

Chemisches Zentralblatt.

1921 Band III.

Nr. 5.
(Wiss. Teil.)

3. August.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

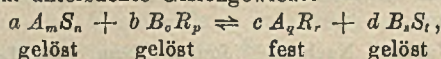
- P. Fleury**, *Die Atomgewichte und die Konstitution der organischen Verbindungen vom historischen Standpunkte*. Ausführliche Besprechung der „Geschichte der Chemie“ von DELACRE (vgl. C. 1920. III. 467). (Journ. Pharm. et Chim. [7] 23. 420—26. 16/5.) RICHTER.
- C. J.**, *Sir William de Wiveleslie Abney*. Nachruf. (Journ. Chem. Soc. London 119. 529—32. April.) SONN.
- B. D.**, *Henry Bassett*. Nachruf. (Journ. Chem. Soc. London 119. 532—33. April.) SONN.
- J. F. T.**, *John Cannell Cain*. Nachruf. (Journ. Chem. Soc. London 119. 533 bis 537. April.) SONN.
- T. E. T.**, *Armand Gautier*. Nachruf. (Journ. Chem. Soc. London 119. 537—39. April.) SONN.
- Duden**, *Ludwig Knorr* †. Nachruf. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 269. 17/6. [9/6.] Höchst a. M.) JUNG.
- Adolf Peters** †. Nachruf. Würdigung seiner Tätigkeit als Betriebs- und Handelschemiker. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 27. 85. 30/4.) RÜHLE.
- T. E. T.**, *William Herbert Pike*. Nachruf. (Journ. Chem. Soc. London 119. 539—41. April.) SONN.
- Eduard Färber**, *Proust als Organiker*. Historische Abhandlung über die organisch-chemischen Arbeiten PROUSTS (1754—1826) über Knochenextrakt, Isländisches Moos und Suppentabletten als Nahrungsmittel, über verschiedene Zuckerarten, Gluten, Käse und Urin. Aus den Arbeiten erkennt man den Blick für praktisch wichtige Aufgaben. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 245—46. 7/6. [20/5.]) JUNG.
- B. D.**, *John Ruffe*. Nachruf. (Journ. Chem. Soc. London 119. 541—42. April.) SONN.
- G. Stubbs**, *Charles Simmonds*. Nachruf. (Journ. Chem. Soc. London 119. 542 bis 543. April.) SONN.
- R. C. F.**, *Bertram James Smart*. Nachruf. (Journ. Chem. Soc. London 119. 544. April.) SONN.
- B. Walter**, *Einfacher Nachweis der elektrostatischen Ablenkbarkeit und der negativen Ladung der Kathodenstrahlenteilchen*. Verbesserungsvorschlag für die von KAUFMANN angegebene Entladungsröhre zur Demonstration der elektrostatischen Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen, welcher bezweckt, die Erscheinung reiner darzustellen, u. der gleichzeitig das negative Vorzeichen der Ladung der Kathodenstrahlen beweist. (Ztschr. f. Physik 2. 264.) WESTPHAL.*
- Alex. Findlay**, *Internationale physikochemische Abkürzungen. Bemerkungen zu den vom Arbeitsausschuß empfohlenen Abkürzungen*. Veröffentlichung im Auftrage des Council of the Chemical Society. (Journ. Chem. Soc. London 119. 502 bis 512. April.) SONN.
- W. L. Bragg**, *Krystallstruktur*. Zusammenfassende Darst. der Ergebnisse der Röntgenspektroskopie der Krystalle. (Discovery I. 35—39. 1920.) NEUBURGER.*
- A. S. Russell**, *Die Struktur des Atoms*. Besprochen wird: Begriff des chemischen Elements; Best. des At.-Gew.; Hypothese von PROUT; Kerntheorien der

Atome von THOMSON, RUTHERFORD u. BOHR; Atommodelle von O, H, He, Li u. U; Bedeutung der Kernladung für die Systematik der Elemente usw. (Discovery 1. 361—65. 1920.) NEUBURGER.*

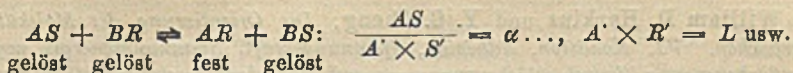
C. G. Darwin, *Die Ordnungszahl der Elemente*. Eine zusammenfassende Arbeit über die Ergebnisse der Forschung über die Röntgenspektroskopie der chemischen Elemente und die Bedeutung der Ordnungszahlen für die Systematik der Elemente. (Discovery 1. 41—45. 1920.) NEUBURGER.*

Wilhelm Wislicenus, *Die Umsetzungen der Metallverbindungen tautomerer Substanzen, ein ungelöstes Problem*. Zusammenfassender Vortrag über den Verlauf der Umsetzungsreakt. der Metallverb. tautomerer Substanzen. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 257—61. 10/6. [20/5].* Tübingen.) JUNG.

Robert Griessbach, *Beitrag zur Kenntnis der Fällungsgleichgewichte*. Vf leitet für das von ihm untersuchte Gleichgewicht:

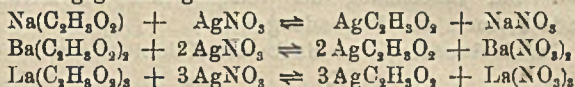


indem er es als trivariantes Dreiphasengleichgewicht betrachtet, einige wichtige allgemeine Gesichtspunkte her. Man kann die Abhängigkeitsbeziehung zwischen einer beliebigen inneren (abhängigen) und bei konstanter Temperatur zwei äußeren (unabhängigen) Veränderlichen (Konz.) durch ein System von Raumkoordinaten $\Phi_I(N, C_1, C_2, [C_3], \alpha, \beta, \gamma, \kappa, L) = 0$ darstellen, wo N die umgesetzte Menge Bodenkörper für 1 l Lsg. ($A_q R_r$) bezeichnet und ≥ 0 ist, je nachdem der Bodenkörper ausgefällt oder gelöst wird. Ferner sind C_1, C_2, C_3 die angewandten Konz., bezw. des zu fällenden Salzes ($A_m S_n$), des fällenden Salzes ($B_o R_p$) und des mit dem Bodenkörper ionenfremden Neutralsalzes ($B_s S_t$), falls es vor Beginn der Rk. zugefügt wurde; $\alpha, \beta, \gamma, \kappa$ reziproke OSTWALDSche Massenwirkungskonstante und L das Löslichkeitsprodukt des swl. Bodenkörpers. Daneben erweist sich eine zweite, durch Einführung anderer Veränderlicher erhaltene Form der Darst. als zweckmäßig: $\Phi_{II}(\Theta, C'_3, \Delta) = 0$, wo $\Theta = C_1 - N$ der Löslichkeitsfehler bei der analytischen Best., $\Delta = C_2 - C_1$ der Fällungsmittelüberschuß und $C'_3 = C_1 + C_3$ die Gesamtkonz. an dem ionenfremden Neutralsalz ($B_s S_t$) bezeichnet, aus dem zusammen mit überschüssigem Bodenkörper und dem Fällungsmittelüberschuß Δ das Lösungsgleichgewicht ebenfalls aufgebaut werden kann. Durch gewisse Sonderannahmen über die Variablen gelangt der Vf. zu drei Elementarfunktionen, die bestimmten Ebenenschnitten durch die Raumfläche $\Phi = 0$ entsprechen, und deren theoretische und experimentelle Kenntnis auch den allgemeinen Fall beherrschen läßt: $\varphi = 0$ stellt die Löslichkeitsbeeinflussung des swl. Bodenkörpers ($A_q R_r$) durch ein Salz mit gleichem Ion ($A_m S_n$ oder $B_o R_p$) dar; $\chi = 0$ bedeutet die Löslichkeitsbeeinflussung von $A_q R_r$ durch ein mit dem Bodenkörper ionenfremdes Neutralsalz ($B_s S_t$); $\psi = 0$ ist die Kurve zugeordneter Sättigungskonz. (an $A_q R_r$) für die beiden einander fällenden Salze ($A_m S_n$ und $B_o R_p$). Die Einführung jeweils einer der Größen C'_3, Δ, C_3 als Parameter führt auf die entsprechenden, durch Kombination der Einflüsse hervorgehenden Verallgemeinerungen $\varphi_{C'_3 > 0} = 0, \chi_{\Delta > 0} = 0, \psi_{C_3 > 0} = 0$, wo die angeschriebenen Indices die betreffenden Parameter bedeuten, deren Nullsetzen auf die obigen Elementarfunktionen zurückführt. Durch spezielle Voraussetzungen über die Konstanten des Systems (Einführung des einkonstantigen Massenwirkungsgesetzes und des NERNST-NOYESSchen Löslichkeitsgesetzes) ergeben sich die für den Vergleich mit dem Experiment erforderlichen speziellen Abhängigkeitsbeziehungen. Bei der Auswertung der diesbezüglichen Gleichungsschemata werden die üblichen Vernachlässigungen und zur Erleichterung der Auflösbarkeit bisher stets eingeführten Vereinfachungen oder Sonderannahmen vermieden, um so eine mathematisch strenge allgemeine Lsg. zu erhalten, die für das Beispiel:



auch algebraisch durchgeführt wird. Die Auswertung geschieht unter Zuhilfenahme der CAYLEYSchen Methode mittels Determinanten.

Im experimentellen Teil untersucht der Vf. einige Fehlerquellen und beschreibt alsdann die benutzten Arbeitsmethoden. Das umfangreiche, in einer Reihe von Tabellen zusammengestellte und auf mehreren Kurventafeln zur Anschauung gebrachte Beobachtungsmaterial bezieht sich auf *Silberacetat* als swl. Bodenkörper und auf die Umsetzungsgleichungen:



Eine kurze, wesentlich qualitativ gehaltene Schlußbetrachtung bestätigt an der Hand des experimentell ermittelten Kurvenmaterials die Richtigkeit der entwickelten theoretischen Grundsätze, insofern als im allgemeinen die Gestalt der Kurven und ihre gegenseitige Lage mit den Forderungen der Theorie übereinstimmt.

Von besonderen Ergebnissen seien noch die folgenden hervorgehoben: 1. Für die Geschwindigkeit und Schärfe der Gleichgewichtseinstellungen ist der Verteilungszustand des Bodenkörpers von entscheidender Bedeutung. 2. Die Haltbarkeit, bzw. die Zersetzlichkeit des Ag-Acetats in Berührung nicht wss. Lsgg. hängt (in Ergänzung zu den Beobachtungen von NERNST), abgesehen von der Temp. sehr wesentlich von dem Reinheitsgrad der benutzten Salze ab. 3. Fällungen von BaSO_4 in Ggw. von Ag-Salzen beweisen, daß die okkludierten Ag-Mengen sehr stark durch die Korngröße und Bildungsgeschwindigkeit des ausfallenden Nd. und die mehr oder weniger große Sättigung der Lsgg. von Ag-Salz beeinflußt werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 97. 22—94. 2/2. 1921. [22/10. 1920]. Leipzig, Phys.-chem. Inst. d. Univ.)

BÜTTGER.

John Eggert, *Über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen*. An einer Anzahl typischer Beispiele wird der große Einfluß erörtert, welchen die reaktionskinetische Betrachtung auf den Fortschritt unserer chemischen Kenntnisse ausgeübt hat. Es wird ferner gezeigt, daß die experimentell nachgewiesene Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temp. von der Theorie wenigstens in großen Zügen bestätigt wird; die verschiedenen Möglichkeiten, die chemische Aktivität einzelner Molekeln zu deuten, werden besprochen. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 181—83. 10/5. [14/4.] Berlin, Phys.-chem. Inst. d. Univ.)

BÜTTGER.

William Colebrook Reynolds, *Über Grenzschichtenspannung in absoluten Einheiten*. Vf. findet, daß eine Modifikation der Capillaritätsmethode zur Messung der Oberflächenspannung verwandt werden kann zur Messung von Grenzschichtenspannung. Eine wesentliche Bedingung ist, daß das sorgfältig gereinigte Rohr vollständig mit der Fl., welche die größte Oberflächenspannung hat, gefüllt ist, und die nicht mischbare Fl. beständig nur in einer Richtung hindurchgeht. (Journ. Chem. Soc. London 119. 460—65. April [10/2.] Plaistow, E., JEVES' Lab.)

SONN.

William Colebrook Reynolds, *Über Grenzschichtenspannung*. Teil II. *Die Beziehung zwischen Grenzschichten- und Oberflächenspannung bei verschiedenen organischen Lösungsmitteln in Berührung mit wässrigen Lösungen*. (Teil I: REYNOLDS, Journ. Chem. Soc. London 119. 460; vorst. Ref.) Bei reinen Lösungsmitteln fand Vf. die Grenzschichtenspannung zwischen zwei Fl. A und B gleich der Differenz zwischen der Oberflächenspannung von Fl. A, die mit B gesättigt ist, und der Oberflächenspannung von der mit A gesättigten Fl. B. (Journ. Chem. Soc. London 119. 466—76. April. [10/2.] Plaistow, E., JEVES' Lab.)

SONN.

William D. Harkins und Y. C. Cheng, *Die Orientierung der Moleküle an Oberflächen. VI. Kohäsion, Adhäsion, Spannungskraft, Spannungsenergie, negative Oberflächenenergie, Zwischenflächen- und molekulare Anziehung.* (Vgl. V. Mitt. Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 541; C. 1920. I. 269.) Vff. haben experimentell nach der Tropfengewichtsmethode die Werte der *Oberflächen- und Zwischenflächen- spannung* zwischen W. und diesen Fl. bei den gleichen Temp. ermittelt. Untersucht wurden: *Hexan, Octan, höhere Paraffine, Benzol, Heptin, n. Octylalkohol, s-Octylalkohol, Heptaldehyd, Heptylsäure, Capronsäureäthylester, Kohlenstofftetrachlorid, Äthylenbromid.* Zur Berechnung der verschiedenen Oberflächenspannungsdaten kamen folgende Formeln zur Anwendung:

1. Freie Oberflächenenergie = Hälfte der Kohäsionsarbeit:

$$\gamma_0 = \frac{W_0}{2} = \frac{mg}{2\pi r \psi(r/v^{1/2})}$$

2. Freie Zwischenflächenenergie gegen W.: $\gamma_i = \frac{gv(d_1 - d_2)}{2\pi r \psi(r/v^{1/2})}$. Hierin ist v das Vol. des Tropfens, d_1 die D. des mit der organischen Fl. gesättigten W., d_2 die D. der mit W. gesättigten organischen Fl.; $d_1 - d_2$ wird gleich $d_2 - d_1$, wenn die organische Phase schwerer als die Wasserphase ist.

3. Adhäsionsarbeit: $W_A = \gamma_{H_2O} + \gamma_i - \gamma_0$.

4. $S = W_A - W_c (\gamma_{H_2O} + \gamma_i - \gamma_0) - 2\gamma_i = \gamma_{H_2O} - (\gamma_i + \gamma_0)$.

5. Molekulare Oberflächenenergie: $\gamma_m = (M/Nd)^{2/3} \gamma_i$, worin M das Mol.-Gew., N die AVOGADROSCHESCHE KONSTANTE $6,06 \times 10^{23}$ und d die D. der reinen Fl. bei der betreffenden Temp. ist.

