch J ungünstig. Als C-Quelle können in so einfachem Nährboden statt Milchsäure Kohlensäure, Ameisensäure oder Essigsäure nicht dienen, Oxalsäure notdürftig, Bernsteinsäure und Citronensäure gut. Auch Mannit, Traubenzucker und Malzzucker genügen als einzige C-Quellen und werden auch unter diesen Bedingungen bis zu CO₂ unter starker Säureabgebaut. Anaerobes Wachstum fand auch unter diesen Bedingungen nicht statt. Nitrat oder Nitrit an Stelle von NH₄-Salz ermöglichen das Wachstum nicht. Von Aminosäuren können einige (d-Alanin, Asparagin- und Glutaminsäure) als einzige C- und N-Quellen dienen, andere nicht oder nur notdürftig. Letztere, z. B. Glykokoll, Leucin, Tyrosin genügen als N-Quelle, wenn eine besondere C-Quelle zugegen ist. — Morphologisch zeigen die im „Milchsäureammoniaknährboden“ gewachsenen Bacillen Abweichungen von denen aus Bouillon. Ihre Lebensfähigkeit, anscheinend auch die Virulenz, ist nicht verändert. Unverändert bleiben auch die spezifischen serologischen Eigenschaften. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 1—16. 15/3. 1921. [Okt. 1920.*] Frankfurt a/M., Hyg. Univ.-Inst.) Sp.

Karl Pesch, *Die Verwertbarkeit verschiedener Stickstoff- und Kohlenstoffquellen durch die Bakterien der Typhus-Coligruppe. Ein neuer, das Wachstum von Bacterium coli hemmender Nährboden für Paratyphus B.* Die Angaben von KISCH (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. 82. 27; C. 1919. I. 100) bzgl. der verschiedenen Verwertbarkeit einzelner N-Quellen werden bestätigt. Ferner wurde in Anlehnung an Befunde WAGNERS (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 90. 37; C. 1920. III. 100) festgestellt, daß auf Ammoniumsulfat-Tartratnährboden sowohl Paratyphus B als auch GAERTNERsche und Colibakterien gut gedeihen, bei Citrat als C-Quelle dagegen die Colibakterien auch nach 72 Stdn. Bebrütung im Gegensatz zu den anderen genannten sowie Fleischvergiftungs- und Ratinstämmen kein Wachstum zeigen. Ein solcher Nährboden kann daher zur Anreicherung der genannten pathogenen Mikroorganismen dienen. (Zentralblatt für Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 97 bis 101. 1/4. Köln, Hygien. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

B. Busson, *Die Erreger der „hämorrhagischen Septikämie“.* Es wird über verschiedene Befunde und Unterss. berichtet, die einer Einreihung der verschiedenen Septikämieerreger in eine einheitliche Gruppe widersprechen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 101—18. 1/4. Wien, Staatl. Serotherapie Inst.) SPIEGEL.

Hans Schmitt, *Das Verhalten der Ruhrbacillen und der Typhus-Colibacillen in eiweißfreien Lackmusnährböden.* Nachprüfung der Angaben von v. WERDT und KOPATSCHEK (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 84. 95; C. 1920. I. 474) ergab insofern keine volle Bestätigung, als bei den Vertretern der Ruhrgruppe die Änderung des Farbstoffs nicht prinzipiell ausbleibt und sie bei Vertretern beider Gruppen (SHIGA-KREUSEschen Bacillen einerseits, Typhusbacillen andererseits) nicht oder sehr spät eintritt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 119—23. 1/4. Reichsgesundheitsamt.) SPIEGEL.

W. Bachmann, *Ein Fall von Soorvarietät.* In einem tödlich verlaufenen Krankheitsfalle mit typischen Soorererscheinungen wurde statt des Soorpilzes ein Pilz gefunden, den man zu Oospora rechnen müßte, sehr ähnlich Oospora lactis. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 129—32. 1/4. Düsseldorf, Hygien. Inst. der Akad. f. prakt. Med.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

S. Lang und H. Lang, *Über den Einfluß von Fluornatrium auf die Wirkung der Pankreasdiastase.* Chloroformextrakte von Rinderpankreas wurden mit Hafer- oder 1. Stärke bei 39° im Thermostaten stehen gelassen, wechselnde Mengen NaF zugesetzt und nach Ablauf der Versuchszeit die Menge von Maltose und Glucose

nach dem Verf. von S. LANG (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 8. 279; C. 1910. II. 1320) bestimmt. Man findet, daß die Gesamtmenge der resultierenden Endprodd. mit steigender NaF-Konz. abnimmt; nur bei einem Gehalt von 0,005 bis ca. 0,03% NaF erfolgt zuweilen geringe Förderung des diastatischen Abbaues. Der Prozentanteil der Glucose an der gebildeten Gesamtzuckermenge steigt mit zunehmendem NaF-Zusatz u. erreicht bei einem Gehalt zwischen 0,25 und 1% NaF ein relatives Maximum. Die Inkongruenz zwischen Hemmung des diastatischen Gesamtprozesses und der Steigerung der relativen Glucosebildung kann nicht so erklärt werden, daß das die Stärke bis zur Maltose abbauende Ferment durch NaF gehemmt, die Maltase durch NaF in ihrer Wrkg. gefördert wird, was an Verss. mit α -Methylglucosid und Maltose bewiesen wird. Bei Zusatz von 1,0–2,0% NaF liegt der stärkste Grad der Hemmungswrkg., die Glucosebildung sinkt stark ab, dagegen erfolgt eine kleine, aber deutliche Zunahme der Maltosebildung. (Biochem. Ztschr. 114. 165–93. 12/2. 1921. [29/11. 1920.] Karlsbad.) SCHMIDT.

Hans Reinle, *Über die Wirkung der Becquerel- und Röntgenstrahlen, sowie des ultravioletten Lichtes auf die Peroxydase und Methylenblau-Formalin-Reduktase-reaktion der Kuhmilch.* Vf. stellt fest, daß die Becquerel- und Röntgenstrahlen keinen Einfluß auf die Fermente der Kuhmilch haben. Durch die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht wird die Milch erwärmt, und entsprechend dieser Temperaturerhöhung tritt zunächst eine Beschleunigung der Fermentrkk. ein. Erst nach einer Wrkg. von mehreren Stunden tritt die vernichtende Beeinflussung hervor. Die Peroxydase prüft Vf. in einem Serum, das er darstellte, indem er 30 ccm Milch mit 6 ccm basischem Pb-Acetat 10 Minuten schüttelte u. durch ein trockenes Filter filtrierte. Die positive Rk. ist dadurch gekennzeichnet, daß man zu 5 ccm dieses Serums 1–2 Tropfen einer 1%ig. H_2O_2 -Lsg. u. ca. 5 Tropfen ROTHENFUSSERSches Reagens (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 63; C. 1908. II. 908) gibt, dann tritt sofort ein rot violetter Farbenton auf, der in kaum einer Minute in ein tiefes Indigoblau übergeht. Die Methylenblau-Formalin-Reduktase wurde nach der Methode von SCHARDINGER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 5. 1113; C. 1903. I. 96) geprüft. Da zur Durchführung der Bestrahlungsverss. nötig war, die Milch 48 Stdn. aufzubewahren, so stellte Vf. fest, daß Toluol in Mengen von 1%₀₀ auf die Fermentrkk. keinen Einfluß ausübt. (Biochem. Ztschr. 115. 1–21. 10/3. 1921. [23/12. 1920.] Wien, Inst. f. Milchhygiene u. Lebensmittelkunde d. Tierärztl. Hochsch.) SCHMIDT.

P. Audigé, *Über das Wachstum von Fischen, die in einem Milieu von konstanter Temperatur gehalten werden.* (Vgl. AUDIGÉ, C. r. soc. de biologie 84. 67; C. 1921. I. 686.) Bei 14–15° ist das Wachstum von *Cypriden* zwar regelmäßig, die Fische erreichen aber nicht die Hälfte n. Tiere in 4 Jahren; es fehlen die Fortpflanzungsperioden. Bei 20–21° ist Wachstum rascher als bei n. Tieren, die Geschlechtsentwicklung regelmäßig, die Tiere erreichen auch eine größere Länge als unter gewöhnlichen Bedingungen. Bei 24–25° und in noch höherem Maße bei 31–32° wird das Wachstum noch unregelmäßiger; die Perioden der Fortpflanzung und der Massenvermehrung folgen einander sehr rasch, es treten aber auch lange Erholungspausen auf. Bei 24–25° werden die Fische noch fast doppelt so groß als n., bei 31–32° verlangsamt sich das Wachstum wieder, so daß die Fische kaum die n. Größe bei dieser Temp. erreichen. — Bei *Salmoniden* ist 15–16° die optimale Temp., so daß bei dieser Temp. gehaltene Tiere 3-mal so groß werden wie n., Temp. von 20–22° werden von vielen Tieren nicht mehr ertragen, das Wachstum ist verlangsamt, Temp. von 26–27° hält kein Fisch dieser Art aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 287–89. 31/1.*.) ARON.

Idé, *Nochmals die Vitamine.* Die heute als „Vitamine“ bezeichneten Stoffe sind identisch mit den im Laboratorium des Vfs. aufgefundenen und um 1900 herum

von WILDIERS als „Bios“ und von DERLOO als „Biosin“ beschriebenen Substanzen. (Journ. Pharm. de Belgique 3. 105—7. 13/2. Löwen.) ARON.

Selma Meyer und Georg Stern, *Über den Galaktosestoffwechsel im Säuglings- und Kleinkindesalter*. Die Assimilationsfähigkeit des jungen Kindes für Galaktose ist weder größer, noch geringer als bei Erwachsenen. Pathologische Erhöhungen der Ausscheidung konnten fast immer auf Erkrankung des Verdauungssapp., meist mit Leberschädigung, zurückgeführt werden. (Arch. f. Kinderheilk. 68. 21—54. 1920. Düsseldorf, Akad. Kinderklin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 6. 65. Ref. ARON.) SPIEGEL.

Karl Thomas und Hans Straczewski, *Weitere Untersuchungen über das Stickstoffminimum*. (Vgl. Arch. f. Anat. u. Phys. (WALDEYER-RUBNER.) Physiol. Abt 1910. Suppl. 249; C. 1912. I. 91.) Eiweißumsatz und N-Umsatz gehen einander für gewöhnlich parallel, eine Ausnahme hiervon bildet Überfütterung mit Eiweiß, wobei mehr N ausgeschieden wird als Eiweiß verbrennt, und Herunterdrücken des Eiweißumsatzes auf die Abnutzungsquote mit Hilfe von Kohlenhydrat, wobei möglicherweise weniger N ausgeschieden wird als dem tatsächlichen Eiweißumsatz entspricht. Es wurde versucht, eine beim Zerfall des Organeiweißes frei werdende Aminosäure, das Cystein, mit Brombenzol abzufangen und als Bromphenylmercaptursäure im Harn zu isolieren. Obwohl die äußeren Bedingungen das Zustandekommen einer Paarung von Brombenzol und Cystein ermöglicht hätten, fand sich in 3 N-Minimum-Verss. am Hund, daß aus dem Organeiweiß gar kein Cystein frei wird. Vf. vermuten daher, daß das als Abnutzungsquote zugrunde gehende Organeiweiß garnicht in Aminosäuren zerfällt, also ganz anders abgebaut wird, als wie es vom Nahrungseiweiß in Darm und vom Organeiweiß bei der Autolyse bekannt ist. (Arch. f. Anat. u. Phys. (WALDEYER-RUBNER.) Physiol. Abt. 1919. 249—62. Berlin, Kaiser WILHELM-Inst. f. Arbeitsphysiologie.) ARON.

Ernst Christoph Meyer, *Über Kreatin- und Kreatininausscheidung bei Krankheiten*. Die Unterss. bei Krankheiten mit Veränderungen des funktionellen oder anatomischen Zustandes der Muskeln bestätigen im allgemeinen, daß B. von Kreatin Funktion der Muskeln ist, in denen sich wahrscheinlich auch seine Umwandlung in Kreatinin vollzieht. Weder Kachexie an sich, noch Fieber als solches bewirken Kreatinurie, wohl aber gewisse Arten der Infektion, wie die bei Scarlatina und Diphtherie sehr schnell und auch bei niederen Temperaturen auftretende Kreatin-ausscheidung und ihr Fehlen bei sehr hohem Typhusfieber erweisen. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 134. 219—40. 1920. Greifswald, Med. Klin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 6. 64. Ref. RIESSER.) SPIEGEL.

Carl Sonne, *Spezifische Wirkung, welche die leuchtenden Strahlen auf den Organismus ausüben*. (Vgl. SONNE, C. r. soc. de biologie 83. 705; C. 1920. III. 207.) Kaninchen haben ein sehr schlechtes Wärmeregulationsvermögen. Ein weißes Kaninchen mit rasiertem Rücken zeigte nach geringer Bestrahlung mit Bogenlicht schon eine erhebliche Steigerung der Körpertemp., ohne daß die Haut die geringsten Spuren einer Verbrennung erleidet. Wird dagegen die Haut mit unsichtbaren infraroten Wärmestrahlen bestrahlt, so kann man erhebliche Verbrennungen an der Haut erzielen, ohne daß die Körpertemp. steigt. Temp.-Messungen zeigen, daß durch die leuchtenden Strahlen eine erhebliche Steigerung der Körper temp. erzeugt wird, ohne daß die Hauttemp. wesentlich steigt, umgekehrt durch die unsichtbaren Strahlen eine viel stärkere Erhöhung der Hauttemp. ohne gleichzeitigen Anstieg der Körpertemp. (C. r. soc. de biologie 84. 430—32. 26/2. [15/2.*] Kopenhagen, FINSEN Inst.) ARON.

A. R. Moore und W. H. Cole, *Die Reaktion von Popillia japonica auf Licht und das Weber-Fechnersche Gesetz*. Für die Bewegung des japanischen Käfers Popillia sind Licht und Temp. über 23° erforderlich. Die Wrkg. des Lichtes, wie

sie in der Schnelligkeit der Bewegungsrk. zum Ausdruck kommt, entspricht der Lichtintensität nach FECHNERS Fassung des WEBERSCHEN Gesetzes. (Journ. Gen. Physiol. 3. 331—35. 20/1. 1921. [26/10. 1920.] Riverton, N. J., Entomol. Lab.) AE.

Fritz Schanz, *Versuche über die Wirkungen des Lichtes auf das Blut*. In vitro wirkt Sonnenlicht auf Blut nach einer Latenzzeit hämolytisch. H_2O_2 beschleunigt die Hämolyse nicht, wohl aber das an sich wirksame *Optochin*, *Eosin*, *Hämatoporphyrin*. *Nitrobenzol* u. *Chinin* (HCl-Salz) steigern sie. (Ztschr. f. physikal. u. diätet. Therap. 24. 473—93. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 6. 80. Ref. LÜDIN.) SPIEGEL.

Carl Bachem, *Sammelreferat aus dem Gebiete der Pharmakologie*. (Oktober bis Dezember 1921.) Fortsetzung der früheren Berichte (vgl. Zentralblatt f. inn. Med. 41. 833; C. 1921. I. 183) für den genannten Zeitraum. (Zentralblatt f. inn. Med. 42. 281—95. 9/4. Bonn.) SPIEGEL.

Hermann Eichhorst, *Über Vergiftung mit Wasserglas*. Nach 200 ccm innerlich (Alkalität = 9,2% NaOH) treten bald Übelkeit und Erbrechen, Leibschmerzen, Durchfall mit wss. Stuhl von schwarzer Farbe auf. Der saure Harn enthielt Eiweiß, Zucker (0,65%) und Blut. Temp. in den ersten Tagen subfebril, Blutdruck erhöht. Wiederherst. nach 3 Tagen. (Schweiz. med. Wochenschr. 50. 1081—83. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 6. 151—52. Ref. JOACHIMOGLU.) SPIEGEL.

C. J. Reed, *Chronische Blausäurevergiftung*. (Vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 15. 301; C. 1920. III. 523.) Bei Hunden, die 10 Tage hintereinander je 10 Minuten bis 2 Stdn. in HCN-haltiger Luft gehalten wurden, traten während des Vers. stets Nausea, Erbrechen, Kot- und Harmlassen ein, aber keine chronischen Erscheinungen, auch keine Steigerung der Empfindlichkeit, eher eine gewisse Gewöhnung. (Journ. lab. clin. med. 5. 512—14. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 6. 153. Ref. PETOW.) SPIEGEL.