6. Kohäsionsenergie: $E_0 = 2E_s = 2(\gamma_i + l_i) = 2[\gamma_i - T(d\gamma/dt)]$, worin T die absol. Temp., $(d\gamma/dt)_i$ die experimentell ermittelte Entropie der Oberflächenbildung ist.

7. Gesamte Zwischenflächenenergie: $E_i = \gamma_i + l_i$.

8. Adhäsionsenergie:

$$E_A = E_s(H_2O) + E_s(\text{org. Fl.}) - E_s(\text{Zwischenfläche}) = \gamma_0 + \gamma_i - (\gamma_i + l_i) + l_m + l_i$$

9. Entropie der Oberflächenbildung der organischen Fl.: $(d\gamma/dt)_i$.

10. Temperaturkoeffizient: $(d\gamma/dt)_i \div \gamma_0$, worin $\gamma_0 = \gamma_i$ bei 0° ist.

11. Entropie der Zwischenfläche: $(d\gamma/dt)_i$.

12. Temperaturkoeffizient der Zwischenfläche: $(d\gamma/dt)_i \div \gamma_0$, worin $\gamma_0 = \gamma_i$ bei 0° ist.

13. Oberflächenentropie pro Fläche, die ein Mol. einnimmt: $(d\gamma/dt)_m$.

14. Temperaturkoeffizient der Adhäsionsarbeit: dW/dt .

In der Tabelle auf S. 257 sind summarisch die Konstanten für 20° angegeben.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß gewisse Oberflächen oder Zwischenflächen an zwei Fl. eine negative Oberflächenenergie aufweisen, daß also bei B. der Oberfläche Energie abgegeben wird. Bei gewissen Oberflächen findet eine Temperaturerhöhung statt, wenn sie gebildet werden. Beim Octan erhöht das Hinzukommen eines O-Atoms, wodurch Octylalkohol entsteht, die Spannungsenergie („tensile energy“) um nur 2%, während die Adhäsionsenergie um 65% erhöht wird; ähnlich ist es bei den organischen Säuren, Aldehyden und beim Heptan. Beim Übergang vom Hexan zum Bzl. dagegen wird die Spannungsenergie um mehr als 40% und die Adhäsionsenergie gegen W. um nur 30% erhöht. Ferner besitzen die sehr s. gebauten Halogenderivate CCl_4 und Äthylenbromid, die eine besonders hohe Spannungsenergie haben, eine besonders niedrige Adhäsionsenergie gegenüber W. Diese Tatsachen lassen sich unter Zugrundelegung der Hypothese, daß die unsymm. Mole-

	W.	Hexan	Octan	Höhere Paraffine	Bzl.	Heptin	n. Octyl-alkohol
γ_i	72,80	18,43	21,77	30,04	28,90	22,32	27,53
γ_e	50,92	50,81	36,87	34,96	28,15	8,53
W_A	40,23	43,76	68,80	66,74	67,00	91,80
$S = W_A - W_e$	3,41	0,22	6,72	8,94	22,40	35,74
$\gamma_m^{10^{14}}$	6,99	6,63	9,06	...	8,04	8,05	11,22
E_e	117,1	49,5	50,2	54,6	69,0	49,5	50,5
E_i	58,30	59,90	20,60	51,70	-19,60	-2,96
E_A	104,3	107,4	151,1	134,3	147,1	164,6
$(d\gamma/dt)_i$	-0,1511	-0,1060	-0,0970	-0,0838	-0,1364	-0,0963	-0,0791
$(d\gamma/dt)_e$	-0,0250	-0,0310	+0,0552	-0,0570	+0,1630	+0,0392
$(d\gamma/dt)_m^{10^{14}}$	-1,30	-3,23	-3,40	...	-3,20	-2,90	-2,88
$(d\gamma/dt)_i$ }	-0,001 99	-0,005 07	-0,004 10	-0,002 60	-0,004 30	-0,003 96	-0,002 70
$(d\gamma/dt)_e$ }	-0,000 49	...	+0,001 50	-0,001 60	...	+0,005 10
$\frac{dW_A}{dt}$ }	-0,234	-0,200	-0,293	-0,231	-0,250	-0,275

	s-Octyl-alkohol	Heptaldehyd	Heptylsäure	Äthylcapronat	CCl ₄	Äthylenbromid
γ_i	26,28	26,88	28,14	25,87	26,70	38,79
γ_e	9,24	13,74	7,54	21,29	45,05	37,20
W_A	89,88	85,90	93,40	77,38	54,45	74,39
$S = W_A - W_e$	37,32	32,22	37,12	25,64	1,06	-3,19
$\gamma_m^{10^{14}}$	10,78	10,0±	10,73	10,89	7,84	10,94
E_e	50,4	53,4	52,6	55,2	62,9	78,2
E_i	-2,60	-17,10	19,20	24,20	73,90	68,80
E_A	170,1	153,4	150,5	148,1	106,1	126,4
$(d\gamma/dt)_i$	-0,0821	-0,0908	-0,0836	-0,1000	-0,1166	-0,1338
$(d\gamma/dt)_e$	+0,0402	+0,1050	-0,0335	-0,0100	-0,0983	-0,1033
$(d\gamma/dt)_m^{10^{14}}$	-2,65	-2,77	-2,60	-3,43	-3,00	-3,20
$(d\gamma/dt)_i$ }	-0,002 90	-0,003 20	-0,002 90	-0,003 60	-0,004 00	-0,003 20
$(d\gamma/dt)_e$ }	+0,004 80	...	-0,004 00	-0,000 50	-0,002 10	-0,002 80
$\frac{dW_A}{dt}$ }	-0,271	-0,308	-0,201	-0,250	-0,177	-0,179

küle in der Oberfläche orientiert sind, leicht erklären. Bei unsymm. Molekülen wird die Adhäsionsenergie durch die stärksten, die Spannungsenergie durch die schwächsten elektromagnetischen Felder im Mol. bestimmt. Die Best. der Löslichkeit von Heptylsäure, Heptin und Heptaldehyd in W. ergab für diese 3 Verbh. nahezu die gleichen Werte; die Löslichkeit nimmt mit steigender Temp. ab. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 35-53. Jan. 1921. [22/9. 1920.] Chicago, Ill.) BUGGE.

Abu Mohamed Bakr und Joseph King, Die Bestimmung der Adsorption von Lösungsmittel und Gelöstem. Teil I. Vorläufiges. Das System Benzol-Jod-Holzkohle. Die Methode des Vfs. besteht darin, daß er den Dampf der Lsg. u. in gleicher Weise den Dampf der beiden Bestandteile von Tierkohle adsorbieren läßt, und zwar bei einer Temp., die weit oberhalb des Kp. der Fl. liegt. In diesem

Fall ist in der Exponentialgleichung $\frac{x}{m} = Kc^n$ die Konstante und der Exponent nicht verändert. Die Adsorption von Bzl. aus Jodlsgg. ist geringer, als die aus

reinen Benzollsgg. (Journ. Chem. Soc. London 119. 454—60. April. [9/2.] Bristol, Univ.)
SONN.

Homer W. Smith, *Die Natur der Nebenvalenzen*. II. Teil. *Teilungskoeffizienten*. (Vgl. I. Teil. Journ. Physical Chem. 25. 160; C. 1921. I. 853.) Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Natur der Teilungskoeffizienten und ihrem Zusammenhang mit den Nebenvalenzen. Vf. beschreibt ein Verf., durch welches es ihm gelungen ist, die störenden Einflüsse zu beseitigen, die auftreten, wenn die Löslichkeit einer organischen Verb. in W. und in einem mit W. unmischbarem Lösungsmittel bestimmt wird. Die Einflüsse sind bedingt: einerseits durch Dissoziation der Verb. im W., andererseits durch Assoziation im organischen Lösungsmittel. Vf. hat den Teilungskoeffizienten einer Reihe organischer Verbb. (Säuren und Amine) in zwei organischen Lösungsmitteln, z. B. Chlf. und Xylol bestimmt und für das Verhältnis

$\frac{P_{\text{Chlf.}}}{P_{\text{Xylol}}}$ für verwandte Verbb. einen konstanten Wert gefunden.

Der korrigierte Teilungskoeffizient P ist das Verhältnis der Konz. der Verb. im organischen Lösungsmittel zu dem im W., d. h. $P = C_2/C_1$; wo C_2 (die Konz. im zweiten Lösungsmittel) einen beliebigen, einheitlichen Wert hat, z. B. 100, 10, 1, Millimol im Liter. Die Teilungskoeffizienten wurden für zahlreiche organische Verbb. für verschiedene organische Lösungsmittel experimentell ermittelt. — Werden die Logarithmen des Teilungskoeffizienten zahlreicher organischer Basen und Säuren als Ordinaten, die Molekularvolumina als Abszissen aufgetragen, so fallen die beobachteten Punkte in Serien, von denen jede eine Gerade ist. Diese sind miteinander parallel, ihre Abstände stehen zueinander in einem bestimmten Verhältnis — sie zerfallen nämlich in Oktaven; jede Oktave enthält 8 Intervalle und entspricht einer 10-fachen Zunahme im Wert des Teilungskoeffizienten. Teilungskoeffizienten sind beobachtet worden in den Serien 1, 2, 3, 4, 6, seltener in 5, 7, 8. Die differenzierte Natur der Oktaven, die Gruppierung der Verbb. in verschiedene Serien, und das Prinzip der chemischen Homologie, welche dieser Verteilung zugrunde liegt, weist darauf hin, daß die Serienzahlen fundamentale Wichtigkeit besitzen. Der Teilungskoeffizient hängt also von 2 Faktoren ab: 1. dem Molekularvolumen, 2. von einem Faktor, der sich in der rhythmischen Variation des Teilungskoeffizienten äußert, und der mit den Nebenvalenzen zusammenhängt. Da die Rolle des Molekularvolumens in jedem Falle gleich ist, so muß angenommen werden, daß jene Verbb., die in eine und dieselbe Serie fallen, dieselbe innere Intensität der Nebenvalenzen besitzen. Diese Annahme ist auch durch den ersten experimentellen Teil dieser Arbeit (l. c.) gestützt. Nebenvalenzen müssen dem Teil der Atome zugeschrieben werden, der in jedem Atom gleich ist. Ihre Intensität hängt nicht nur von der Art der chemischen Konst., sondern auch von der Art der Umgebung ab. Vf. beschäftigt sich auch mit letzterer: in jedem fl. System, dessen Teile durch Kohäsion zusammengehalten werden, sind sich im Gleichgewicht befindende intramolekulare Kräfte vorhanden, die sich auf sämtliche Moleküle des Systems erstrecken. Diese Kräfte variieren in rhythmischer Art; die Variation kann sowohl inneren (konstitutiven) oder äußeren (von der Umgebung herstammenden) Einflüssen, zugeschrieben werden. Zwischen dem elektrischen Mechanismus, das aus dem Innern des Moleküle stammt, und den elektrischen Kräften, welche die Umgebung bilden, besteht daher ein Zustand des Gleichgewichtes oder der Kompensation. — Dieses Gleichgewicht ist durch einen rhythmischen Mechanismus bedingt, in welchem 1. die Valenzelektronen, 2. die Atomvolumina, 3. die Intensität der Nebenvalenzen enthalten sind. (Journ. Physical Chem. 25. 204—63. März. Baltimore Md.)

E. RONA.

Chauvenet, P. Job und G. Urbain, *Thermochemische Analyse der Lösungen*.

Gleichmolare Lsgg. verschiedener Salze werden zu zweit in verschiedenen Verhältnissen miteinander gemischt, wobei das Gesamtvolumen konstant gehalten wird. Die Mischungswärme wird unter Berücksichtigung der spezifischen Wärmen der Lsgg. gemessen. Durch die Anwendung der Methode der kontinuierlichen Änderungen auf die thermochemischen Messungen erhält man Kurven, die Maxima oder Minima aufweisen, je nachdem ob die Mischungswärmen positiv oder negativ sind. Die Lage der bevorzugten Punkte entspricht den Verhältnissen, nach denen die beiden Substanzen reagieren können. Die Kurve für Gemische von *Cadmiumjodid* und *Kaliumjodid* zeigt ein Maximum entsprechend der komplexen Verbindung $[\text{CdJ}_4]\text{K}_2$. Ähnlichen Charakter haben die Kurven für Gemische von CdJ_2 mit *Ammoniumjodid* und *Natriumjodid*. Das Diagramm für Gemische von *Kupferchlorid* u. *Magnesiumchlorid* macht das Vorhandensein der *Doppelsalze* $2\text{CuCl}_2, 3\text{MgCl}_2$ u. $3\text{CuCl}_2, 2\text{MgCl}_2$ sehr wahrscheinlich. Die eigenartige Form der Kurve erklärt sich in der Weise, daß sie die Umhüllende der beiden Kurven dieser Verbindung ist. In ähnlicher Weise läßt die Kurve für Gemische von CuCl_2 mit *Calciumchlorid* auf die Existenz der Verbindung $2\text{CuCl}_2, 3\text{CaCl}_2$ und $\text{CuCl}_2, \text{CaCl}_2$ schließen. Das Diagramm für Gemische von CuCl_2 u. *Aluminiumchlorid* läßt zwei scharfe Maxima entsprechend den Verbindungen $\text{CuCl}_2, 2\text{AlCl}_3$ und $2\text{CuCl}_2, \text{AlCl}_3$ erkennen. Gemische von *Kalium- und Natriumjodid*, *Kalium- und Natriumchlorid*, *Calcium- und Bariumchlorid* zeigen kein erkennbares thermisches Charakteristikum. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 85—57. 2/11. 1920.)

BUGGE.

Reinhold Fürth, *Farbe und Brownsche Bewegung ultramikroskopischer Metallpartikel*. (Vgl. G. LASKI, Physikal. Ztschr. 19. 369; C. 1918. II. 795.) Um die aus der Farbe der Teilchen erschlossene Größe mit der aus dynamischen Methoden erschlossenen vergleichen zu können, ist es nötig, Beobachtungen an Einzelteilchen anzustellen, weil es nahezu unmöglich ist, kolloide Metalle mit sehr nahe konstanter Partikelgröße herzustellen. Da aber die Beobachtung des Herabfallens eines Teilchens von der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-6} cm zu sehr durch die Brownsche Bewegung gestört wird, wurde an dem gleichen Teilchen Farbe und Größe der Brownschen Bewegung für verschiedene Teilchengrößen und verschiedenes Teilchenmaterial gemessen und aus der letzteren mittels der Einsteinschen Theorie die Beweglichkeit und damit die Teilchengröße bestimmt. Um die exakten Bedingungen der Berechnungen des Radius aus der Farbe herzustellen (Beobachtung senkrecht zum einfallenden Lichtstrahl), wurde als Ultramikroskop das SIDENTOPF-ZSIGMONDYSche Spaltultramikroskop in der Anordnung von ZEISS benutzt. Als für das Kolloid geeignete Kuvette wurde die ZEISSsche Kuvette für Ultramikroskopie benutzt, die aus einem auf einen Objektträger gekitteten Halbring aus Quarz besteht, der durch ein Pt-Fenster seitlich abgeschlossen ist, und die mit einem halbkreisförmig geschnittenen, sehr dünnen Deckglas mit einer Spur Fett als Bindemittel von oben so abgeschlossen war, daß den gestellten Anforderungen genügt werden konnte. Die Metallkolloide wurden durch Zerstäubung im elektrischen Gleichstromlichtbogen zwischen *Au-*, bzw. *Ag-*Elektroden unter W. hergestellt ohne Zusatz von Alkali, um völlig definierte Substanz zu haben. Das so hergestellte *Ag-Sol* hatte im durchfallenden Licht eine gelbbraune, das *Au-Sol* eine blauviolette Farbe und enthielt Teilchen aller möglichen Größen, die sich im Ultramikroskop durch ihr verschiedene Farbe, Intensität und Lebhaftigkeit der Brownschen Bewegung zu erkennen gaben. Zur Beobachtung wurden die Sole stark mit W. verd., um nur wenige Teilchen im Gesichtsfeld zu haben. Zur objektiven Festlegung der Farben der Partikel wurde neben dem Ultramikroskop ein KÖNIG-MARTENSches Spektralphotometer aufgestellt, dessen Okularmikroskop durch eine Lupe ersetzt worden war, so daß im Gesichtsfeld ein monochromatischer Streifen zu sehen war, dessen Farbe der des beobachteten Teilchens möglichst gleich gemacht wurde. Die

Messung der BROWNSchen Bewegung erfolgte nach der Methode der doppelseitigen Erstpassagezeiten, indem eine Anzahl von Passagen durch eine der Scharen von Parallellinien des Rasters abgezählt und die dazu benötigten Zeiten mit der Stoppuhr gemessen wurden. Eine schwer zu vermeidende Störung bestand in der leichten Entstehung von Konvektionsströmungen in der Kuvette. Infolge der Beleuchtung mit Bogenlicht ist es zur Ermittlung der Mischfarbe des von den Teilchen seitlich ausgestrahlten Lichtes nötig, dessen Energieverteilungskurve statt der des Sonnenlichtes, auf das sich die HELMHOLTZsche Grundempfindungskurven der Literatur beziehen, zugrunde zu legen. Zwischen den aus der BROWNSchen Bewegung und aus der Farbe gewonnenen Radien ergeben sich kleine systematische Abweichungen, derart, daß bei Au die nach ersterer Methode gewonnenen im allgemeinen etwas größer als die optisch gewonnenen sind. Im Falle des Ag liegt es umgekehrt. Wahrscheinlich werden diese kleinen Abweichungen auf Rechnung nichtmetallischer dünner Überzüge an den Teilchen zu setzen sein, was einerseits durch Beobachtung von Teilchenfarben, die nach der Theorie nicht auftreten sollen, andererseits durch beobachtete Farbänderung im Lichtkegel während der Messung von offenbar photochemischem Charakter gestützt wird. (Physikal. Ztschr. 22. 80—87. 1/2. 1921. [November 1920.] Prag.)

BYK.

Wilder D. Bancroft, *Kolloidchemie und Elektrochemie*. Überblick über die Erscheinungen, die gleichzeitig kolloidal und elektrochemisch sind, oder über die Fälle, in denen die eine Art von Vorgängen aus der anderen folgt, wie dies bei der Fällung der Kolloide durch Elektrolyte und bei der B. von kolloidalen Lsgg. durch Zerstäubung im Lichtbogen oder durch elektrochemische Vorgänge der Fall ist. Ferner wird die Wanderung kolloidaler Teilchen im Potentialgefälle, also die Kataphorese und die elektrische Endosmose, sowie das Verh. des Diaphragmas kritisch besprochen, ebenso der Einfluß der Kolloide auf die Leitfähigkeit der Lsgg., die Wrkg. der Elektrolyte auf lebende Gewebe, die elektrostatische Fällung von außerordentlich kleinen Teilchen, die Elektrifizierung der Luft und von suspendierten Staubwolken, endlich die Metallnebel in geschmolzenen Elektrolyten. (Trans. Amer. Electr. Soc. 37. 55—70. 8/4. [18/2.*] 1920. Boston, CORNELL-UNIV.)

BÖTTGER.

H. T. F. Rhodes, *Sriwastras Hypothese: Eine Kritik und ein Urteil*. Kritik an den Ausführungen SRIVASTRAS (Chem. News 122. 37; C. 1921. I. 1014). (Chem. News 122. 145. 1/4.)

JUNG.

W. Schottky und C. A. Hartmann, *Experimentelle Untersuchung des Schroteffektes in Glühkathodenröhren*. Der Schroteffekt gründet sich auf die Vorstellung, daß die Elektrizität das Vakuum nicht kontinuierlich, sondern in Quanten von endlicher Größe passiert. (Vgl. Ann. der Physik [4] 57. 541.) Die Messungen von HARTMANN (K-Lab. Wernerwerk, S. & H.) zwischen $n = 250$ und 2500 zeigten, daß der Effekt erheblich kleiner sein kann, als erwartet. Die berechnete Elementarladung nähert sich mit abnehmender Frequenz dem Wert $4,77 \cdot 10^{-10}$ E. (Ztschr. f. Physik 2. 206.)

R. JAEGER.*

H. v. Steinwehr, *Über die Temperaturfunktion der elektromotorischen Kraft galvanischer Ketten*. Ableitung von Formeln, die die Temperaturabhängigkeit der EK. des Westonelements mit festem Hydrat darstellen. (Ztschr. f. Physik 1. 261—70; ausführl. Ref. vgl. Physikal. Ber. 1. 1399. Referent v. STEINWEHR.)

PFLÜCKE.

Hidéo Tsutsumi, *Über die Änderung des elektrischen Widerstands beim Schmelzen von Metallen*. Vf. bestimmte den elektrischen Widerstand einiger reiner Metalle (von KAHLBAUM) bei verschiedenen Temp., von Zimmertemp. bis weit über den F. hinaus (bei Hg zwischen -178 und 130° , bei Ag zwischen 18 und 1268° usw.). Der elektrische Widerstand steigt beträchtlich beim Schmelzen außer bei Bi u. Sb. *Quecksilber*, F. $-39,25^\circ$, σ , (elektrischer Widerstand des festen Metalls beim F.),

29,20·10⁻⁶, σ_i (elektrischer Widerstand des fl. Metalls beim F.), 93,8·10⁻⁶. — *Zinn*, F. 230,0°, σ , 23,8·10⁻⁶, σ_i , 48,2·10⁻⁶. — *Wismut*, F. 276,7°, σ , 282,6·10⁻⁶, σ_i , 123·10⁻⁶. — *Blei*, F. 328,4°, σ , 48,1·10⁻⁶, σ_i , 99,3·10⁻⁶. — *Zink*, F. 417°, σ , 17,3·10⁻⁶, σ_i , 36,2·10⁻⁶. — *Antimon*, F. 622°, σ , 162·10⁻⁶, σ_i , 108·10⁻⁶. — *Aluminium*, F. 653,5°, σ , 12,2·10⁻⁶, σ_i , 20,1·10⁻⁶. — *Silber*, F. 957°, σ , 9,32·20⁻⁶, σ_i , 16,2·10⁻⁶. — *Kupfer*, F. 1077°, σ , 10,9·10⁻⁶, σ_i , 21,6·10⁻⁶.

Aus der Elektronentheorie ergibt sich für die spezifische Leitfähigkeit σ der Ausdruck $\sigma = n e^2 \lambda / 2 \sqrt{3 r m T}$, worin n die Zahl der freien Elektronen, e ihre elektrische Ladung, λ der mittlere freie Weg, r die Gaskonstante für 1 Mol., m die M. eines Elektrons, T die absol. Temp. ist. Ähnlich erhält man für die thermische Leitfähigkeit k aus der kinetischen Theorie der Gase $k = n \lambda \sqrt{3 r^3} \sqrt{T} / 2 \sqrt{m}$. Das Verhältnis $k/\sigma = 3 (r/e)^2 T$ ist unabhängig von der Natur der einzelnen Substanz. σ die lineare Beziehung zwischen k/σ und T wird bei verschiedenen Metallen ziemlich gut erfüllt, obwohl ihr Verb. nicht den beiden Ausdrücken für σ und k entspricht (bei verschiedenen Metallen vereinigt σ linear mit der Temp., u. wächst k nur wenig mit steigender Temp.). Vf. führt deshalb auf Grund der Theorie der molekularen Rotationsbewegung von HONDA (Science reports of the Tôhoku imp. Univ. [1] 7. 123; C. 1921. I. 883) den Ausdruck $\lambda = c \lambda_0 / \sqrt{T}$ ein, worin λ_0 der mittlere freie Weg der Elektronen, wenn die Atome sich in Ruhe befinden, ist, und c eine Konstante, die von der Natur der Substanz abhängt und annähernd gleich 1 ist. Von den neuen Beziehungen:

$$\sigma = c n e^2 \lambda_0 / 2 T \sqrt{3 r m} \text{ und } k = c n \lambda_0 \sqrt{3 r^3} / 2 \sqrt{m}$$

trifft die erstere gewöhnlich zu; geringe Abweichung bei k erklärt Vf. durch teilweise Übertragung thermischer Energie mittels molekularer Wrkgg. In Übereinstimmung mit der Theorie steht auch, daß das Verhältnis σ_i/σ , annähernd 2 ist, ausgenommen Bi und Sb, bei welchen es 1/2 ist. Nach HONDA ist auch das Verhältnis der Energie der freien Molekularrotation WS zum absol. F. annähernd gleich 2 cal; Vf. sieht jedoch darin nur ein zufälliges Zusammentreffen. (Science reports of the Tôhoku imp. Univ. [1] 7. 93—105. Sept. 1918. Alloys Research Inst.) GRO.

H. P. Cady und E. J. Baldwin, *Reaktionsfähigkeit und Leitfähigkeit von benzolischen Lösungen*. In Wiederholung von Verss. von CADY und LICHTENWALTER (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1434; C. 1913. II. 2078) wurden sorgfältig getrocknete Lsgg. von *Kupferoleat*, *Kupferstearat*, *Silbermelissinat* und *Ölsäure* auf Leitfähigkeit in Bzl. geprüft, wobei aber nach einem Vorschlage von KOENIG (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 951; C. 1914. II. 127) bei der Herst. der Salze ein Überschuß von Säure angewandt wurde. Die früher erhaltenen Ergebnisse wurden bestätigt, indem die Salze eine meßbare Leitfähigkeit in Bzl. zeigten, die durch Einleiten von HCl vergrößert wurde; Fällung durch HCl trat nur bei den Salzen ungesättigter Säuren ein. Durch Zusatz einer Lsg. von SnCl₄ in Bzl., die praktisch nicht leitet, zu einer Lsg. von Kupferstearat wurde sofort die Leitfähigkeit erhöht, worauf Fällung und Abnahme der Leitfähigkeit eintrat. Ähnlich änderte sich die Leitfähigkeit von Kupferoleat bei Zusatz von SnCl₄. Eine über CuSO₄ getrocknete Lsg. von Ölsäure in Bzl. leitet praktisch nicht, HCl erhöht die Leitfähigkeit nur wenig, SnCl₄ sehr stark. Die beobachteten Leitfähigkeiten sind groß genug, um die Dissoziations-theorie für diese Lsgg. gelten zu lassen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 646—51. März. [6/1.] Lawrence, Univ. of Kansas.) FRANZ.

Bror Holmberg, *Über Kationkatalyse*. IV. Mitt. (Vgl. III. Mitt. Ztschr. f. physik. Ch. 84. 451; C. 1913. II. 1950.) Die Kationkatalyse beruht bei der Rk. zwischen zwei starken Elektrolyten *MAR* und *MB* darauf, daß der Stoff *MAR*, in welchem das reagierende Radikal nur einen Teil des entsprechenden Anions ausmacht, schneller im undissoziierten Zustand als in Form seines Anions rea-

wieder als Grenzfunktion für hohe Stromdichten Proportionalität von i und $V^{1/2}$; die Druckabhängigkeit ist aber jetzt eine andere. Bei Berücksichtigung der thermischen Geschwindigkeit an der Grenze des Gültigkeitsbereiches ist ein stärkeres Anwachsen der Stromdichte mit der Spannung zu erwarten. Aus den gegebenen Rechnungen ergibt sich die Möglichkeit, die Widersprüche zu beseitigen, welche zwischen den Verss. von J. E. LILIENFELD und der Theorie des Vfa. bestehen geblieben waren. (Ann. der Physik [4] 64. 733—44. April 1921. [Nov. 1920.] Leipzig.) BÖTTGER.

J. E. Lilienfeld, *Bemerkung zu Hrn. G. Jaffés vorstehender Arbeit: „Zur Theorie der Vakuumentladung.“* (Vgl. JAFFÉ, Ann. der Physik [4] 64. 733; vorst. Ref.) In der Arbeit, über die vorstehend berichtet wurde, hat G. JAFFÉ das Bestehen der ungeordneten Elektronenbewegung in seine Betrachtungen einbezogen und diese Bewegung in ursächlichen Zusammenhang mit dem Bestehen positiver Ladungen gebracht. Die physikalische Vorstellung, daß der ungeordnete Zustand durch die Stoßionisation der Gasreste gegeben sei, hat er jedoch als unhaltbar erkannt und wieder verlassen. Er schreibt seinen Formeln Gültigkeit für eine jede Entladungsform zu, die eine ungeordnete Bewegung mit sich führt, und hält es deshalb für zulässig, die völlig abweichende physikalische Vorstellung einzuführen, die ungeordnete Bewegung sei dadurch bedingt, daß die mittlere freie Weglänge im wesentlichen durch die Rohrweite gegeben ist, und daß infolge des Elektronenstoßes gegen die Glaswand sekundäre Elektronen zusammen mit positiven Ladungen entstehen. Wie der Vf. ausführt, ist jedoch ein solcher entscheidender Einfluß der Raumbewegung nur unter ganz besonderen Annahmen über die Eigenart der Glaswand zulässig, deren Zulässigkeit erst durch besondere Verss. nachgewiesen werden müßte. Der Vf. hat schon seit 1914 (Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik 16. 140) die Eigenschaften des Isolators zur Erklärung verschiedener Erscheinungen bei der Hochvakuumentladung benutzt (l. c.), ohne daß bisher entschieden werden konnte, ob das Verh. des Isolators eine sekundäre Folge anderer primärer Vorgänge oder ob es auf eine Eigenschaft des Isolators zurückzuführen ist. Durch die Arbeiten von G. JAFFÉ ist zwar sichergestellt, daß keinesfalls die Stoßionisationsvorgänge gewöhnlicher Art im Volumen für die Erscheinungen verantwortlich gemacht werden können; andererseits darf aber eine einheitlich zusammenhängende Ableitung der Tatsachen ohne Einführung von Voraussetzungen, die dem derzeitigen Bestand der Physik fremd sind, nach wie vor nicht für gegeben gelten. (Ann. der Physik [4] 64. 745—49. April 1921. [11/12. 1920.] Leipzig, Phys. Inst. d. Univ.) BÖTTGER.