Charles Weiss, *Phenolausscheidung beim Hunde nach intravenöser Injektion von Neosalvarsamin*. Einmalige Injektion großer Gaben (0,05 g pro kg) Neosalvarsan bewirkte keine nennenswerte Änderung in der Phenolausscheidung während der nächsten 5 Tage. Nach 0,841 g Zunahme des ausgeschiedenen Phenols um 74 mg, davon 81% gepaart. Gleichzeitige subcutane Gabe von Ammoniumpersulfat bedingt Steigerung der Phenolausscheidung in Form freien Phenols neben Vergiftungssymptomen. (Proc. of the Soc. f. exp. Biol. and Med. New York, 17. 103—7. 1920. Philadelphia, Dermatol. res. lab.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 6. 152—53. Ref. JOACHIMOGLU.) SPIEGEL.

Karl Grundfest, *Ein Fall von Saccharinvergiftung*. Hochgradige Idiosynkrasie in einem Falle, wo nach Saccharingenuß Schwellung des Gesichtes, der Augenlider usw., Kratzen und Brennen im Halse eintrat. (Zentralblatt f. inn. Med. 42. 234. 26/3. Böhmisches-Leipa.) SPIEGEL.

J. A. Gunn und D. G. Marshall, *Die Harmalaalkaloide bei Malaria*. In 2 früheren Arbeiten hat GUNN 2 Alkaloide des Samens von *Peganum harmala*, Harmalin und Harmin, beschrieben und sie bei der pharmakologischen Prüfung als Protoplasmagifte ähnlich dem Chinin gefunden. Deshalb wurden ihre Wrkgg. auf Protozoenerkrankungen untersucht. Verss. mit *Trypanosoma Evansi* zeigen, daß in vitro bei 37° von 1:2000 oder auch 1:1000 Harmalinhydrochlorid nicht alle Parasiten getötet werden. Auch Ratten konnten durch gleichzeitige Injektion von trypanosomenhaltigem Blut und Harmalinhydrochlorid (0,025 g pro kg Körpergewicht) nicht vor dem Tode geschützt werden. Bei akuter Malaria wurde Harmalin in Dosen von 0,1 g zunächst einmal, dann zweimal pro die gegeben. In der Hälfte der untersuchten Fälle schwanden die Parasiten aus dem peripheren Blute, und hörten die Krankheitserscheinungen auf. Harmin erwies sich bei akuter Malaria als ganz wirkungslos. Dagegen erhielt man in 3 Fällen chronischer Erkrankung, bei denen Chinin und As versagten, gute Erfolge. Im allgemeinen sind die beiden

Alkaloide also dem Chinin unterlegen, vielleicht waren aber die gegebenen Dosen zu klein. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 40. 140—49. [21/6. 1920.] Oxford-Edinburgh.)

SCHMIDT.

Arthur B. Cushny, *Optische Isomeren*. VII. (?) *Hyoscine und Hyoscyamine*. (V. vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 15. 105; C. 1920. III. 209). Aus der Pflanze isoliertes l-Hyoscin besteht aus gleichen Teilen l-Tropyl-d-Oscin u. l-Tropyl-l-Oscin. — d-Hyoscin (von KING) besteht aus gleichen Teilen d-Tropyl-d-Oscin und d-Tropyl-l-Oscin. Auf die Speicheldrüse des Hundes wirkt l-Hyoscin 16—18mal stärker als d-Hyoscin. Bei 0,1 mg subcutan war der Herzschlag nicht beschleunigt, Pilocarpin-Nausea und das Erbrechen wurden verhindert. Am isolierten Kaninchendarm hebt 0,002—0,003 mg (auf 50) l-Hyoscin, aber erst 0,03 mg d-Hyoscin die Pilocarpinwrkg. auf. — d-Hyoscin und d-Hyoscyamin werden in den Organen schneller zerstört als die l-Isomere. — Auf quergestreifte Muskeln, glatte Muskeln und Zentralnervensystem wirken beide Isomeren gleich sowohl bei Hyoscin wie Hyoscyamin. Der „Atropineffekt“ dürfte zustandekommen durch die physikalischen Eigenschaften bestimmter chemischer Gruppen, die sich mit opt.-akt. Gewebsbestandteilen verbinden, die weniger scharf spezifische Wrkg. durch das ungebundene Alkaloid. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 17. 41—61. Febr. 1921. [20/10. 1920.] Edinburgh, Pharmacol. Lab.)

MÜLLER.

Paul J. Hanzlik, *Die Pharmakologie des Chelidonins, eines wenig beachteten Alkaloids aus Chelidonium (Schöllkraut)*. Das wenig giftige Alkaloid wirkt ähnlich Papaverin, lähmend ohne Erregung des Zentralnervensystems, verlangsamt auf Puls, herabsetzend auf Blutdruck u. Tonus glatter Muskeln. (Journ. of the Amer. med. assoc. 75. 1324—25. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 6. 158. Ref. JOACHIMOGLU.)

SPIEGEL.

Felix E. R. Loewenhardt, *Proteinkörpertherapie*. Zusammenfassende Übersicht über die bisherigen Anwendungen, die noch weiterer Klärung bedürfen. (Zentralblatt f. inn. Med. 42. 258—64. 2/4. Halle a. S., Med. Univ.-Klin.)

SPIEGEL.

H. J. Corper und Mary Moore, *Die primäre Giftigkeit gewisser Tuberkelbacillenzubereitungen für Mäuse und Meerschweinchen*. Das Autolysat, bezw. das Wasserlysat von Tuberkelbacillen (4 Teile Bacillen zu 10 Teilen Fl.) besitzt bei intraperitonealer Einverleibung großer Dosen keine Giftigkeit für Mäuse und Meerschweinchen. Auch intravenös schädigt es Kaninchen nicht. Angestellt wurden die Verss. an virulenten und avirulenten Bacillen vom Typus humanus u. bovinus. (Journ. of infect. dis. 27. 499—502. 1920. Denver [Col.], Nat. Jewsh Hosp. f. consumption.)

SELIGMANN.**

Robert Meyer-Bisch, *Über die Wirkung des Tuberkulins auf den Wasserhaushalt*. Während bei Normalen am Abend der Eiweißgehalt des Blutes um etwa 0,5% erhöht ist, findet sich bei Tuberkulösen der höchste Eiweißgehalt am Morgen. Die gleiche Umkehr der Serumkurve bewirkt Injektion von Tuberkulin bei Tuberkulösen mit vorher n. Verh., nicht aber bei Gesunden, Injektion von 1—2 mg As in beiden Fällen. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 134. 185—207. 1920. Straßburg, Dtsch. med. Univ.-Klin.; Festungslaz. 16; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 6. 63—64. Ref. JUNGMANN.)

SPIEGEL.

H. Selter, *Über das Wesen der Tuberkulinreaktion*. Die Auffassung von BAIL, wonach es sich bei der Tuberkulinkr. um sessible Rezeptoren handelt, die im tuberkulösen Gewebe sitzen und mit diesem passiv auf gesunde Meerschweinchen übertragen werden können, bei denen sich dann eine Tuberkulinüberempfindlichkeit nachweisen läßt, konnte durch Verss. nicht bestätigt werden. Bei der Tuberkulinkr. spielen Antikörper vom Charakter der Amboceptoren keine Rolle. Sie ist auch keine Antikörperkr., bezw. anaphylaktische Erscheinung. Das Tuberkulin stellt wahrscheinlich einen Reizstoff vor, der mit dem empfindlichen Gewebe in Be-

rührung kommt und es zur Entzündung bringt, ohne selbst dabei gebunden oder verändert zu werden. Es wirkt in spezifischer Weise auf den tuberkulös infizierten Organismus nach Art eines Katalysators, indem es nicht nur das die eingedrungenen Tuberkelbacillen umschließende Gewebe, d. h. den eigentlichen Krankheitsherd, sondern auf das gesamte Körpergewebe, welches durch die tuberkulöse Infektion in spezifischer Weise umgestimmt ist (Allergie PIRQUETS), in einen Reiz- oder Entzündungszustand versetzt. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 285—86. 17/3. Königsberg, Hygien. Inst. d. Univ.)
BORINSKI.