Arthur H. Compton, *Über die möglicher Weise vorhandene magnetische Polarität freier Elektronen.* Nach stereoskopischen Photogrammen, die C. T. R. WILSON aufgenommen, bisher aber nicht veröffentlicht hat, enden in sehr vielen Fällen die Bahnen der β - und der sekundären Kathodenstrahlen mit konvergenten Schneckenlinien. Da aus der ganz zufälligen Orientierung der Achsen dieser Schneckenlinien hervorgeht, daß kein äußeres magnetisches Feld vorhanden ist, in dem sich die Teilchen bewegen, so nimmt der Vf. zur Erklärung der Erscheinung an, daß das Elektron eine ganz bestimmte magnetische Polarität hat, deren Richtung sich wegen der Kreisbewegung nicht plötzlich ändern kann. Ein β -Teilchen, welches sowohl als magnetischer Dipol wie als elektrische Ladung wirkt, vermag ein die Spiralform der Bahn hervorbringendes Magnetfeld zu erzeugen, wenn das Medium, in dem es sich bewegt, magnetisierbar ist. Dies ist bei der Atmosphäre der Fall, nur ist die Feldrichtung der Achse des Dipols gleich oder entgegengesetzt gerichtet, je nachdem die Atmosphäre para- oder diamagnetisch wirkt. Vf. berechnet, daß die Stärke des an einem Elektron induzierten Magnetfeldes unter bestimmten Annahmen über die Elektronengeschwindigkeit u. die magnetische Suszeptibilität der Luft

von der Größenordnung 3000 Gauss sein würde. Ein derartiges Feld würde zur Hervorbringung der beobachteten Bahnkrümmung erforderlich sein. (Philos. Magazine [6] 41. 279—81. Febr. 1921. [16/8. 1920.] Cavendish Lab. de Cambridge Univ.)

BÖTTGER.

Arthur H. Compton, *Das Elementarteilchen der positiven Elektrizität*. Vf. verwirft eine besondere Bezeichnung für das positive Elektron; für dieses wie für das negative möge die Bezeichnung „Elektron“ beibehalten werden. (Nature 106. 828.)

SWINNE.*

Tycho E. Son Aurén, *Zerstreuung und Absorption von Röntgenstrahlen bei den leichtesten Elementen*. BARKLA und andere Autoren haben gefunden, daß das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten vieler Elemente unabhängig von der Wellenlänge ist; Vf. konnte dies von sämtlichen Elementen zeigen, mit Ausnahme der leichtesten, bei welchen die Zerstreuung so groß ist, daß sie neben der Absorption nicht vernachlässigt werden kann, so daß diese Abweichung lediglich von diesem Effekt herrühren muß. Vf. hat es darum unternommen, die auf W. bezogenen Absorptionskoeffizienten H_{K/H_2O} von C, H, N und O zu bestimmen und die Korrektion für Zerstreuung anzubringen. Die Methode, die Anordnung und die Art der Berechnung war mit der vom Vf. in einer früheren Arbeit (Philos. Magazine 37. 165; C. 1919. I. 795) genau beschriebenen identisch, mit dem Unterschied, daß hier eine Coolidgeöhre benutzt wurde, und daß mit beträchtlich kürzeren Wellen gearbeitet worden ist. Die Grundannahme war auch hier die strenge Gültigkeit des Additionsgesetzes: Der Absorptionskoeffizient der Moleküle ist gleich der Summe der Absorptionskoeffizienten der Atome. Dieselben sehr reinen organischen Fll. wurden auch hier zur Messung benutzt. Der Atomabsorptionskoeffizient kann durch folgende Formel wiedergegeben werden: $H_a = k_a \lambda^b + \sigma_a$, wo σ_a lediglich durch die Zerstreuung bedingt ist, k_a eine Konstante, und λ die Wellenlänge ist. Das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten zweier Elemente a_1 und a_2 ist bei sehr kleinen Wellenlängen $H_{a_1/a_2} = \frac{\partial a_1}{\partial a_2}$. Die erhaltenen Grenzwerte für H, C, N und O verhalten sich wie 1:6:7:8, Zahlen, die mit ihren Atomnummern identisch sind. Diese Tatsache ist eine gute Stütze für die Theorie von J. J. THOMSON, nach welcher der Zerstreuungseffekt mit der in den Atomen vorhandenen Zahl der Elektronen, proportional ist, und stimmt auch mit der landläufigen Annahme überein, daß die Ordnungszahl der Zahl der Elektronen gleich ist. — Der Absorptionskoeffizient für H ist gleich seinem Streuungseffekt, u. da bei H der Kern nur durch ein Elektron umkreist wird, muß H_{H/H_2O} dem Streuungseffekt eines Elektrons gleich sein. Wird dieser mit 6, bzw. 7 oder 8 multiplizierte Wert von H_{A/H_2O} von C, N und O abgezogen, so bekommt man den wahren Wert für die Absorptionskoeffizienten. Diese Zahlen sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
λ in Å	0,359	0,302	0,264	0,237	0,215	0,194
H_C/H_2O	0,504	0,532	0,547	0,560	0,572	0,575
$6 H_H/H_2O$	0,408	0,486	0,528	0,558	0,576	0,588
Δ	0,096	0,046	0,019	0,002	—0,004	—0,013
H_N/H_2O	0,663	0,675	0,674	0,683	0,684	0,685
$7 H_H/H_2O$	0,476	0,567	0,616	0,651	0,672	0,686
Δ	0,187	0,108	0,058	0,032	0,012	—0,001
H_O/H_2O	0,874	0,838	0,824	0,814	0,808	0,808
$8 H_H/H_2O$	0,544	0,648	0,704	0,744	0,768	0,784
Δ	0,330	0,190	0,120	0,070	0,040	0,020

H_A/H_2O für C und N ist kaum größer wie 6, bzw. 7 mal H_H/H_2O , bei O ist dieser Wert beträchtlich größer, so daß von O an der Absorptionskoeffizient neben dem Streuungseffekt nicht zu vernachlässigen ist. Die plötzliche Erhöhung von H_A/H_2O läßt sich durch Umgruppierung der Elektronen erklären: 4 Elektronen werden in der Nähe des Kernes konzentriert, 4 dagegen bilden die Gruppen der Außenelektronen (Valenzelektronen). — Vf. hat ferner den Massenabsorptionskoeffizienten des H auf Cu bezogen, bestimmt und den Wert 0,387 erhalten, der etwas kleiner ist wie der früher von ihm gefundene, 0,447. (Medd. Kgl. Vetenskaps akad. Nobelinst. 4. 1—12. [Febr. 1920.] Stockholm, NOBEL-Inst. f. Physikal. Chem.) E. RONA.

Holweck, *Experimentelle Untersuchungen über die X-Strahlen großer Wellenlänge*. Diese Strahlen werden durch Stöße von Elektronen, die durch eine Glühkathode emittiert werden, an einer Anode hervorgerufen. Das zwischen den beiden Elektroden bestehende beschleunigende Feld ist durch eine Batterie kleiner Akkumulatoren gegeben. Der Elektrodenabstand darf nur 0,1 cm betragen. Infolge des äußerst geringen Durchdringungsvermögens muß der evakuierte Erzeugungsraum von der ein Gas enthaltenden Ionisationskammer durch ein dünnes Blättchen, z. B. Celluloid von 2×10^{-5} cm Dicke, getrennt sein. Bei Vers., bei denen der Thermoionenstrom 25×10^{-3} Ampere betrug, und der Druck im Ionisationsgefäß zur völligen Absorption der Strahlung ausreichte (0,2—0,5 cm Hg), konnte eine ionisierende Strahlung noch bei einer Potentialdifferenz von 70 Volt zwischen Anode (Cu, leicht mit W überzogen) und Kathode (W) entdeckt werden. Bei 100 Volt wurde diese Strahlung beträchtlich. Die Minimumwellenlänge des durch das Auftreffen von Elektronen bei 70 Volt Potentialdifferenz erzeugten kontinuierlichen Spektrums ist, bestimmt durch die Quantenbeziehung, 175×10^{-8} cm, d. h. 6-mal kleiner als die des SCHUMANNschen Ultravioletts. Es wurde ferner untersucht, in welcher Weise der durch die vollständige Absorption der Strahlung gegebene Ionisationsstrom sich mit der Spannung zwischen Anode und Kathode (120—600 Volt) verändert. Bei 300 Volt beobachtet man eine plötzliche Richtungsänderung der Kurve, worauf der Ionisationsstrom dann sehr rasch mit der Spannung anwächst. Verschiedene Gase (*Sauerstoff, Stickstoff, Acetylen*) geben durchaus übereinstimmende Ionisationskurven. Der Einfluß der Natur der Anode auf die Intensität und Natur der Strahlung wurde auf photographischem Wege und durch Messung des Ionisationsstromes untersucht. In beiden Fällen wurde dieselbe Strahlung festgestellt, einerlei ob *Kohlenstoff, Aluminium* oder *Kupfer* das Anodenmaterial bildeten. Schließlich wurde noch der Absorptionskoeffizient der weichen X-Strahlen in verschiedenen Gasen (z. B. für N_2) ermittelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 849—52. 2/11. 1920.) BUGGE.

A. L. Mc Anlay, *Eine elektrische Methode zur Messung von Rückstoßstrahlen*. Nach Unters. von RUTHERFORD (Philos. Magazine [6] 37. 581; C. 1919. III. 482) über die bei Einw. von α -Strahlen auf Metalle erzeugte X-Strahlung ergab sich eine Ionisation außerhalb der Reichweite der α -Strahlen, wenn diese durch H_2 statt durch Luft hindurchgeschickt wurden. Es handelt sich dabei um Atome, die durch α -Teilchen in schnelle Bewegung versetzt waren. RUTHERFORD hat dabei die Szintillationsmethode zur Unters. verwandt. Eine elektrische Methode erschien zunächst nicht anwendbar wegen der Geringfügigkeit der Effekte und wegen der notwendig in der Nähe der benutzten radioaktiven Quellen gegenwärtigen starken γ -Strahlung. Dabei bietet an sich die elektrische Methode manche Vorteile, weil man keinen Dunkelraum braucht, und wegen der großen Zahl der Teilchen, die bei einer Beobachtung zur Wrkg. gelangen, so daß zufällige Variationen vernachlässigt werden dürfen. Vf. setzte sich die Aufgabe, für die durch α -Strahlen hervorgerufenen Rückstoßstrahlungen, die bisher nur nach der Szintillationsmethode untersucht worden sind, eine elektrische Methode auszuarbeiten. Weiter sollte durch Ionisationsmessungen das Resultat von RUTHERFORD nachgeprüft werden.

nach welchem bei nahen Zusammenstößen zwischen einem α -Teilchen und einem H-Atom die Kerne sich nicht mehr wie Punktladungen verhalten. Es sollte endlich untersucht werden, ob eine Differenz zwischen der Kurve besteht, die man nach der Ionisationsmethode für die Absorption der Strahlung in Al erhält, und der gleichen nach der Szintillationsmethode erhaltenen Kurve. Z. B. würde eine Änderung der ionisierenden Kraft der H-Atome mit der Geschwindigkeit einen solchen Effekt haben müssen. Die Anwendung einer elektrischen Meßmethode erweist sich als möglich, wenn die folgenden Bedingungen beachtet werden. Die Kapazität muß bei Einhaltung von Sättigungsstrom möglichst klein sein. Das Ionisationsgefäß soll möglichst klein sein. Nur dadurch erhält die Absorptionskurve die nötige Präzision. Die Dimensionen der Apparatur senkrecht zur Strahlung müssen hinreichend klein gehalten werden, daß die H-Teilchen, die in Richtung der α -Teilchen getrieben werden, in das Ionisationsgefäß nicht zu schräg eintreten. Die Dimensionen parallel zur Strahlung müssen in dem Sinne klein sein, daß die Schichttiefe der Luft im Gefäß nur einen kleinen Bruchteil der Reichweite vorstellt. Eine noch niedrigere Grenze wird der Größe des Ionisationsgefäßes durch die Rücksicht auf eine meßbare Größe der Ionisation gesetzt. Das Volumen des Elektroskops soll ebenfalls so klein wie möglich sein. Dieses ist nötig, damit die Ionisation infolge der Rückstoßstrahlung so groß wie möglich im Verhältnis zu der der γ -Strahlen wird. Durch besondere Verss. wird gezeigt, daß die untersuchte Strahlung keine primäre Strahlung der Quelle ist. Die Resultate der elektrischen Methode bestätigen das Resultat von RUTHERFORD, wonach bei sehr nahen Zusammenstößen die Kerne nicht als Punktladungen angesehen werden können. Die Absorption, wie sie nach der elektrischen und der Ionisationsmethode erhalten wird, stimmt im wesentlichen überein. (Philos. Magazine [6] 40. 763—70. Dezember 1920.) BYK.

Lewis Simons, *Die Emission von β -Strahlen aus dünnen Schichten der Elemente neben der Einwirkung von Röntgenstrahlen* durch die Experimentalunters., bei der dünne Schichten von As, Se, Hr, Ag, Sn, Sb, Ba, Au, Pb und Bi der von Ag oder BaO, unter der Einw. von Röntgenstrahlen ausgesandten Sekundärstrahlung in einer Luft enthaltenden Ionisationskammer bei Drucken von einigen Millimetern bis zum Atmosphärendruck ausgesetzt wurden, und der von ihnen ausgehende Ionisierungsstrom gemessen wurde, sollte untersucht werden, 1. ob die maximale Aussendungsgeschwindigkeit eines Elektrons aus einem Atom von der Natur des Atoms vollständig unabhängig ist und nur von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung abhängt; 2. in welcher Weise tatsächlich die Geschwindigkeiten auf die von den Mutteratomen ausgesandten Elektronen verteilt sind (unabhängig von der Frage nach der Verminderung der Aussendungsgeschwindigkeit derjenigen β -Strahlen, die tieferen Schichten des Materials entstammen), und in welcher Weise diese Verteilung a) von der Natur des aussendenden Atoms, b) von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung beeinflusst wird; ob das Vorhandensein eines Spektrums der β -Strahlen bewiesen werden kann, und welche Beziehung zwischen jeder Linie dieses β -Strahlspektrums und der entsprechenden Linie des X-Strahlspektrums besteht. Vf. hat die folgenden Ergebnisse erhalten. 1. Es ist unwahrscheinlich, daß die Maximalgeschwindigkeit des unter dem Einfluß von X-Strahlen bestimmter Wellenlänge erfolgenden Aussenders der Elektronen aus verschiedenen Substanzen vollständig konstant und unabhängig von der Natur der Substanz ist, also nur von der Frequenz der auftreffenden X-Strahlen abhängt. Die Verss. haben vielmehr gezeigt, daß während des ganzen Umfangs der Bewegung die Verteilung der Elektronen grundsätzlich von der Substanz abhängt, von der sie ausgesandt werden, aber der Unterschied in der Maximalgeschwindigkeit ist zu klein, als daß er durch die vom Vf. benutzte Methode nachgewiesen werden kann. 2. Die experimentellen Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß die Werte für die Geschwindigkeiten der

Emission von Elektronen aus einem Atom (S), auf welches X-Strahlen von der Frequenz ν fallen, entweder aus der Gleichung:

$$\frac{1}{2} m v^2 = h \nu - s(h \nu_K + h \nu_L + h \nu_M + \dots)$$

dadurch erhalten kann, daß man für jede folgende Geschwindigkeit mit $h \nu$ beginnend ein Glied aus der Klammer entfernt, oder aus der Gleichung:

$$\frac{1}{2} m v^2 = h \nu - s(h_{\nu})_K \text{ oder } L \text{ oder } M.$$

$\frac{1}{2} m v^2$ ist die kinetische Energie des Herausschleuderns eines Elektrons aus einem Atom, der in Klammern stehende Ausdruck die potentielle Energie des von irgend einem Atomring ausgesandten Elektrons, ν_K, ν_L, \dots sind die K, L, \dots -Frequenzen der Spektrallinien der X-Strahlen des Mutteratoms (S). Die experimentellen Daten stimmen mit dem letzten Ausdruck besser überein. 3. Mit jedem Typus der Emission von X-Strahlen ist ein Typus der Elektronenemission grundsätzlich verbunden. Nimmt man an, daß nicht notwendigerweise ein jedes der ausstrahlenden Atome eines Stoffes alle möglichen Typen von Spektrallinien von denjenigen der höchsten Energie an abwärts aussendet, so ist die Energie der Elektronenemission von irgend einem dieser Atome komplementär zu derjenigen seiner Wellenlängenemission, oder das K -Elektron bewegt sich nachdem es ausgeschleudert wurde, am langsamsten, das begleitende L -Elektron schneller u. s. f. (Philos. Magazine [6] 41. 120—40. Januar. Kapstadt, Univ)

BÖTTGER.

G. Gouy, *Über den Einfluß der molekularen Stöße auf die Interferenzen mit hohem Gangunterschied*. Um die Abweichung einer Spektrallinie von dem idealen Grenzfall eines homogenen Strahles zu erklären, hat man den Dopplereffekt und die Stöße der Moleküle, die plötzliche Änderungen von Phase und Amplitude bewirken sollen, angeführt. Vf. führt diese Annahme mathematisch durch. Indes ergibt sich an den Flammenspektren u. elektrischen Spektren einer Reihe von Metallen, daß man zur Erklärung der beobachteten Gangunterschiede die Stoßwahrscheinlichkeit von 36 bis 200-mal so groß annehmen müßte, als die kinetische Gastheorie sie ergibt. Vf. sucht den Widerspruch dadurch zu erklären, daß die Moleküle nicht nur bei mittelbarem Stoß aufeinander wirken, sondern daß, auch wenn sie sich einander nur nähern, Wrkgg. eintreten können, die bzgl. Phasen- und Amplitudenänderung einem eigentlichen Stoße gleichwertig sind. (Journ. de Physique et le Radium 1. 3—11. Januar-Juli 1920.)

BYK.

François Imbert, *Beitrag zum Studium der infraroten Spektren*. Die bekannte Auslöschung der Phosphoreszenz durch ultrarote Strahlen wurde außer an verschiedenen phosphoreszierenden Metallsalzen auch an tierischen Geweben u. leuchtenden Insekten beobachtet. (Bulletin de la société vaudoise des sciences naturelles 53. Procès-Verbaux 54. 1920.)

BERNDT.*

Felix Stumpf, *Die Durchlässigkeit einiger gelber Farbstoffe für ultraviolette Licht*. Eine größere Anzahl gelber Farbstoffe aus verschiedenen Gruppen chemischer Zus. wurde auf ihr Durchlässigkeitsgebiet im sichtbaren und im ultravioletten Teil des Spektrums hin untersucht, um diejenigen ausfindig zu machen, die am geeignetsten zur Herst. eines Ultravioletfilters sind. Die Unters. ergab, daß dies Tartrazin, Flavazin, Baumwollgelb, Auramin und Acridingoldgelb sind, deren Durchlässigkeitsgebiete im Ultraviolett zwischen 350 und 300 $\mu\mu$ liegen. Für diese und einige andere Farbstoffe wurde ferner die physikalische Absorptionskonstante in dem ultravioletten Wellenlängengebiet mittels eines HARTMANNschen Photometers ermittelt. Danach hat Flavazin L das schärfste Durchlässigkeitsgebiet, welches zugleich am weitesten nach den kurzen Wellen hin liegt. Dieser Farbstoff ist sonach für Filterzwecke am meisten geeignet. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 20. 183—88. Januar 1921. [27/8. 1920.] BÖTTGER.

W. W. Coblenz, *Infrarotanzeiger*. Verss. des Bureau of Standards zeigten, daß einige Stücke von Molybdänit auf Ultrarot photoelektrisch sehr ansprechen.

Auch die Schnelligkeit des Ansprechens machte diesen Körper für radiophone Signalübermittlung geeigneter als Selen. Ein Hohlspiegel von 15 cm Durchmesser u. 50 cm Brennweite vereinigte die Strahlen auf dem Molybdäniteempfänger, vor dem ein rotierender Sektor zur Erzeugung pulsierender Ströme angebracht war. Molybdänit war 150- bis 200 mal empfindlicher als ein Goldblattradiophon. Bei Verwendung einer Wolframlampe mit einem 28 cm-Scheinwerferspiegel konnte man bei Ablendung der sichtbaren Strahlung noch bis zu drei englischen Meilen Signale übertragen. Mondlicht mit $3 \cdot 10^{-7}$ g-cal/sec ergab im Telephon einen lauten Ton. (Physical Review [2] 15. 340—43. Ausf. Ref. vgl. Physikal. Ber. 1. 1426. Referent H. R. SCHULZ.) PFLÜCKE.

Scholke, *Die Verbrennung und Vergasung von Kohle auf dem Rost*. AUFHÄUSER beantwortet die Frage, welche Vorgänge sich bei der Verbrennung oder Vergasung der Kohle abspielen, dahin, daß ein festes Heizmaterial als solches überhaupt nicht, sondern nur in dem Maße verbrennt, wie es Gas bildet. NUSSELT geht im Gegensatz hierzu von der Vorstellung aus, daß an den Wandungen eines zwischen den Brennstoffteilen gebildeten Luftkanals, d. h. an der Oberfläche des Brennstoffes, infolge der großen Affinität, die zwischen O und Kohle besteht, letztere vollständig zu CO_2 verbrannt wird und infolgedessen entsprechend den Gesetzen der Diffusion O aus dem Innern des Luftstromes nach den Begrenzungsflächen vordringt. Er bringt so den Vorgang der O-Strömung an Hand mathematischer Erwägungen in Parallele mit dem bereits recht genau untersuchten Vorgang der Wärmeübertragung. Ebenso behandelt NEUMANN den Vorgang des Generatorprozesses rechnerisch unter Zugrundelegung des Begriffes der chemischen Gleichgewichtskonstanten. Beider Forscher mathematische Ausführungen werden übersichtlich dargestellt. (Ztschr. f. Dampfessel u. Maschinenbetrieb 44. 145—47. 13/5. Berlin.) SCHROTH.

J. B. Dutcher, *Eine photographische Studie der Explosionen in Gasen*. In der Mitte einer mit explosivem Gasgemisch gefüllten Seifenblase wird ein elektrischer Funke erzeugt. Von der Knallwelle des Funkens werden sowohl innerhalb wie außerhalb der Blase Aufnahmen erhalten. Die Explosion des Gases scheint von Kernen auszugehen und von der Art des Funkens abzuhängen. Die Explosionsoberfläche ist so unregelmäßig, daß wohl definierte Schallwellen von ihr nicht erzeugt werden. Der benutzte App. ist im übrigen derselbe, den FOLEY zur photographischen Aufnahme von Schallwellen verwendet. (Physical Review [2] 15. 228—29. 1920.) BOLLÉ.*

P. Walden, *Über den Zusammenhang zwischen dem Siedepunkt im Vakuum des Kathodenlichts und der kritischen Temperatur*. Nachtrag. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 112. 225; C. 1920. III. 681.) Ein Teil der Unters. des Vfs. ist bereits von HANSEN (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 65; C. 1910. I. 1102) veröffentlicht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 115. 312. 21/2. [3/1.] Rostock, Univ.) JUNG.

D. L. Hammick, *Oberflächenenergie, latente Wärme und Zusammendrückbarkeit*. (Vgl. Philos. Magazine (6) 39. 32; C. 1920. I. 694.) Vf. zeigt, daß, wenn man die VAN DER WAALSsche Konstante α als unabhängig vom Volumen betrachtet, zwischen der Kompressibilität β einer Fl. und der inneren latenten Wärme λ_1 die Gleichung $\frac{1}{\beta} \cdot \frac{1}{J} = -2 \lambda_1 s$ besteht, in der J den Arbeitswert der Wärmeeinheit, und s die Dichte der Fl. bezeichnet. Ist dagegen a eine Funktion des Volumens v , so ist $\frac{1}{\beta} \cdot \frac{1}{J} = \varepsilon \lambda_1 s$, wo $\varepsilon = \frac{\bar{v}}{\alpha}$ ist, falls $\bar{v} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT}$ den Koeffizienten der Änderung der Oberflächenenergie mit der Temp., und $\alpha = \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dT}$ den kubischen Ausdehnungskoeffizienten bezeichnet. Für die erste dieser Gleichungen wurde von der begrenzten Anzahl von Fl., für welche brauchbare Versuchsdaten vorliegen,

gezeigt, daß sie näherungsweise bei höheren Temp. erfüllt wird, während die zweite Gleichung mit fortschreitender Genauigkeit bei niederen Temp. anwendbar ist. Ferner leitet der Vf. den von LEWIS aufgestellten Satz ab, daß die Kompressionswärme sehr nahe der Verdampfungswärme der Volumeinheit bei 0° ist, und zeigt, daß das Prod. aus Kompressibilität und Oberflächenenergie bei 0° konstant ist. Der Grund für die Nichtkonstanz bei anderen Temp. wird angegeben. (Philos. Magazine [6] 21—32. Januar 1920. Winchester, Chem. Lab. d. College.) BÖT.

J. Cabannes, *Messung der Intensität der Lichtdiffusion durch Argon. Neue Bestimmung der Avogadro'schen Konstante.* Vf. ermittelte das Verhältnis R zwischen der von 1 cem Argon seitlich zerstreuten Intensität J und der Beleuchtung E einer zum einfallenden Lichtbündel senkrechten Fläche. Das Gas wurde durch die Strahlung 4358 von Quecksilberdampf beleuchtet. Ist ϵ das Leuchtvermögen des Gases, das experimentell zu bestimmen ist und mit der Intensität I durch die Beziehung $I = s/h$ verbunden ist, worin h die Höhe des beleuchteten Gasvolumens ist, so ist: $R = 1/h \cdot \epsilon/E$. Für Argon mit 91% Ar, 8,7% N und 0,3% O bei n. Druck und einer Temp. von 27° ergab sich $R = (1,34 \pm 0,05) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Die Polarisation des seitlich durch Ar zerstreuten Lichtes ist nahezu vollständig; der Polarisationsgrad ist größer als 0,985. Man kann also die Ar-Moleküle nahezu sphärischen Teilchen gleichsetzen, auf sie die Theorie von Lord RAYLEIGH anwenden und so zur AVOGADRO'schen Konstante gelangen: $N = (6,90 \pm 0,25) \times 10^{23}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 852—54. 2/11. 1920.) BUGGE.

Wendrell L. Latimer, *Die Wirkung der Masse in der Entropie fester und gasförmiger Stoffe.* Von der Annahme ausgehend, daß es einen Grenzwert des Zwangs, durch den ein Atom eines festen Körpers in seiner Lage festgehalten wird, gibt, unterhalb dessen der Einfluß des Zwangs auf die Entropie konstant ist, zeigt der Vf., daß alsdann die Entropie der festen Körper gleich der Summe der Entropien der Elemente ist. Die Entropie der Elemente in einem derartigen Körper ist durch die Gleichung $S_{298} = \frac{3}{2} R T \log \text{ nat. Atomgewicht} - 0,94$ gegeben, deren Richtigkeit an 18 Verb., für welche verwertbare Daten vorliegen, gezeigt wird. Die mittlere Abweichung beträgt 0,7 Entropieeinheiten. Die einzige Bedingung besteht darin, daß die Konstante des KOPPSchen Gesetzes für die in der Verb. enthaltenen Elemente ungefähr den Wert 6 erreicht.

Die für zweiatomige Gase vorliegenden Daten werden im Anschluß an eine Arbeit von TOLMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 42 1185; C. 1920. III. 683) über die Wrkg. der Masse auf einatomige Gase in Verb. mit der Gleichung:

$$S_{298} = \frac{3}{2} R \log \text{ nat. Mol.-Gew.} + \frac{1}{2} R \log \text{ nat. Atom. Gew.}_1 \\ + \frac{1}{2} R \log \text{ nat. At.-Gew.}_2 + 30,22$$

betrachtet. Auch hier liegen (möglicherweise mit Ausnahme des Jods) die Abweichungen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 818—29. April [24/1]. Chem. Lab. Univ. California.) BÖTTGER.

Richard C. Tolman, *Das Ähnlichkeitsprinzip und die Entropie mehratomiger Gase.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1185. 1420; C. 1920. III. 693 und LATIMER, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 818; vorst. Ref.) Der 1. Teil enthält eine Einleitung in das Ähnlichkeitsprinzip (Prinzip der Relativität der Gestalt), dessen Grundgedanke von der Tatsache ausgeht, daß die Gestalt eines Gegenstandes lediglich relativ ist. Es läßt sich auf einem bestimmten Postulat aufbauen, dem der Vf. die folgende Form gibt: Er ist eine Änderung in den Werten der Grundmaße für die verschiedenen physikalischen Größen, einschließlich einer Änderung in dem Grundmaß der Länge möglich, welche alle allgemeinen Gleichungen der Physik sowohl in bezug auf die Form, als den numerischen Inhalt invariant läßt. Dabei werden als allgemeine Gleichungen solche bezeichnet, die ganze Gruppen von Erscheinungen beschreiben, während eine spezielle Gleichung nur eine einzelne Er-

scheinung beschreibt. (So ist die Gleichung für den Umfang C eines Kreises vom Durchmesser D , $C = \pi \cdot D$, eine allgemeine, dagegen die Gleichung $C = \pi \cdot 24$ eine spezielle Gleichung.) Es muß sonach möglich sein, Transformationsgleichungen für die physikalischen Größen zu finden, welche in alle allgemeinen Gleichungen der Physik derart substituiert werden können, daß sie nach Form und numerischem Inhalt unverändert bleiben. Die erste dieser Gleichungen, die sich auf die Länge l bezieht, lautet $l = \alpha l'$, wo α irgend eine Zahl bedeutet. Die Substitution dieses Wertes von l in irgend eine physikalische Gleichung bedeutet, daß das neue Grundmaß der Länge das α -fache von dem vorhergehenden ist, und die Werte von l' in der transformierten Gleichung sind diejenigen, welche erhalten worden wären, wenn der Beobachter das längere Grundmaß benutzt hätte. Der Vf. leitet ferner die Transformationsgleichungen für die Zeit t , die Masse m , die Elektrizitätsmenge e u. die Entropie S ab und für $t = \alpha t'$, $m = \alpha^{-1} m'$, $e = e'$, $S = S'$. An diese Transformationsgleichungen für die Grundgrößen schließen sich dann noch weitere für abgeleitete Größen an, nämlich für die Geschwindigkeit $u = u'$, die Energie $E = \alpha^{-1} E'$, das Volumen $v = \alpha^3 v'$, die Kraft $f = \alpha^{-2} f'$, den Druck $p = \alpha^{-4} p'$, das Trägheitsmoment $J = \alpha J'$, die Temp. $T = \alpha^{-1} T'$.