G. Ni Tsang, *Wirkung des Tabaks auf die Gefäßwand*. Die Einatmung des Tabaks verursacht Arterienzusammenziehung. Die Einspritzung von Nicotin verursacht Vasokonstriktion infolge vermehrter Adrenalinausscheidung, lokale Wrkg. auf die Gefäßwand, oder von einer Aktion auf das vasomotorische Zentrum. Ein Steigen des Blutdrucks nach dem Rauchen kann veranlaßt sein durch eine Veränderung der Herzfrequenz oder unabhängig davon durch Vasokonstriktion. Die Wrkg. des Tabaks auf die Gefäßwand kann modifiziert werden durch seine Wrkg. auf das Hämoglobin, indem es Hämolyse verursacht. Dies hat Anämie, Acidosis und Vasodilatation zur Folge. (Journ. Lab. Clin. Med. 5. 518. 1920.) PETOW.**

Jacques Parisot und Pierre Mathieu, *Bemerkungen über die Inkonstanz der Wirkung von Hypophysenextrakten. Experimentelles und Kritisches*. Schwellendosen wirken sowohl am ausgeschnittenen als im Körper belassenen Organ (Speiseröhre, Magen, Darm, Blase, Uterus) stets steigend auf Tonus und Bewegungen, „dynamogen“; hohe Dosen haben am ausgeschnittenen Organ die entgegengesetzte Wrkg., Abschwächung oder völliges Verschwinden des Tonus und Verlangsamung bis Aufhebung der rhythmischen Bewegungen, während eine solche „antidynamische“ Wrkg. am Lebenden nach intravenöser Zufuhr höchstens nach enormen, unphysiologischen und zum Tod des Versuchstiers führenden Gaben beobachtet wird. Bei wiederholter Einw. von Hypophysenextrakt wird am ausgeschnittenen Organ eine Wkg. festgestellt, die der augenblicklich herrschenden Konz. entspricht. Die Wrkg. auf das Organ in situ kann durch Wiederholung der Einspritzung verlängert oder neu hervorgerufen werden; sie wird nie antidynamisch, sondern klingt allmählich ab, offenbar infolge einer Konzentrationsabnahme des Giftes im Blut, ähnlich wie bei Adrenalin. Die Höhe der Schwellendosis hängt ab von der Beschaffenheit des Extraktes, von der Tierart, bei Kaltblütern von jahreszeitlichen Einflüssen, Ernährungszustand usw. und von dem Organ, an dem untersucht wird. Die Blutgefäße werden durch Hypophysenextrakt unter allen Umständen verengt. Am isolierten Herzen beobachtet man Verstärkung des Tonus und Verstärkung der Kontraktionen von Vorhof und Kammer; eine beschleunigende Wrkg. kann unter Umständen durch die Verlängerung der Systole verdeckt werden. Für die Blutdruckwrkg. ist charakteristisch eine der eigentlichen, länger andauernden Hebung vorangehende, aber steile Steigerung, von der aus der Druck vorübergehend unter seine Ausgangshöhe fällt. Wiederholung der Einspritzung, selbst mit vielfach höheren Dosen, bringt nun entweder eine geringe oder gar keine Steigerung des Blutdrucks hervor, wenn mit den Extrakten der ganzen Drüse gearbeitet wird. Verwendet man jedoch einen eiweißfreien Extrakt nach FÜHNER, so ist die Abschwächung der Wrkg. sehr viel weniger augenfällig. Es scheint, als ob nicht nur die Abschwächung der Wrkg. des Hypophysenextraktes durch eine vorausgegangene Einspritzung, sondern auch die anfängliche Blutdrucksenkung auf den Eiweißgehalt der Extrakte zurückzuführen wären, der auch andere Unregelmäßigkeiten erklären dürfte. (Journ. de Physiol. et de Pathol. gén. 18. 1182—83. 1920. Nancy, Fac. de méd.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 6. 98. Ref. WIELAND.)
SPIEGEL.

P. Brodin, *Folgerscheinungen intravenöser Seruminjektionen; Möglichkeit, sie durch Beifügung von Natriumchlorid abzuschwächen*. Die bei sensibilisierten sowohl

als nicht sensibilisierten Individuen während der Injektion auftretenden schweren Shockerscheinungen lassen sich vermeiden, wenn das Serum mit physiologischer Kochsalzlg. auf das 10-fache verd. wird. Die Schutzwrkg. besteht jedoch nicht in der Verdünnung (Tierexperimente mit Aq. dest. statt physiologischer Kochsalzlg.), sondern ist eine NaCl-Wrkg. (Einspritzung der Kochsalzlg. einige Minuten vor Seruminjektion schützt auch). An einem sensibilisierten Kranken konnte auf diese Weise eine zweite Seruminjektion gemacht werden. (Presse méd. 28. 807—8. 1920.) RENNER.**

G. F. Wesenhagen, *Gefahren von Pituitrin*. Vf. hat mit Pituitrin-Parke-Davis 9 Jahre lang gute Erfahrungen gemacht; doch sollen nur $\frac{1}{2}$ ccm, wenn nötig jede Stunde, doch höchstens dreimal eingespritzt werden. In seltenen Fällen gab er Erstgebärenden wiederholt 1 ccm, am besten intramuskulär. (Nederl. Tijdschr. Geneesk. 65. 1497. 12/3. [22/2.] Amstelveen.)

B. J. de Haan, *Gefahren von Pituitrin*. Vf. beseitigte in einem Falle einen Kollaps der Gebärenden sehr schnell mit Pituitrin unter Beschleunigung der Geburt, in einem anderen Falle trat bei Einspritzung von 1 ccm heftiger Gebärmutterkrampf auf. Die Anwendung von *Pituglandol-Roche* wurde als unwirksam wieder aufgegeben, vielleicht, weil die Ampullen zu alt waren. (Nederl. Tijdschr. Geneesk. 65. 1498. 12/3. [Febr.] Tolbert.) GROSZFELD.

Joseph Franz Kapp, *Über lokale Therapie der Alopecia seborrhoica mit Keratin, insbesondere mit Eigenkeratin auf iontophoretischem Wege*. Aus Haaren und Nagelsubstanz der zu behandelnden Patienten wurden 7%ig. Lsgg. in alkoh. NH_3 hergestellt und mit diesen die kahlen Stellen inotophoretisch behandelt. Die Erfolge waren sehr günstig. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 296—97. 17/3. Berlin.) BORINSKI.

Felix Klopstock, *Die Behandlung der Tuberkulose mit lebender, avirulenter Vaccine in steigender Dosis*. Das früher (vgl. Dtsch. med. Wchschr. 46. 764; C. 1920. III. 427) beschriebene Verf. wurde in größerem Maßstabe geprüft. Zu den Verss. diente ein aus der im Handel befindlichen Schildkrötentuberkelbacillenvaccine Chelonin (Laboratorium H. ROSENBERG, Freiburg i. Br.) gezüchteter Stamm. Dieser ist wahrscheinlich ein Tuberkelbacillenstamm von ursprünglich humanem Typ, der im Schildkrötenkörper eine erhebliche Mutation erfahren und durch jahrzehntelange Fortzüchtung seine Virulenz fast vollkommen eingebüßt hat. Es gelangten 80 Fälle von sicherer Lungentuberkulose zur Behandlung. Bei über $\frac{1}{3}$ der Patienten ist eine günstige Beeinflussung des Lungenbefundes sicher festzustellen gewesen, und hat sich eine Resistenzerhöhung, eine Steigerung des „Durchsuchungswiderstandes“ ausgebildet. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 211. 24/2. Berlin, Univ.-Poliklin. f. Lungenkranke.) BORINSKI.

H. Schönfeld, *Die Toxizität der Placentalipotide und ihre Rolle in der Ätiologie der Puerperaleklampsie*. Von proteinogenen Substanzen völlig freie Placentaextrakte wurden subcutan oder intrapleural Mäusen eingespritzt. Hierbei wurde folgendes festgestellt: Aus den Lipoiden der menschlichen Placenta läßt sich ein stark konvulsierendes Gift isolieren, das in A., Aceton und Glycerinextrakten sich löst, mit Ä. oder PAe. aber nicht extrahierbar ist. Es ist thermolabil und wird durch einstündige Erhitzung auf 75° inaktiviert. Die inaktivierten Extrakte verursachen in den parenchymatösen Organen anatomisch-pathologische Veränderungen, welche typisch für die Eklampsie sind und auf die Dauer den Tod des Versuchstieres mit Anasarka und Koma, aber niemals Krämpfe zur Folge haben. Glycerin wirkt auf das spasmophile Gift aktivierend, so daß die Schwelle der einzuspritzende Menge, um Krämpfe zu erwecken, viel niedriger wird. Täglich wiederholte, nicht tödliche Einspritzungen bewirkten starke Kongestionen der Unterleibsvenen, auch des Genitalapp., sehr kleine Dosen eine schnellere Entwicklung der Gebärmutter u. Scheide. Außerdem zeigten die Extrakte, u. zwar besonders die alkoh., eine sehr stark ausgeprägte wehenerregende Wrkg. Bei schwangeren Tieren er-

folgte regelmäßig nach der ersten oder zweiten Einspritzung Abortus. Die Extrakte stellen ein Gemisch von neutralen Fetten, Cholestearinen, Cholestearineestern, Phosphatiden, freien Fettsäuren dar. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 270—71. 10/3. Scheveningen.)