Im 2. Teil leitet der Vf. unter Anwendung des Ähnlichkeitsprinzips Gleichungen für die Entropie S ein-, zwei- und mehratomiger Gase ab. Er gelangt für die einatomigen Gase, die aus Massenpunkten von der Masse m (dem Mol.-Gew.) zusammengesetzt sind, zu der Gleichung:

$$S_T = \frac{5}{2} R \log \text{nat } T - R \log \text{nat } p + \frac{3}{2} R \log \text{nat } m + S_1,$$

wo T die Temp. des Gases in absoluter Zählung, p sein Druck, R die Gaskonstante ist, und S_1 für alle einatomigen Gase denselben Wert hat. Bei zweiatomigen Gasen kommen zu den Freiheitsgraden der Translation noch zwei Freiheitsgrade der Rotation um zwei Achsen, die senkrecht zu der die Atome verbindenden Geraden stehen. Die Trägheitsmomente I und J für diese beiden Achsen sind einander gleich. Ist m das Mol.-Gew. des zweiatomigen Gases, so lautet der Ausdruck für seine Entropie:

$S = \frac{7}{2} R \log \text{nat } T - R \log \text{nat } p + \frac{3}{2} R \log \text{nat } m + R \log \text{nat } I + S_2$,
wo R , T , p , m und I die oben angegebene Bedeutung haben, und S_2 von der besonderen Natur des zweiatomigen Gases unabhängig ist. Man kann der Formel auch die Form:

$S = \frac{7}{2} R \log \text{nat } T - R \log \text{nat } p + \frac{3}{2} R \log \text{nat } m + \frac{1}{2} R \log \text{nat } I + \frac{1}{2} R \log \text{nat } J + S_2$
geben. Für ein mehratomiges Gas, dessen starre Molekeln die drei Trägheitsmomente I , J und K haben mögen, und dessen Temp. so hoch ist, daß die spez. Wärme bei konstantem Druck genau $4R$ ist, ergibt sich die Formel:

$S = 4R \log \text{nat } T - R \log \text{nat } p + \frac{3}{2} R \log \text{nat } m + \frac{1}{2} R \log \text{nat } IJK + S_3$,
wo S_3 für alle vielatomigen Gase denselben Wert hat.

Diese Gleichungen stimmen mit denjenigen, welche SACKUR (Ann. der Physik 40. 87; C. 1913. I. 763), TETRODE (Proc. Amsterdam 17. 1167. 1915) und SCHAMES (Physikal. Ztschr. 21. 38; C. 1920. I. 549) aus der Quantentheorie abgeleitet haben, sowie mit der von LATIMER (l. c.) angegebenen Gleichung überein. Ebenso werden sie durch die für H_2 , N_2 , CO , O_2 u. Cl_2 vorliegenden Versuchsdaten in befriedigender Weise bestätigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 866—75. April. [21/2.] Washington, Fixed Nitrogen Laboratory.)

BÖTTGER.

Gustav Jäger, *Zur kinetischen Theorie der inneren Reibung der Gase*. Bei der elementaren Theorie der inneren Reibung der Gase wird im allgemeinen angenommen, daß die Geschwindigkeit eines Moleküls parallel zur Strömungsrichtung des Gases im Mittel der sichtbaren Geschwindigkeit des Gases an derjenigen Stelle entspricht, wo das Molekül seinen letzten Zusammenstoß erlitten hat. Das ist jedoch, wie schon JEANS (Philos. Magazine [6] 8. 700; C. 1905. I. 134) bemerkt hat,

nicht streng richtig. Eine leichte Rechnung zeigt, daß unter der vereinfachenden Annahme gleicher Geschwindigkeit u. Weglänge aller Moleküle ein Molekül seine Geschwindigkeit durch Zusammenstöße mit Molekülen erhält, die im Mittel aus einer Tiefe von $\frac{1}{3} \lambda$ herkommen, deren Geschwindigkeit also von derjenigen der Moleküle am Ort des Zusammenstoßes verschieden ist. Vf. hat früher gezeigt, daß, unter den genannten einfachen Annahmen, die bekannte Formel für die innere Reibung dahin zu korrigieren ist, daß an Stelle von λ der Wert $\frac{3}{4} \lambda$ zu setzen ist, so daß $\eta = \frac{2}{13} \rho c \lambda$. In der vorliegenden Arbeit versucht Vf., das Problem ohne vereinfachende Annahmen weiterzuführen. Die numerische Auswertung der erhaltenen Formeln ist schwierig und im einzelnen nicht durchgeführt. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die gewöhnliche Formel für die innere Reibung der Gase mit einem zwischen 1 und 1,684 liegenden Faktor zu versehen ist. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 127. [2a] 849—70. 1918.) WESTPHAL.*

Marcel Guichard, *Über das allgemeine Studium der Katalyse*. Vf. rät, den Einzelphänomenen der katalytischen Rkk. mehr Aufmerksamkeit zu schenken und insbesondere die Diffusion der Gase in Gasen und festen Körpern, ferner den Einfluß der Oberfläche, der Oberflächengröße und der Korngröße genau zu studieren. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 212—14. 20/4. [24/2.]) RICHTER.

Wilder D. Bancroft, *Kontaktkatalyse*. Vortrag, in dem Vf. eine Anzahl von Fragen, welche die Kontaktkatalyse betreffen, diskutiert: ob der Katalysator durch Aussendung von (infraroten) Strahlen aus der Ferne wirken kann, seine Wrkg. somit der photochemischen Wrkg. vergleichbar ist; ferner den Einfluß von Stoffen, welche es den reagierenden Stoffen erschweren, die Oberfläche des Katalysators zu erreichen; die Deutung der Vergiftung des Katalysators durch einen Adsorptionsvorgang; den Einfluß, den die Änderung des chemischen Widerstandes auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt; den Einfluß von Gasschichten und Gasblasen; den Temperaturkoeffizienten; die Theorie der Kraftlinien, LANGMUIRS Theorie der ungesättigten Valenzen und den Atombau in ihrer Anwendung auf das Problem. Am Schluß formuliert er eine Anzahl von Aufgaben, deren Lsg. für die nähere Erforschung der katalytischen Wrkg. notwendig erscheint. (Trans. Amer. Electr. Soc. 37. 21 bis 53. S/10. [22/2.*] 1920. Boston, CORNELL Univ.) BÖTTGER.

Edward Bradford Maxted, *Der Einfluß von Quecksilber, Schwefel, Arsen und Zink auf die katalytische Aktivität des Platins*. (Journ. Chem. Soc. London 117. 1051; C. 1921. III. 13.) Die Änderung der katalytischen Aktivität des Pt, gemessen an der Hydrierungsgeschwindigkeit der Ölsäure in Eg. bei 50°, durch Zusätze von Hg, S, As oder Zn erfolgt nach einem linearen Gesetz bis in die Nähe der vollständigen Vergiftung, wo eine Wendung der Vergiftungskurve eintritt, die nun erheblich weniger steil ansteigt. Diese Restaktivität ist von großer theoretischer Bedeutung und bewirkt, daß die Vergiftungskurven den Absorptionskurven (ARMSTRONG, HILDITCH, Proc. Royal Soc. London Serie A. 96. 322; C. 1920. I. 735) in der Form analog werden. Die ursprüngliche Aktivität des Pt von 22,5 cem H/Min. wird durch 0,185 Hg/Pt auf 2,6, durch 0,168 S/Pt auf 1,5, durch 0,078 As/Pt auf 4,9, durch 0,06 Zn/Pt auf 4,5 vermindert; die angegebenen Atomverhältnisse sind zugleich diejenigen, bei denen die Vergiftungskurve umbiegt, so daß bei weiterer Steigerung der Atomverhältnisse die Kurve nicht mehr linear verläuft, sondern langsamer ansteigt. Kaliumacetat vermindert die Aktivität des Pt nicht. (Journ. Chem. Soc. London 119. 225—33. März. [15/1.] Walsall, Charles Street.) FRANZ.

L. Karczag, *Studien über Oxydationskatalysen*. I. Durch gleichzeitige Anwendung einer großen Anzahl von Farbstoffen, die durch H₂O₂ in Ggw. eines Katalysators entfärbt werden, konnten Massenverss. angestellt werden. Da schon geringfügige Verunreinigungen der Reagensgläser den Ausfall wesentlich beeinflussen können, wird jedes Glas durch Prüfung mit Fuchsinlag. und H₂O₂ bei Erhitzen

zum Sieden und folgendem Stehen während mindestens 16 Stdn. „geeicht“. Die Einw. von Metallsalzen ließ drei Arten Katalysatoren erkennen, solche, die schon in Kälte sichtbare, gute O₂-Entw. bewirken (Fe, Co bei neutraler Rk.), solche die H₂O₂ in Wärme stürmisch zerlegen (Ca, Mn bei neutraler Rk.), und solche, die H₂O₂ selbst in Siedehitze kaum angreifen (Ni, Pt). Die Eigenschaften der Oxydatoren im System mit Farbstoff und H₂O₂ stimmten mit denen bei H₂O₂ allein überein und waren gut kenntlich. Es ergab sich für die einzelnen Oxydatoren folgendes: Fe^{III}-Oxydator oxydiert ausnahmslos alle Farbstoffe ohne Rücksicht auf chemische Konst. und Rk. schon in Kälte; konstitutionelle Einflüsse machen sich in der Dauer der Entfärbung geltend. — Cu-Oxydator entfärbt in Kälte langsam und allmählich, in Wärme alle Farbstoffe momentan. — Co-Oxydator ist säureempfindlich, bei neutraler Rk. in Kälte kräftiger als Cu, schwächer als Fe^{III}, in Wärme dem Cu gleich. — Mn-Oxydator verhält sich ähnlich. — Pt- und Ni-Oxydatoren, indifferent gegen saure Rk., entfärben gewisse Farbstoffe, während sie andere selbst in Siedehitze fast unberührt lassen. Die widerstandsfähigen Farbstoffe sind für beide nicht identisch. Diese beiden Oxydatoren („elektive“) werden gegenüber den vorigen als solche zweiter Ordnung bezeichnet. Biochem. Ztschr. 117. 69—86. 15/7. [15/2.] Budapest, III. med. Klinik d. Univ.) Sp.

Emil Baur und Eugen Herzfeld, *Über Gärung ohne Hefe*. Ausgehend von der Ansicht, daß Gärung eine Autokatalyse sei, deren Anheftadium durch Zutat der Abbauprod. entscheidend befördert wird, haben Vf. die Vergärung von Traubenzucker ohne Hefe u. dgl. durchzuführen gesucht in einer Lsg. von Pepton, Dextrin, Casein und Lipoid (aus Leber, gel. in gallensauren Salzen). Der Vers. gelang, wenn noch durch Zusatz von NaHCO₃ für geeignete Alkaleszenz gesorgt wurde. Bei geeigneter Dosierung konnten Vf. sogar mit Pepton und gallensauren Salzen allein in Ggw. von NaHCO₃ auskommen. Nur ist es notwendig, um die dem Eintritt der Gärung zuträgliche Dispersion zu erhalten, das fein gepulverte Gemisch von Traubenzucker, NaHCO₃ und Pepton in festem Zustande in der frisch bereiteten Lsg. von Lipoid und gallensauren Alkalien zu lösen. Die bei diesen Vers. gebildeten Mengen A. sind gering, wahrscheinlich weil neben der alkoh. Gärung noch andere, Säure liefernde Zerss. des Zuckers einhergehen. Die Gärwrkg. erstarrt auch stets nach kurzer Zeit, regelmäßig bei Eintritt von Ausflockungen. Auch bei Ersatz des Traubenzuckers durch Rohrzucker oder Dextrin wurden Gäreffekte, allerdings noch geringeren Grades, erhalten. (Biochem. Ztschr. 117. 96—112. 17/5. [17/2.] Zürich, Physikal.-chem. Lab. der Eidgen. Techn. Hochschule; Med. Klinik der Univ.) SPIEGEL.

B. Anorganische Chemie.

Alan W. C. Menzies, *Der Molekularzustand des Wassers*. Veranlaßt durch den Hinweis von KENDALL (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2477; C. 1921. III. 13) auf die nicht bewiesenen Folgerungen, welche ODDO (Gazz. chim. ital. [1] 45. 319; C. 1915. II. 685) und BOSE (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 269; C. 1908. II. 11) aus den damals vorliegenden Werten für die D. des W.-Dampfes auf dessen Ionisation und Polymerisation hergeleitet haben, berechnet der Vf. unter Benutzung der modernen Werte für die Gaskonstante, das Wärmeäquivalent, die Verdampfungswärme des W. und die aus einer Gleichung von MARVIN (SMITHSONIAN Meteor. Tab. 1918) abgeleiteten Werte von $\frac{dp}{dt}$ mittels der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung die D. des gesättigten W.-Dampfes von 30, 80, 100, 150° und die prozentualen Abweichungen von den Werten der D., die er zeigen würde, wenn er sich wie ein ideales Gas verhielte. Seine Zahlen weichen nicht unerheblich von denjenigen ab, die ZEUNER unter Benutzung derselben Gleichung erhalten hat, be-

finden sich aber mit den experimentell von KNOBLAUCH, LINDE u. KLEBE (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 49. 1697) bestimmten Zahlen in guter Übereinstimmung. Die DD., auf Grund deren ODDO die Assoziation des W.-Dampfes bei 100° herleitete, sind um etwa 100% zu hoch, und die Differenz zwischen den aus der CLAUDIUS-CLAFEYRONschen Gleichung berechneten DD. und denjenigen, die sich ergeben, wenn man den W.-Dampf als ideales Gas ansieht, ändern bei 30° das Vorzeichen nicht, behalten dieses vielmehr anscheinend bis 0° bei. Alle Schlüsse, die aus dem angeblichen Vorzeichenwechsel auf die Ionisation des W. gezogen worden sind, werden dadurch hinfällig. Die zahlreichen und untereinander in bemerkenswerter Weise übereinstimmenden Resultate, welche unabhängig voneinander PERMAN (Proc. Royal Soc. London 72. 72; C. 1903. II. 648) u. KRAUSKOPF (Journ. Physical Chem. 11. 318) nach der Durchströmungsmethode für den Sättigungsdruck des W.-Dampfes bei Temp. in der Nähe von 73° erhalten haben, führen zu einem Wert der D. bei dieser Temp., der weniger als 0,1% höher ist als die ideale D., während der aus der CLAFEYRONschen Gleichung sich ergebende Wert 0,9% höher ist. Diese Unstimmigkeit erfordert eine experimentelle Aufklärung. Wendet man die Zustandsgleichung von D. BERTHELOT auf das Mittel aus den beiden für 73° gefundenen Worten an, so ergibt sich, daß die Polymerisation des W. bei dieser Temp. so gut wie nicht experimentell begründet ist. (Amer. Chem. Journ. 43. 851—57. April. [14/2.] Department of Chemistry of Princeton Univ.) BÖTTGER.