BORINSKI.

David J. Macht, *Über die Absorption von Lokalanästhetica durch die „genitourinären“ Organe.* Die histologische Struktur von Harnröhre und Blase ist beim Hunde genau gleich der des Menschen, ein Vergleich also erlaubt. Cocain, Alypin und „Apothesin“ (Diäthylaminopropylzimsäureester) werden von Harnröhre, Ureter, Nierenbecken, Vorhaut und Vagina aus in verschiedener Schnelligkeit, doch immerhin leicht aufgenommen, während die Harnblasenschleimhaut kaum absorbiert. (5 ccm 5%ig. Cocainsalz ist über 1 Stde. ohne Wrkg. auf den Blutdruck: 2%ig. Lsg. in Harnröhre bewirkt sehr schnell Atemanregung und Blutdrucksteigerung.) (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 16. 435—48. Jan. 1921. [8/9. 1920] Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.)

MÜLLER.

Caesar Hirsch, *Neuere Wege zur Cocainersparnis bei Oberflächenanästhesie.* Für lokale Anästhesie wird folgende Lsg. angegeben: Sol. Coc. mur. (25%) 1,0—3,0; Suprarenin mur. (1/100) 2,5; Sol. Kal. sulf. (2%) 5,0; Sol. Acid. carbol. (1 1/2%) ad 25,0. Die Lsg. wirkt ebenso stark wie 20%ig. Cocain Suprareninlsg. Sie wird besonders für Operationen in der Nase und Paukenhöhle empfohlen. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 239—40. 3/3. Stuttgart.)

BORINSKI.

Erich Sonntag, *Erfahrungen mit Heilners Knorpelextrakt „Sanarthrit“.* Bei subacutem Gelenkrheumatismus erfolgte in einigen Fällen Heilung. Bei Arthritis deformans genu erfolgte in über 50% der Fälle eine bemerkenswerte Besserung für längere Zeit. Es handelt sich wahrscheinlich um eine ähnliche Wrkg. wie bei der parenteralen Zufuhr unspezifischer Eiweißkörper. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 233—34. 3/3. Leipzig, Chirurg. Univ. Klin.)

BORINSKI.

P. W. Siegel, *Zur Behandlung der weiblichen Gonorrhoe mit intravenösen Kollargolinjektionen.* Die intravenöse Kollargolinjektion ist als alleinige wie als kombinierte Darreichung bei jeder Form der weiblichen Gonorrhoe ausnahmslos zu verwerfen. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 269—70. 10/3. Gießen, Univ.-Frauenklinik.)

BORINSKI.

Heinz Arons, *Über die Pyramidonprobe zum Nachweis okkultur Blutungen.* Die Methode stammt von THEVENON u. ROLLAND (Presse medicale 1918. Nr. 46). Zu ihrer Ausführung werden folgende Lsgg. benötigt: 1. Pyramidon 2,5, Spir vini (90%) 50,0; 2. 50%ig. Essigsäure; 3. 3%ig. H₂O₂-Lsg. Ein linsengroßes Stück Stuhl wird in 3—4 ccm Aqua dest. verrieben. Die Fl. wird dekantiert und mit 8 Tropfen der Essigsäure versetzt. Dann setzt man die gleiche Menge Pyramidonlsg. hinzu und fügt 6—8 Tropfen H₂O₂ zu. Bei positivem Ausfall tritt beim Schütteln des Röhrchens eine violette Färbung auf. Die Pyramidonprobe ist der Benzidinprobe ungefähr gleichwertig. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 190. 17/2. Berlin, Krankenh. d. Jüd. Gemeinde.)

BORINSKI.

I. Schereschewsky und W. Worms, *Spirochätotropie und Luesprophylactica.* Bericht über vergleichende Prüfung von „Chininum muraticum-Salbe (Duanti) Merck“, „Spirogon“ (ein Vuzin enthaltendes Präparat), „Neißer-Siebertscher Amylum-Tragant-Sublimatgelatine“, „Virocreme“ (formalinhaltig), „33%ig. Kalomel-Lanolinvaseline (Metschnikoff)“ u. „Prophylacticum nach San.-Rat Dr. Berg“. An ein wirksames Syphylisprophylacticum sind folgende Anforderungen zu stellen: 1. Zwischen Deckglas und Objektträger muß Material, mit zahlreichen und lebhaft beweglichen Spirochäten mit dem Mittel zusammengebracht, spontan eine Abtötung der Spirochäten bewirken. — 2. Auf einem Syphilom bei Mensch oder Tier muß 24 Stdn. nach Auftragen des Mittels in dem Herd eine deutliche Beeinflussung der Spirochäten zustande kommen, die sich in einer starken Verminderung oder Schwund

oder Abtötung, bezw. deutlichster Beeinträchtigung der Bewegung ausdrückt. — 3. Beim Infektionsvers. am Tier, welcher, womöglich an einer Affenstirn, Kontrolle und Vers. vereinigt, muß das Mittel auch mindestens 5 Stdn. nach der Infektion noch wirksam sein. — 4. Auch am Menschen muß eine Prüfung vorgenommen sein. Die MERCKsche Chininsalbe hat sich als stark spirochätenschädigend u. noch nach einem Jahr wirksam erwiesen. Die übrigen Präparate genühten nicht den gestellten Ansprüchen. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 176—77. 17/2.) BORINSKI.

Kohn-Abrest, Sicard und Paraf, *Die Ausscheidung und die Bindung therapeutischer Novarsenikalien*. Die Unterss. werden nach Einspritzung von Verb. vorgenommen, welche „Novarsenobenzol“ genannt werden, auf der Grundlage des Na-Dioxydiamidoarsenobenzolmethylsulfoxylats aufgebaut sind, deren genauere Definition aber zu wünschen übrig läßt. Nach intravenöser Injektion ist die As-Ausscheidung sehr rasch ebenso wie bei anderen Arsenobenzol-Verb., dagegen bei subcutaner Injektion nur etwa halb so rasch. Diese Anwendungsform wird deshalb empfohlen. In steigender Menge findet sich nach intravenösen Injektionen das As in Lungen, Darm, Milz, Niere, Leber. Das Gehirn enthält nur Spuren As; nach subcutaner Injektion etwas mehr als nach intravenöser. — Ggw. von mehreren mg As im Gehirn ist pathologisch und spricht für Vergiftung. Vom toxikologischen Standpunkt ist es sonst sehr schwer, zu unterscheiden, ob die Spuren As, welche man in den Organen findet, aus verabreichten Medikamenten oder Giften stammen. Mengen von 3—7 mg As in den Organen können, wenn ihre Verteilung der oben genannten Reihe entspricht, sehr gut 2—25 Tage nach einer Novarsenobenzolbehandlung vorhanden sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 301—4. 31/1. [24/1.*].) AR-

Georg Tiefenbrunner, *Mitigal, ein neues Mittel gegen Skabies*. Mitigal (Herst.: FRIEDR. BAYER & Co., Leverkusen) ist eine organische Schwefelverb. mit fest im Kern gebundenem S. Genauere Angaben über die chemische Zus. werden nicht gemacht. Es bildet ein goldgelbes, ziemlich dickfl., fast geruchloses Öl, das zwischen 160—240° (10 mm Druck) siedet. Es löst sich in absol. A., Aceton und Bzl. In W. ist es unl. In konz. H₂SO₄ wird es mit tief kornblumenblauer Farbe gel. Der S-Gehalt beträgt annähernd 25%. Das Präparat hat sich als Antiscabiosum und bei Pityriasis versicolor bewährt. (Berl. klin. Wchschr. 58. 178. 21/2. München, Dermatol. Univ.-Klin.) BORINSKI.