Jean Billiter, *Löslichkeitsbeeinflussung von Chlorat durch Chlorid und ihre Abhängigkeit von der Temperatur*. Bei Verss., Chlorate der Alkalimetalle aus nahezu gesättigter Lsg. umzukristallisieren, wurde eine sehr geringe Krystallabscheidung beobachtet. Dies sprach dafür, daß die Löslichkeitsverminderung des Chlorats durch Chlorid bei höherer Temp. eine größere ist als bei tieferer Temp., was im Widerspruch mit der bisher aufgestellten Regel steht, daß die relative Löslichkeitsverminderung von der Temp. nahezu unabhängig ist. (Vgl. ROTHMUND, Ztschr. f. physik. Ch. 33. 401; C. 1900. II. 5.) Die Prüfung der Löslichkeitsverhältnisse ergab, daß die Raumlöslichkeit von Natriumchlorat in W. und NaCl-Lsg. mit steigender Temp. in linearem Maße zunimmt. Die Löslichkeitsverminderung, die Natriumchlorat durch Zusatz von NaCl erfährt, wächst mit steigender Temp. Die Löslichkeitsbeeinflussung ändert sich besonders in konz. NaCl-Lsg. Die Veränderung ist von derselben Größenordnung, wie die Löslichkeit selbst. — Auf thermodynamischer Grundlage ergibt sich, daß die Lösungswärme des Natriumchlorats in konz. NaCl-Lsg. bei steigender Temp. abnimmt, und daß auch die Löslichkeit von NaCl durch Chlorat bei höherer Temp. stärker wie bei tieferer erniedrigt wird. Für die *technische Darst. des Chlorats* auf elektrolytischem Wege geht hervor, daß man nur bei nicht zu hoher Chloridkonz. des Elektrolyten eine Lsg. gewinnen kann, die reichliche Mengen Chlorat bei der Abkühlung abscheidet. (Monatshefte f. Chemie 41. 287—95. 2/11. 20. [18/3.]) BENARY.

W. N. Bond, *Die Eigenschaften plastischer Krystalle vom Ammoniumnitrat*. Krystallisiert Ammoniumnitrat aus seiner wss. Lsg. bei Zimmertemp., so entstehen lange nadelförmige, bisweilen auch tafelförmige, stark doppelbrechende Krystalle, deren Achsen den Winkel $2E = 59^{\circ} 30'$ einschließen, und deren Dispersion gering ist ($r < v$). Sie sind optisch negativ. Die nadelförmigen Krystalle lassen sich zwischen den Fingern biegen oder drehen, wobei sie einen geringen Grad von Elastizität zeigen. Bei schnell erfolgender Formveränderung erweisen sie sich als spröde. Eine Verlängerung der Krystalle durch Zug konnte nicht beobachtet werden. Bei andauerndem Abschleifen der trocknen oder in Öl eingetauchten Krystalle auf einem glatten Stein werden sie weiß und undurchsichtig; dasselbe selbe geschieht, wenn man sie auf 32—40° erhitzt. Wahrscheinlich entsteht dabei die zweite, ebenfalls rhombische Form des Salzes, deren Umwandlungspunkt

nach GROTH 32° ist. Belastet man den horizontal gelegten Krystall, so ist die zunächst eintretende Biegung am größten. Die Zunahme der Biegung bei weiterer Belastung ist größer, als die direkte Proportionalität mit dieser verlangt. Die unter der Annahme, die Krystalle seien zähe, berechnete Pseudoviscosität ist von der Größenordnung derjenigen des Eises. Aus den für die Anfangsbiegung als Funktion der Belastung gezeichneten Kurven scheint hervorzugehen, daß sie von den eng aneinander liegenden Krystallen hervorgebracht wird, aus denen sich die Nadeln zusammensetzen. Verss., um nachzuweisen, ob eine Gleitung parallel der Längsrichtung des gebogenen Krystalls stattfindet, führten zu dem Ergebnis, daß, wenn sie überhaupt vorhanden ist, ihr Betrag gering bleibt. Durch die Annahme einer Gleitung nach anderen Richtungen ließen sich die Formen des gebogenen Krystalls, die bisweilen scharf V-förmig waren, so daß sich die Biegung auf einen kleinen zentralen Teil des langen Krystalls beschränkte, nicht erklären. In gebogenen und passend geschliffenen Krystallen sind zwischen gekreuzten Nicols die Auslöschungslinien nicht senkrecht zu dem gekrümmten Krystall; sie scheinen vielmehr stets um annähernd 45° zum Krümmungsradius des Krystalls geneigt zu sein. Die Richtung der Ebene der optischen Achsen zeigt beim Durchkreuzen des Krystalls eine geringfügige andauernde Änderung, bleibt aber in erster Annäherung der Längsrichtung des Krystalls parallel. Im großen und ganzen erfährt die Struktur der Krystalle durch die Biegung nur geringe Veränderungen, insbesondere wird der Winkel zwischen den optischen Achsen wenig oder gar nicht verändert. Die Atome scheinen vielmehr infolge einer lokalen Drehung eine Anordnung zu erfahren, durch die der Krystall auch nach der Biegung im Gleichgewicht bleibt. Der Betrag dieser Drehung ändert sich stetig, wenn man den Krystall in radialer Richtung durchdringt, und ist wahrscheinlich von der durch Beobachtung festgestellten Drehung der Ebene der optischen Achsen begleitet. Wäre die Drehung annähernd der Längenänderung in jedem Punkt proportional, so wäre die dunkle Auslöschungsbande eine Gerade, deren Neigung mit dem Krümmungsradius des Krystalls sich nur wenig ändern würde. Auch die durch die Anfangsbelastung erfolgende starke Biegung ist auf Grund der Annahme einer lokalen Drehung der Atome zu erwarten, während die Annahme einer bloßen Gleitung die drehende Wrkg., welche die optischen Eigenschaften zeigen, zu erklären hätte. (Philos. Magazine [6] 41. 1—21. Jan.)

BÖTTGER.

H. H. Willard und K. K. Mc Alpine, *Eine Revision des Atomgewichtes des Antimons. Die Analyse des Antimonbromids.* In einem ganz aus Glas hergestellten App. wurden drei auf verschiedene Weise gewonnene Proben von reinem Sb mit Br vereinigt; das entstandene Prod. wurde zweimal unter 5—10 mm und dann ein drittes Mal unter weniger als 1 mm Druck destilliert. Das Destillat wurde in einer Anzahl von kleinen Kugeln aufgefangen, von denen eine jede zugeschmolzen und für sich weiter benutzt wurde. Von dem Zeitpunkt an, zu dem die reinen und trocknen Materialien in den App. gebracht wurden, bis zu dem Augenblick, in dem die Kugeln unter einer Lsg. von Weinsäure zerbrochen wurden, kamen sie nur mit indifferenten Gasen in Berührung. In dem Einwirkungsprod. wurde das Br auf doppelte Weise bestimmt: einmal durch die Ermittlung der äquivalenten Ag-Menge in der gewöhnlichen Weise; sodann durch Zusatz eines Überschusses von AgNO_3 , Abfiltrieren und Wägen des Silberbromids. Als Mittelwert aus 11 Verss. ergab sich, daß 40,76580 g SbBr_3 , 41,86463 g Ag erforderten u. 72,88245 g AgBr lieferten. Die Quotienten sind 1:1,17074 und 0,641611, aus denen $\text{Sb} = 121,799$ und 121,755 folgen würde. Läßt man bei der Berechnung des Verhältnisses $\text{SbBr}_3 : \text{AgBr}$ diejenigen Fälle weg, in denen das geschmolzene AgBr keine klare Masse bildet, so entsprechen 35,69757 g SbBr_3 , 55,63121 g AgBr, woraus $\text{Sb} = 121,767$ folgt. Das Verhältnis Ag : AgBr ist 0,574413 und 0,574427, gleichgültig, ob die

Bestst. mit dem zuvor erwähnten AgBr berücksichtigt werden oder nicht. Als wahrscheinlichster Wert ergibt sich $Sb = 121,773$, wenn $Ag = 107,880$ gesetzt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 797—818. April. [22/1.] Michigan, Chem. Lab. Univ.)

BÖTTGER.

Lawson John Hudleston und Henry Bassett, *Gleichgewichtszustände der Kieselfluorwasserstoffsäure*. Es wird eine Methode, H_2SiF_6 in Gemischen mit HF zu bestimmen, beschrieben. Vf. haben die Dissoziation von Na_2SiF_6 in SiF_4 und $2NaF$ und die Formel für die Veränderlichkeit der Geschwindigkeitskonstante mit der Temp. bestimmt. Es wird gezeigt, daß H_2SiO_3 bei 15° bis zu wenigstens 0,003 Mol. im Liter gel. bleiben kann. Vf. erörtern die Gleichgewichtszustände bei SiF_4 und W. Die Lsg. enthält einen beträchtlichen Teil von unverändertem SiF_4 . (Journ. Chem. Soc. London 119. 403—16. April. [7/1.] Reading, University College)

SONN.

D. N. Mallik, *Elektrische Entladung in Wasserstoff*. Nach Verss. von H. A. WILSON und MARTYN (Proc. Royal Soc. London Serie A. 79. 417; C. 1907. II. 1204) zeigen sich bei elektrischen Entladungen in einer DE LA RIVESche Röhre keine Drehungserscheinungen, wenn die Röhre mit H_2 gefüllt ist. Vf. hat bei seinen eigenen Verss. diese Erscheinungen ebenfalls zunächst nicht beobachten können, sie aber durch Abänderung der Verss. unter Benutzung von Röhren verschiedener Länge und von Induktionsapp, die verschiedene Spannungen geben, schließlich nachgewiesen. Um sie hervorzurufen, ist eine sorgfältige Beobachtung der Versuchsbedingungen erforderlich. Die erforderliche Spannung ändert sich im umgekehrten Verhältnis zur Dichte des Gases, so daß sie bei Füllung der Röhre mit H_2 weit höher sein muß, als wenn diese Luft enthält. (Philos. Magazine [6] 41. 304—7. Februar.)

BÖTTGER.

Hermann Fiesel, *Experimentelle Untersuchung des Entflammungspunktes und der Reaktionsgeschwindigkeit des Wasserstoff-Sauerstoffgemisches*. Den Entflammungspunkt definiert der Vf. als diejenige Temp., bei welcher die Rk.-Geschwindigkeit einen meßbaren Schwellenwert übersteigt. Von den zu seiner Messung bisher vorgeschlagenen Methoden ist diejenige, bei welcher das homogene Gasgemisch so weit erwärmt wird, bis seine Temp. von sich aus plötzlich sehr stark ansteigt oder bei der eine Explosion augenscheinlich eintritt, aus mehrfachen Gründen, namentlich wegen des katalytischen Einflusses der Gefäßwand, unbrauchbar. Das von W. NERNST (Physikal. Ztschr. 5. 777; C. 1905. I. 62) vorgeschlagene und von FALK (Ann. der Physik 24. 450; C. 1908. I. 439) angewandte Verf. der adiabatischen Kompression der Gase ist nur für höhere Drucke verwendbar. Vf. erwärmt die beiden Gase in getrennten Räumen, mischt dann durch Zertrümmern einer das eine Gas enthaltenden Glaskugel dieses Gas mit dem zweiten, welches den Zwischenraum zwischen der Glaskugel und dem sie konzentrisch umgebenden eisernen Explosionsgefäß erfüllt, und beobachtet an einem Indicator, ob bei der betreffenden, thermoelektrisch gemessenen Temp. eine Rk. stattgefunden hat. Bezeichnet man mit Q das Verhältnis des Volumens vom H_2 zum Volumen vom O_2 , so ergeben sich die folgenden Werte für den Entflammungspunkt t :

Q	trocken	feucht	Q	trocken	feucht
1	407°	407 oder 417	3	412	436
1,5	397,5	398 „ 420	4	433	479
2	401	(401 „ 425)			

Die eingeklammerten Werte wurden durch Extrapolation ermittelt. Bei Anwendung der trocknen Gase zeigt die Kurve (Q als Abszissen, t als Ordinaten) ein Minimum, welches bei $Q = 1,5$, also bei $3H_2 + 2O_2$ liegt. Dies deutet an, daß als primäres Prod. neben H_2O auch H_2O_2 entsteht. Die Verss. mit den feuchten Gasen verliefen unregelmäßig, wahrscheinlich weil der W.-Dampf als negativer Katalysator

wirkt. Es ergaben sich zwei Kurven, von denen die obere das Minimum bei $Q = 1$, die untere bei $Q = 1,5$ hat. Primär bildet sich wahrscheinlich nur H_2O_2 .

Vf. weist die Möglichkeit nach, mit der angegebenen Versuchsanordnung den NERNSTSCHEM Geschwindigkeitskoeffizienten $\mathfrak{R}(t)$ der Rk.-Geschwindigkeit einer Gasrk., der das Maß der Affinität bildet, zu bestimmen, sofern sie exotherm und hinreichend rasch verläuft. Bei trocknen Gasen liegen die Werte von $\mathfrak{R}(t)$ zwischen 410 und 470° auf einer kontinuierlichen Kurve, $\mathfrak{R}(t)$ hat also für dieselbe Temp. denselben Wert, und es liegt die B. von H_2O -Dampf vor. Für feuchte Gase sind die Werte von $\mathfrak{R}(t)$ so verschieden, daß auf die B. von H_2O_2 zu schließen ist. Die „scheinbar“ katalytische Wrkg. des W.-Dampfes beruht sehr wahrscheinlich lediglich auf einer Konz.-Änderung des Gemisches.

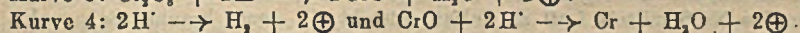
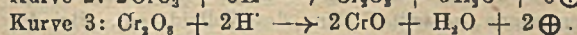
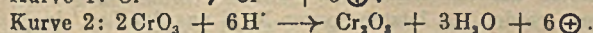
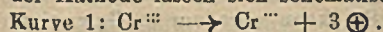
Die Versuchsanordnung des Vfs. gibt die Möglichkeit, die Bildungswärme des H_2O_2 im gasförmigen Zustand experimentell zu bestimmen, wenn sich nachweisen läßt, daß nur H_2O_2 entsteht. Der Entflammungspunkt des Acetylens ist anscheinend im wesentlichen unabhängig von der Zus. des Gemisches und liegt bei etwa 390° . (Ztschr. f. physik. Ch. 97. 158—78. 2/2. 1921. [15/11. 1920].) BÖTTGER.