Carl von Noorden, *Über Phosphorsäure in der Kost und als Medikament*. Da Fleisch, Fisch, Eier, Milch und Käse die weitaus vorherrschenden P-Träger sind, gewährleistet gerade unter den jetzigen Umständen eine frei gewählte, calorisch ausreichende Kost nicht auch das Optimum der P-Aufnahme. Von Patienten, welche die I. Kostform verzehrten (durchschnittlich etwa 125—130 g Fleisch oder Fisch enthaltend), schieden im Urin Männer meist unter 2,5 g, Frauen unter 2,0 g P₂O₅ täglich aus, Zahlen, welche einen dürftigen P-Umsatz verraten. — Die Verss. G. EMBDENs über den günstigen Einfluß der Phosphorsäure auf die Muskelleistung lassen es unter allen Umständen wünschenswert erscheinen, die jetzt greifbare Kost mit Phosphorsäure anzureichern.

Zu diesem Zwecke werden empfohlen: Kleienpulver, Nährhefen, Getreidekeimlinge und das Präparat Materna, auch Homa Schokolade, Caseinpräparate und Urkraft. Als Medikament kommt das saure phosphorsaure Na („Recreal“) in Betracht, das bei muskelschwachen Leuten, leicht ermüdenden Zuckerkranken, bei akuten Infektionskrankheiten und in Fällen schweren u. hartnäckigen Kräfteverfalls nach Dysenterie sich bewährt hat. Bei Hysterischen u. Neurasthenikern u. bei organischen Nervenkrankheiten versagte Natriumdiphosphat so gut wie ganz, ja es brachte sogar öfters unerwünschte Erregungszustände; bei Basedowkranken wurden keine wesentlichen Vorteile gesehen. (Therap. Halbmonatsh. 35. 79—82. 1/2. 110 bis 114. 15/2. Frankfurt a. M.) ARON.

Dublet, Der Extrakt von Raupen der Bienenkorbmilbe zur Heilung experimenteller Tuberkulose. Ein Glycerinextrakt der Raupen, zur Aktivierung der Lipase mit Mn versetzt, war allein bei Impfvess. wirkungslos, vermischt mit einem Glycerinextrakt aus Hepatopancreas und in Mengen von 10–20 ccm eingespritzt, vermochte er experimentelle Tuberkulose bei Meerschweinchen zu heilen, so daß die Tiere bis zu 6 Monaten am Leben blieben, während gleichartig infizierte Kontrolltiere starben. Mit dem Extrakt vorher gespritzte und dann mit Tuberkelbacillen infizierte Meerschweinchen erkrankten nicht, während wiederum die nicht gespritzten mit den gleichen Bacillen infizierten Kontrolltiere mit Sicherheit erkrankten. (C. r. soc. de biologie 84. 381–82. 26/2.*)

ARON.

William Corbet, Tödliche Vergiftung mit Säuredämpfen. (Vgl. MOORHEAD, Brit. Medical Journal 1921. I. 83; C. 1921. I. 468.) Vf. erklärt die tödliche Vergiftung durch B. von Antimonwasserstoff, die bei Ggw. von Sb, Fe oder Zn und H_2SO_4 leicht möglich ist. Er ist sehr giftig und praktisch geruchlos. Auch die später aufgetretenen Symptome bieten durchaus das Bild einer Sb-Vergiftung. Bei einer Sektion hätte die MARSHsche Probe sicher den Beweis für die Diagnose erbracht. (Brit. Medical Journal 1921. I. 404. 12/3. [10/2.] Trinidad, Point Fortin.)

SCHMIDT.

L. Lewin, Über giftige Extraktionsmittel für Fette, Wachse, Harze und andere ähnliche wasserunlösliche Stoffe. Die Giftwrkg. der üblichen Fettextraktionsmittel beruht einerseits auf ihrer Fähigkeit, die Fette und fettähnlichen Stoffe im menschlichen Körper zu lösen. Diese werden mittels des Säfestroms nach bestimmten Organen (z. B. dem Herzen) getragen und dort abgelagert. Andererseits werden durch die Dämpfe der Extraktionsfl. Funktionsstörungen im Gehirn, das ebenso wie die Nerven aus einer fettartigen Masse besteht, ausgelöst. Die erste Störung, welche die flüchtigen Extraktionsmittel, gleichgültig, welche Zus. sie haben mögen, bewirken, äußert sich als eine kurze Erregung, und die weitere, länger dauernde, charakteristische als Ausschaltung der Großhirnfunktionen. Im einzelnen wird die Wrkg. von Ä., Chlf., CCl_4 , Trichloräthylen, Dichloräthylen, CS_2 , der Alkohole, von Aceton, Benzin, PAe., Ligroin, Bzl., Toluol, Xylol, Tetralin, ätherischen Ölen und Terpentinöl besprochen. (Zeitschr. d. Deutsch. Öl- u. Fett Ind. 40. 421–25. 14/7. 439–41. 21/7. 1920.)

BORINSKI.

Ernst Schottelius, Gifte und ihre Wirkung auf den Organismus. Man spricht von einer Giftwrkg., wenn der chemische Ablauf der Lebensäußerungen entweder im Sinne einer Erhöhung oder im Sinne einer Herabsetzung, bezw. Zerstörung beeinflusst wird. Das Körpergewebe, welches von einem Gift zunächst angegriffen und in seinen Funktionen geändert wird, nennt man die Prädisloktionsstelle der Giftwrkg. Später stellen sich meist auch sekundäre Schädigungen entfernterer Organe und Gewebe ein. Nach der Affinität der Gifte zum Gewebe ihrer Prädisloktionsstelle spricht man von Herz-, Blut-, Nervengiften usw. Strychnin ruft nur eine gesteigerte Erregbarkeit hervor, wirkt aber nicht selbst erregend. Ähnlich wirken andere Alkaloide. Weiterhin wird die Giftwrkg. von starken Säuren u. von Bakteriengiften beschrieben. (Prometheus 32. 260–62. 28/2.)

BORINSKI.

Mercurio Candela und Amelio Fortunato, Über experimentelle Vergiftung mit Pikrinsäure. Einnahme von 0,3 g Pikrinsäure führt zu Gelbfärbung von Haut und Schleimhäuten. Im Harn ist Pikrinsäure nach wenig Stdn. nicht mehr nachweisbar, statt ihrer Pikransäure, ferner Gallenpigment. Nach dem Ausfall von Tierverss. wird der später hinzutretende Ikterus als hämolytischer aufgefaßt. (Gazz. internaz. di med. chirurg., ig. etc. 26. 193–97. 1920. Napoli, II. Ist. di Patol. med.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 6. 153–54. Ref. RENNER.)

SPIEGEL.

Arthur R. Cushny und Henry E. Watt, Seneciovergiftung. Aus Senecio latifolius von CUSHNY und DUNSTAN isolierte Alkaloide, Senecifolin und Senecifolidin,

riefen bei Versuchstieren die gleichen Erscheinungen hervor, wie sie beim Vieh, das die Pflanze verzehrt, beobachtet waren. Gleiche Giftwrkkgg. wurden weniger regelmäßig gefunden bei *Senecio Jacobaea* u. *S. silvaticus*. Beim Menschen kann Seneciovergiftung eintreten, wenn Mehl aus Getreide in nachlässiger oder primitiver Weise hergestellt wird. (Lancet 199. 1089—90. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 6. 160. Ref. FLURY.) SPIEGEL.

Frederick C. Willmot und George W. Robertson, *Seneciokrkrankheit oder Lebercirrhose infolge Seneciovergiftung*. In der Kapkolonie in Weizenfeldern vorkommendes Unkraut, *Senecio ilicifolius* und *S. burchelli*, ruft bei Mensch und Vieh, schwere, meist tödliche (in 14 Tagen bis zu 2 und mehr Jahren) Erkrankungen hervor. (Lancet 199. 848. 1920; ausführl. Rev. vgl. Ber. ges. Physiol. 6. 159—60. Ref. FLURY.) SPIEGEL.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Alfred Kowallek, *Plethysmographische Untersuchungen über die Wirkung der Hochfrequenzströme*. Lokale elektrische Durchwärmung mit geringer Energie bewirkt lokale Gefäßerweiterung, damit Volumvergrößerung und Erhöhung der Hauttemp. des betroffenen Gebietes. Durchwärmung des Oberarmes vergrößert auch die Hauttemp. und das Volumen des gleichseitigen, nicht des anderseitigen Unterarmes. Die Frage, ob die Arbeitsfähigkeit elektrisch geheizter menschlicher Muskeln vermehrt ist, muß noch offen bleiben. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. 1919. 263—82. Berlin, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Ph. Broemser, *Nervenleitungsgeschwindigkeit und Temperatur*. (Vgl. BROEMSER, Ztschr. f. Biologie 72. 37; C. 1921. I. 262. Die durch Aufbewahrung in isotonischer RINGERScher Lsg. verschiedener Temp. beeinflusste Nervenleitungsgeschwindigkeit des Froschischiadicus strebt mit der Dauer der Aufbewahrungszeit dem Werte

$\sqrt{\frac{p_0}{\sigma}}$ zu, wo p_0 den osmotischen Druck der RINGERSchen Lsg., σ das spez. Gewicht des im Nerven enthaltenen Lösungsmittels, W , bedeutet. Die Nervenleitungsgeschwindigkeit sinkt also bei höheren Werten mit der Zeit und steigt bei tieferen; im lebenden Tier ist sie dagegen wahrscheinlich nur in geringem Maße von der Temp. abhängig. (Ztschr. f. Biologie 73. 19—28. 12/2. 1921. [15/9. 1920.] München, Physiol. Inst.) ARON.

E. Freudenberg und P. György, *Über Kalkbindung durch tierische Gewebe*. II. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 110. 299; C. 1921. I. 263.) Bzgl. des Einflusses des Anions auf die Bindung von Ca durch Knorpel ergaben sich Unterschiede zwischen einzelnen Knorpelarten, die aus ihrem verschiedenen Aufbau sich erklären. Kalbsknorpel und Knorpel des erwachsenen Menschen binden Ca aus Lsgg. mit jedem Anion, Knorpel von Säuglingen und Foeten nicht oder nur wenig aus Lsgg. von Acetat und Nitrat. Wie Ca werden auch andere 2- und 3-wertige Kationen durch Knorpel gebunden, und zwar $Mg < Ca < Sr < Ba < Al$. Bei gleichzeitiger Ggw. von Ca und Mg wird von jeder Ionenart weniger aufgenommen, wobei Ca das Mg stärker verdrängt als umgekehrt. — Ca vermag Na aus seiner Verb. mit Gelatine zu verdrängen; Ggw. von Al hemmt diesen Vorgang. (Biochem. Ztschr. 115. 96—108. 10/3. [9/1.] Heidelberg, Kinderklin.) SPIEGEL.

Joh. Feigl, *Über das Vorkommen und die Verteilung von Fetten und Lipoiden im Blute nach Blutentziehung*. Chemische Beiträge zur Kenntnis des Lipämiegebietes. VII. (VI. vgl. Biochem. Ztschr. 93. 257; C. 1919. III. 76.) Mit Hilfe der BLOORschen Methoden bei klinischen Fällen von Blutungsanämie angestellte Verss. lassen Veränderungen des Neutralfettes an erster Stelle hervortreten, ferner eine Beteiligung von Lecithin und Cholesterin. Schematisiert ergibt sich etwa folgendes

Bild: Wenn „Gesamtfettsäure“ aufs 10 fache steigt, erheben sich die Lipide auf das 2- bis 4-(3)-fache. Von weitgehendem Einfluß sind Art, Intensität und Regelmäßigkeit der Ernährung, sowie der allgemeine Körperzustand. Bei Menstruationsblutungen scheinen hinsichtlich der Lipide unter Umständen besondere Verhältnisse vorzuliegen. Bei Verss. an Kaninchen ergab sich gute Übereinstimmung mit den Resultaten der inzwischen erschienenen Unters. von HORINCHI (Journ. Biol. Chem. 44. 345. 363; C. 1921. I. 229). (Biochem. Ztschr. 115. 63—70. 10/3. [5/1.] Hamburg-Barmbeck, Allg. Krankenhaus.) SPIEGEL.

Pietro Sisto, *Untersuchungen über die Cholesterinämie*. 4. Mitteilung. *Akute Infektionskrankheiten. Lungentuberkulose*. In allen untersuchten Fällen von Pneumonie und bei den meisten Typhusfällen fand sich eine Abnahme des Cholesterins im Blute, auf die in der Rekonvaleszenz mitunter eine Erhöhung folgt. Tuberkulose und Pleuritis beeinflussen den Cholesteringehalt des Blutes nicht in einer deutlich erkennbaren Richtung. (Riv. osp. 10. 475—84. 1920. Torino, Univ., Ist. di patol. spec. med. dimostr.; Clin. propedeut.) LAQUER.**

Eugen Stransky, *Über die klinische und prognostische Bedeutung der Reststickstoffwerte des Blutes bei Erkrankungen im Kindesalter*. Der Rest-N, in den ersten Lebenstagen erhöht, differiert dann kaum von demjenigen im höheren Alter bei erhöhten Werten in Ernährungsstörungen. (Monatsschr. f. Kinderheilk. 19. 10—14. 1920. Berlin, Univ.-Kinderklin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 6. 84. Ref. BÜRGER.) SPIEGEL.

Loeper und J. Tonnet, *Das Überwiegen des Globulins im Serum Krebskranker*. Im Serum Krebskranker wurde 75, 51, 58% Globulin (36% n.) bei entsprechender Abnahme des Albumins gefunden. Im Tumor selbst (Mammacarcinom) 12% Globulin bei 6,58% Albumin, 18,5% Gesamteiweiß. Nach Tumorentfernung schwindet das Globulin langsam, trotz hohen Erepsingehaltes des Blutes Krebskranker, dementsprechend auch der Aminosäuregehalt von 0,32 n. auf 0,67, selbst 0,90 im Blut ansteigen kann (im Tumor 4,59% der Trockensubstanz Aminosäuren). (Progr. méd. 47. 397. 1920.) OEHME.**

Lester R. Dragstedt, *Der Einfluß der Infektion von Streptococcus haemolyticus auf die Reaktion des Blutes bei Kaninchen*. Die durch gewisse Beobachtungen bei der Infektion des Menschen durch Str. haemolyticus nahegelegte Vermutung einer dadurch hervorgerufenen Acidose fand insofern eine Bestätigung, als bei Kaninchen ein Steigen der Acidität von p_H normal = 7,6—7,75 bis zum Grenzwert 7,3 nach der Infektion festgestellt wurde. (Journ. of infect. dis. 27. 452—59. 1920. Chicago, Rush med. coll.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 6. 132. Ref. GYÖRGY.) SPIEGEL.

Georg Linzenmeier, *Untersuchungen über die Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen*. II. Mitt. (I. Mitt. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 181. 169; C. 1920. III. 363.) Wie beim Schwangerenblut, läßt sich auch beim Blut verschiedener Tiere die Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen durch Ausschüttelung des Plasmas mit Kaolin oder durch Erwärmen auf 56° verlangsamen, durch Zusatz von Gelatine oder Gummi beschleunigen. Fibrinogen, Histon und Protamin, welche die negative Ladung der Blutkörperchen vermindern, wirken fördernd auf die Sedimentierung der Blutkörperchen; Albumin, Nuclein, nucleinsaures Na und Pepton sind indifferent. Aus dem Einfluß der Verdünnung mit destilliertem W., der Alkalisierung, der Ansäuerung, des Lagerlassens und der erhöhten Temp. wird geschlossen, daß das Fibrinogen nicht die an sich sedimentierende Komponente der Bluffl. ist, sondern eine der Globulinfraction angehörige Phase von bestimmter Dispersität. Die elektrische Ladung der Blutkörperchen ist für ihr Sedimentierungsvermögen von geringerer Bedeutung als früher angenommen wurde; dieses wird nur beeinflußt, wenn sich an der Oberfläche der Blutkörperchen

bestimmte Stoffe befinden, wie Albumin, nucleinsaures Na, Gelatine, Histon oder Protamin. Das Sedimentierungsvermögen ist artspezifisch verschieden, z. B. bei den Rinderblutkörperchen viel geringer als bei denen von Menschen oder Pferden. Die Agglutinabilität differiert aber nicht entsprechend. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 186. 272—89. 4/2. 1921. [28/10. 1920.] Kiel, Physiol. Univ.-Inst. u. Frauenklinik.)

ARON.

Er. Schiff und E. Roser, *Über das quantitative Verhalten der Albumine und Globuline im Blutserum des Säuglings*. Vff. fanden durch Kombination von Refraktometrie u. Viscosimetrie nach ROHRER im Blute von Säuglingen n. 60—90%, des Eiweißes als Albumin, wobei die hohen Werte im frühen Säuglingsalter vorherrschen. Chronische Infekte (Lues, Tuberkulose, chronische Katarrhe) vermehren die Globuline. (Monatsschr. f. Kinderheilk. 19. 15—20. 1920. Berlin, Univ.-Kinderklinik.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 6. 84. Ref. BÜRGER.)

SPIEGEL.

Hallie M. Clark und Frank A. Evans, *Ein Faktor im Mechanismus der Hämolyse bei hämolytischer Anämie*. Bei Anämien verschiedenartigster Typen ist die sonst ziemlich konstante Schutzkraft des menschlichen Serums (gegenüber Hämolyse von Meerschweinchenerythrocyten durch Na-Oleat) verringert, am stärksten bei solchen mit hämolytischem Charakter und bei Beteiligung der Milz, ganz besonders auffallend bei perniziöser. (Bull. of JOHNS HOPKINS Hosp. 31. 354 bis 364. 1920. Baltimore; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 6. 139. Ref. FLURY.)

SPIEGEL.

E. Herzfeld und R. Klinger, *Gibt es Abwehrfermente gegen Polysaccharide?* Im Gegensatz zu ABDERHALDEN (Abwehrfermente des tierischen Organismus) können Vff. nach Immunisierung durch intravenöse Injektion von Gummi arabicum und Inulin bei Hunden Inulin u. l. Reisstärke bei Kaninchen keine den injizierten Stoff abbauenden Fermente im Blut nachweisen. Dagegen haben Vff. festgestellt, daß das Serum gewisser Tiere häufig schon an sich spaltende Fähigkeiten aufweist, wobei es auffallend ist, daß es sich hierbei um eine für jede Tierart ziemlich konstante Eigenschaft handelt. (Biochem. Ztschr. 114. 27—32. 4/2. 1921. [16/11. 1920.] Zürich, Med. Klinik; Hygiene-Inst. der Univ.)

SCHMIDT.

Auguste Lumière und Henri Couturier, *Über die Natur des anaphylaktischen Shocks*. Durch intrakardiale Einspritzung einer BaSO₄-Emulsion kann man mit Pferdeserum sensibilisierte Meerschweinchen von der tödlichen Wrkg. einer zweiten Seruminjektion bis zu 24 Stdn. schützen. Ein nur physikalisch wirkender Körper „inert“ Natur vermag also eine Immunität gegen den anaphylaktischen Shock zu erzeugen. Umgekehrt können mit fallenden Mengen Antigen nach BESREDKA antianaphylaktisch gemachte Meerschweinchen sonst tödlich wirkende Dosen von BaSO₄ vertragen. Die Ursachen des anaphylaktischen Shocks sind die gleichen, wie die der anaphylaktoiden Krisen, welche nach plötzlicher Einspritzung unl. Stoffe in die Blutbahn auftreten. Durch die BESREDKASche Methode werden die Tiere nicht dauernd gegen den Shock geschützt, sondern nur einfach desensibilisiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 294—96. 31/1.*)

ARON.

E. Friedberger und K. Oschikawa, *Über die Folgen der Einspritzung von artfremdem Serum, von Giften und von Antiseris in die Carotis zentralwärts. Erweiterung der Versuche von Forssmann* (Biochem. Ztschr. 110. 164; C. 1920. I. 61). Antianaphylaxie bedingte keine verringerte Empfänglichkeit gegenüber der zentral intracarotalen Injektion eines giftigen Antikaninchenserums. Präcipitierendes Antirinderserum, Antimenschenserum und Antischweineserums vom Kaninchen erwies sich als ungiftig. Schlangengift tötete von der Carotis aus bei zentraler Einspritzung in einer Dosis von 0,001, allerdings nicht immer unter den gleichen Kleinhirnsymptomen wie die giftigen Sera, während kleinere Dosen bis zu 0,00005 bei gleicher Applikation Tod unter den typischen Symptomen der Curarewrkg. ergaben.

Es besteht offenbar eine allgemeine Wrkg. giftiger artfremder Sera und vielleicht von Eiweißgiften überhaupt von der Carotis aus. Von chemisch definierten Giften zeigte keins der bisher geprüften (Kaffein, Strychnin, β -Imidazolyläthylaminchlorhydrat) bei zentralwärts gerichteter Einspritzung in die Carotis auch nur eine Andeutung der typischen Kleinhirnsymptome. (Berl. klin. Wchschr. 58. 221—24. 7/3. Greifswald, Hygien. Inst. d. Univ.)

BOBINSKI.

Ernst Guth, *Untersuchungen über das Wesen der Diazo- und Permanganatreaktion und ihre klinische Bedeutung bei Lungentuberkulose*. Weil die Diazork. bei p-Kresol eintritt, durch o- und m-Kresol gestört wird, die $KMnO_4$ -Rk. dagegen mit den letzten stärker als mit jenem eintritt, hält Vf. Urochrom (Diazork.) und Urochromogen ($KMnO_4$ -Rk.) für p-, bezw. o- + m-isomere Verbb. — Auftreten beider Rkk. ist als prognostisch ungünstig zu bewerten. (Beitr. z. Klin. d. Tuberkul. 45. 198—205. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 6. 94. Ref. VAN REY.)

SPIEGEL.

Ludwig Hektoen und Clarence A. Neymann, *Die Globulinpräzipitinreaktion in der Arachnoidalflüssigkeit bei allgemeiner Paralyse*. Unter Benutzung von Immunsere, die von Kaninchen mit einigermaßen rein dargestelltem, menschlichem Serumalbumin und -globulin hergestellt waren, als Reagenzien ließ sich zeigen, daß bei Paralyse besonders die Globuline, bei Epilepsie mehr die Albumine in der Lumbalf. vermehrt sind. (Journ. of the Amer. med. assoc. 75. 1332—33. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 6. 144. Ref. SELIGMANN.)

SPIEGEL.

6. Agrikulturchemie.

P. Vayssière, *Übersicht über die Pflanzenkrankheiten*. Zusammenfassender Bericht über die seit dem ersten Bericht hierüber (vgl. Vf., Rev. gén. des Sciences pures et appl. 29. 509; C. 1919. I. 237) erschienenen zahlreichen Arbeiten. (Rev. gén. des Sciences pure et appl. 32. 11—22. 15/1.)

RÜHLE.

G. B. Traverso, *Später Frost und Rostinfektion der Oliven im Jahre 1919*. In verschiedenen Gegenden Italiens machte sich im Jahre 1919 ein starker Rostbefall der Olivenkulturen bemerkbar. Eingehende Unters. ergaben, daß dort Spätfröste aufgetreten waren, welche scheinbar den Rostbefall begünstigen. Als Bekämpfungsmittel empfiehlt Vf. Verbrennen aller ein- bis dreijährigen trocknen Äste, Bespritzen der anderen Teile mit Eisenkalkbrühe (5 kg $FeSO_4$, 10 kg CaO , 100 l. W.), oder Behandeln mit Bordeauxbrühe, welche mit Vorteil noch mit anderen Desinfektionsmitteln wie Lysoform, Phenol oder Formalin in Stärke von 1,5—2% versetzt werden. (Staz. sperim. agrar. ital. 52. 463—84. [Oktober.] 1919. Rom, Pflanzen-schutzstation.)

GRIMME.

F. Honcamp, *Über den Einfluß des Futters auf Menge und Zusammensetzung der Milch, insonderheit auf deren Fettgehalt*. Vf. erörtert zunächst den Zusammenhang zwischen Nahrungs- u. Milchfett u. gelangt bei der weiteren Erörterung der Frage, ob die kriegszeitliche Fütterung des Milchviehs eine Einw. auf Menge und und Zus. der Milch ausgeübt hat oder nicht, auf Grund theoretischer Erwägungen, wissenschaftlicher Ergebnisse und zum Teil auch praktischer Beobachtungen zu dem Schluß, daß der Fettgehalt der Milch infolge ungenügender Fütterung während des Krieges und nach dem Kriege zurückgegangen ist. Wegen der Ausführungen im einzelnen muß das Original eingesehen werden, insbesondere auch wegen der Gründe dafür, daß das Zurückgehen des Fettgehaltes nicht oder doch nur sehr wenig in einem geringeren prozentischen Fettgehalt zutage tritt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 41. 17—26. 15/1. 1921. [26/9. 1920.] Rostock.)

RÜHLE.