Horace L. Howes, Die Luminescenz des Samariums. Es wurde das Luminescenzspektrum von Gemischen aus Samariumoxyd und Calciumcarbonat bei Erregung durch Kathodenstrahlen untersucht. Die Änderung der Banden bei Proben, die 1—3 Stdn. auf 270° bis zur Temp. der positiven Kohle des Bogens erhitzt waren, lag innerhalb der Meßfehler. Sie können in verschiedene kurze Serien mit konstantem Frequenzintervall angeordnet werden. (Physical Review [2] 15. 544. 1920.) BERNDT.*

Erik Liebreich, Über die Ursachen der periodischen Erscheinungen bei der Elektrolyse von Chromsäure und über die Abscheidung metallischen Chroms. Als Elektrolyt benutzte der Vf. Lsgg. von CrO_3 , die Anode bestand stets aus Pt (Draht von 0,5 mm Dicke), da durch Vorverss. festgestellt wurde, daß der Sitz der periodischen Erscheinungen beim Stromdurchgang die Kathode war. Diese bestand entweder aus Pt (Draht von 0,5 mm Dicke) oder aus Fe (20 mm breite und 0,5 mm dicke, abgeschmirgelte Streifen aus Dynamoblech). Bei der Aufnahme der Stromdichte-Spannungskurve in einer Lsg. von 100 g CrO_3 in 100 g H_2O zeigte sich bei 0,7—0,8 Volt ein Knick, welcher dem Zersetzungspunkt der CrO_3 entspricht. Dann steigt die Kurve ziemlich steil an und behält ihre Richtung bis zu der Spannung 2,84 Volt bei, die indes keinen charakteristischen Spannungswert darstellt, da das Voltmeter schon bei niedrigeren Spannungen (etwa 2 Volt) pulsierende Schwankungen von der Größenordnung 10^{-3} bis 10^{-2} auszuführen beginnt. Bei 2,84 Volt springt die Spannung plötzlich auf 3,25 Volt unter gleichzeitiger Abnahme der Stromdichte von 0,283 Amp. auf 0,279 Amp./qcm. Die Spannung springt dann wieder auf 2,82 Volt (0,283 Amp./qcm) zurück, steigt langsam auf 2,84 Volt, um dann wieder nach kurzem Verbleiben den Wert 3,25—3,30 Volt bei 0,279 Amp. zu erreichen, und dieses Spiel wiederholt sich als periodische Erscheinung. Bei weiterer Steigerung der angelegten Spannung verläuft dann die Spannung auf einer neuen Kurve, deren Steigung ungefähr dieselbe ist wie die der früheren. Die weitere Unters. zeigte dann, daß es mehrere derartige Spannungen gibt, an denen sich eine sprungweise Änderung der angelegten Spannung zeigt, und daß sich drei derartige nahezu horizontal verlaufende Teile feststellen lassen, so daß man es mit vier Stromdichten-Spannungskurven zu tun hat, die einander sprungweise mit steigender Spannung ablösen. Durch Abänderung der Versuchsbedingungen konnte keine größere Zahl von Kurvenstücken als die genannten, die aber auch immer vorhanden sind, nachgewiesen werden, und die Kurvenäste sind derartig streng definiert, daß zwischen ihnen liegende Stromdichte-Spannungswerte nicht bestehen. Im allgemeinen erfolgt der erste Sprung (zur 2. Kurve) stets bald nach

Überschreitung der Zersetzungsspannung, der zweite und sich unmittelbar anschließend der dritte (zur 4. Kurve) bei etwas höheren Spannungswerten. Ist die Kathode bereits mit Cr überzogen, so verläuft die Stromdichte-Spannungskurve zunächst ein kleines Stück auf dem Ast 4 und springt alsdann auf den Ast 3 und 2 über. Die Kurven 1—3 lassen sich nie bis zu höheren Stromdichten als 1 Amp. verfolgen, und Kurve 1 ist am wenigsten stabil. Dagegen kann Kurve 4, die sich durch große Stabilität auszeichnet, bis zu hohen Stromdichten, rückwärts aber nie bis zur Zersetzungsspannung des CrO_3 verfolgt werden; das letztere gilt auch für Kurve 3.

Die optische Unters. der Vorgänge an der in dem einen Schenkel eines U-Rohres befindlichen Pt-Kathode ergab beim ersten Sprungpunkte eine deutlich verstärkte Schlierenbildung, und auf der Kathode war ein goldiger, leicht ins Rötliche schimmernder Überzug (chromatreiches Chromi-Chromat) bemerkbar, der eine capillar anhaftende Haut des Elektrolyten darstellt. Während des Fortschreitens auf Kurve 2 scheidet sich auf der Kathode ein dunkelbrauner bis tiefcarminroter Nd. (ein Chromi-Chromat) ab. Beim 2. Sprung (auf die 3. Kurve) setzt eine langsame, für Kurve 3 charakteristische Entw. von H_2 ein, der von der Oberflächenspannung zurückgeworfenes CrO_3 reduziert. Der Elektrolyt wird in der Nähe der Kathode schwarzbraun, und auf der Kathode ist ein schwarzbrauner Nd. (chromreiches Cr_2O_3) entstanden. Beim 3. Sprung (auf Kurve 4) tritt eine lebhaftere H_2 -Entw. ein, die andauert, solange man auf Kurve 4 bleibt. Beim Einstellen auf eine Periode zwischen Kurve 2 oder 3 und 4 beobachtet man eine scharf intermittierende H_2 -Entw. Auf der Kathode hat sich nunmehr metallisches Cr abgeschieden. Die Vorgänge an der Kathode lassen sich schematisch wie folgt ausdrücken:



1. und 4. finden sicher, 2. und 3. nur vermutlich statt. An Kathoden aus Fe oder Cr beobachtet man im wesentlichen dieselben Vorgänge. Die periodischen Erscheinungen sind von der Natur des Kathodenmetalls unabhängig und haben mit dessen Passivität nichts zu tun. Sie müssen vielmehr immer auftreten, wenn in einem Oxydationsmittel ein Reduktionsvorgang stattfindet, dem alsdann eine Reoxydation folgt.

Das auf Kurve 4 abgeschiedene Cr ist ein graues, schlecht haftendes Pulver, welches bei weiterer Steigerung der Stromdichte zwar krystallinisch wird, aber noch immer schlecht haftet. Später scheidet sich kathodisch Cr_2O_3 ab. Benutzt man aber als Elektrolyten bereits stark reduzierte Lsgg. von CrO_3 , so kann die Abscheidung des Metalls bis zur Zersetzungsspannung herab erreichen. Das Metall ist dann der geringen Stromdichte entsprechend stark glänzend und haftet fest. Ein geeigneter Elektrolyt entsteht, wenn man CrO_3 , ohne es zum Glühen zu bringen, im Krystallw. schmilzt und dann in einem geeigneten Moment verd.

Weiter wird noch über Verss. zur Abscheidung von metallischem Cr aus den Lsgg. seiner dreiwertigen Salze berichtet. Man erhält glänzende Metallnnd. besonders aus alkalischen Lsgg. bei geringer Stromdichte. Die Ndd. bilden dünne, sehr leicht abplatzende Schichten. Die Abscheidung aus den Chromsalzen scheint der in normaler Weise verlaufende elektrolytische Vorgang zu sein, während diejenige aus CrO_3 auf der Reduktion des auf der Kathode abgeschiedenen CrO durch nascierenden H beruht, also ein sekundärer Vorgang ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 94 bis 110. März 1921. [14/6. 1920.] Berlin, Physik. Inst. der Univ.) BÖTTGER.

Samuel Sugden, *Über Reduktion durch Metalle in sauren Lösungen.* Teil I. Die Reduktion von sauren Ferrisulfatlösungen durch Zink und Magnesium. Zu

Ferrisalzlgg. mit verschiedenem Fe-Gehalt und in jedem Fall wachsendem H_2SO_4 -Gehalt wurden konstante Mengen Zn oder Mg gegeben; unter häufigem Umschütteln wurde die Zeit des völligen Auflösens des zugesetzten Metalles gemessen und hierauf die entstandene Menge Ferrosalz mit $KMnO_4$ titriert. Die in % des angewandten Fe ausgedrückte Menge des Ferrosalzes sinkt bei Zn u. Mg, wenn die Menge der freien Säure wächst, und zwar bei Mg dauernd, bei Zn aber bis zu einem Minimum, worauf wieder ein schnelles Ansteigen, besonders bei den Fe-reichen Lsgg., folgt. Hinter dem Minimum scheint eine neue Rk. einzusetzen, denn das Zn wird mattgrau und löst sich sehr viel langsamer unter kaum merklicher Gasentw. Die Erklärung der Metallred. in saurer Lsg. durch naszierenden H ist nach diesen Beobachtungen nicht zutreffend, denn dann müßte sich Zn u. Mg wesentlich gleichartig verhalten. Aber auch die Annahme einer unmittelbaren Red. durch ein Metall erklärt das Verh. des Zn nicht ausreichend, weil bei höherer Konz. der Säure nicht nur die relativen Geschwindigkeiten der Red. des Fe und der Auflösung des Zn geändert werden, sondern auch die letztere besonders stark vermindert wird. (Journ. Chem. Soc. London 119. 233—38. März. [17/1.] London, BIRKBECK College)

FRANZ.

J. C. Witt, *Die Einwirkung von Natriumsulfid auf Ferrioxyd.* Erhitzt man 5 g Fe_2O_3 mit 350 g krystallisiertem Na_2S , bis eine dünnflüssige Schmelze entstanden ist, und gießt diese in W., so entsteht ein amorpher schwarzer Nd., der beim Wegwaschen des Na_2S zu einem kleinen Teil mit leuchtend grüner Farbe kolloid in Lsg. geht. Die Zus. der dispersen Phase konnte nicht bestimmt werden, doch enthält sie weder S, noch Na in chemischer Bindung. Das Kolloid ist reversibel; es wird durch eine verhältnismäßig große Menge Na_2S gefällt und löst sich nach Entfernung desselben wieder. Das Sol kann aber nur in Ggw. einer kleinen Menge Na_2S bestehen; werden die letzten Spuren Na_2S aus der Lsg. durch Dialyse oder Oxydation fortgenommen, so tritt Fällung des Kolloids ein. Bei der Oxydation des Na_2S mittels Luft zu Sulfat entsteht ein neues braunes Sol, wahrscheinlich kolloides Ferrioxydhydrat, das gelegentlich sofort ausfällt, manchmal aber längere Zeit beständig ist. Das grüne Sol enthält weniger als 0,07 g Fe im Liter und kann nicht in Ggw. von Luft dialysiert werden, was die Ermittlung der Zus. sehr erschwert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 734—40. April. [14/1.] Chicago, Illinois.)

FRANZ.

Ph. Théodoridès, *Über die thermische Änderung des Magnetisierungscoeffizienten wasserfreier Sulfate und die Theorie des Magnetons.* Nachtrag von zwei Diagrammen zu der Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 715; C. 1921. I. 274). (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 1183—84. 6/12. [18/10. u. 15/11.] 1920.) BUGGE.

Richard Gans und Ramo G. Loyarte, *Die Permeabilität des Nickels für schnelle elektrische Schwingungen.* (Vgl. W. ARKADIEW, Physikal. Ztschr. 14. 561; C. 1913. II. 475.) Die Kenntnis der Permeabilität ferromagnetischer Materialien in ihrer Abhängigkeit von der Schwingungszahl ist von Interesse wegen ihrer Beziehung zu der molekularen Konst. und zu dem Mechanismus der Magnetisierung. Die vorliegenden Arbeiten genügen nicht wegen der Unvergleichbarkeit der von verschiedenen Beobachtern angestellten Messungen in verschiedenen Wellenlängengebieten; auch sind meistens die FOUCAULT'schen Ströme nicht genügend eliminiert worden. Bei der Anstellung eigener Verss. beachten Vff. die folgenden Bedingungen: Die Permeabilitäten müssen von den kürzesten bis zu den längsten Wellen für sehr schwache Felder bestimmt werden; d. h. es ist die sogenannte Anfangspermeabilität zu beobachten, weil dadurch die Feldabhängigkeit, sowie die Hysteresis völlig eliminiert und Verhältnisse geschaffen werden, die der theoretischen Verwendung am leichtesten zugänglich sind. Es sollen zur Erregung der Wellen möglichst ungedämpfte Sinusschwingungen benutzt werden, um den großen

Einfluß des Dekrements auf die magnetischen Eigenschaften auszuschalten. Schließlich soll theoretisch exakt festgestellt werden, welche Größe denn eigentlich gemessen wird. Um einen Anhaltspunkt für die zu erwartenden Erscheinungen zu erhalten, studieren Vff. theoretisch das Verhalten der Elementarmagnete in einem Wechselfeld. Der Fall wird durch Vernachlässigung der Wärmebewegung idealisiert. Infolge der Dämpfung der Magnetonenschwingungen ist die magnetische Induktion, wie diese Berechnung lehrt, nicht mehr der Feldstärke proportional, sondern es tritt eine Phasenverschiebung auf infolge eines Faktors, den Vff. in Analogie zu der entsprechenden elektrischen Größe die magnetische Leitfähigkeit nennen. Dieser Faktor setzt sich aus dem imaginären Anteil der als komplex angenommenen Suszeptibilität und der Schwingungszahl der äußeren Kraft zusammen. Die Anordnung zur Messung der Permeabilität für den stationären Fall wird beschrieben. Bei langsamen Schwingungen bestand die Permeabilitätsbest. in der Messung des logarithmischen Dekrements eines elektrischen Schwingungskreises, dessen Leitungsdraht aus ferromagnetischem Material gebildet war. Für langsame Schwingungen ergibt die Theorie, die im Gegensatz zu früheren Ableitungen anderer Vff. die magnetische Leitfähigkeit neben der Suszeptibilität berücksichtigt, daß das Prod. aus dem Widerstand und dem Quadrat der effektivem Stromstärke gleich der Summe der JOULEschen Wärme (Reibung der Leitungselektronen) und der Magnetisierungswärme (Reibung der Magnetonen) ist. Diese Magnetisierungswärme existiert, trotzdem von Hysteresis keine Rede ist. Sie ist das Prod. der Reibung bei Schwingungen der Magnetonen um stabile Gleichgewichtslagen, während die Hysteresiswärme durch die Reibung beim Umklappen der Magnetonen aus einer labilen in eine stabile Gleichgewichtslage erzeugt wird. Neben der wirklichen Permeabilität unterscheiden Vff. noch die scheinbare Permeabilität als diejenige, die vorhanden wäre, wenn keine magnetische Leitfähigkeit existieren würde. Die Meßmethode für schnelle Schwingungen war gegenüber derjenigen bei langsamen Schwingungen etwas modifiziert. Auch für sie wird die Theorie unter Berücksichtigung der magnetischen Leitfähigkeit gegeben. Aus den Resonanzkurven wurde die Summe der logarithmischen Dekremente der erregenden und der erregten Schwingung ermittelt. Infolge der schlechten Qualität des zur Verfügung stehenden Leuchtgases, das zur Erregung der Löschfunken diente, ging bei den kürzesten Wellen die Resonanzkurve manchmal in größeren Abständen von der Resonanzstelle nicht mehr praktisch auf Null zurück, der Erreger sandte also, praktisch gesprochen, ein schwaches kontinuierliches Spektrum aus, dem sich eine helle, homogene Linie überlagerte. Der in den Formeln vorkommende Widerstand der Längeneinheit des Materials wurde gemessen. Für lange Wellen ergibt sich bei Ni die Permeabilität zu 12,13 für eine Schwingungszahl von $5,516 \cdot 10^6$. Verss. an Fe ergaben keine für die Mitteilung genügend genauen Resultate.

Die Versuchsergebnisse gestatten an Hand der Theorie die Berechnung einer Reihe molekularer Konstanten des Magnetonens. Das Trägheitsmoment ergibt sich zu $369 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$; die Dämpfungskonstante zu $5,04 \cdot 10^{-9} \text{ 1/sek.}$, der Reibungsfaktor zu $3,72 \cdot 10^{-28} \text{ g} \cdot \text{cm}^2 \text{ sek.}^{-1}$, die Eigenschwingungszahl zu $1,32 \cdot 10^{11}$, die Eigenwellenlänge zu 2,27 mm; das logarithmische Dekrement zu 0,0381, das molekulare Feld zu $4,55 \cdot 10^{-6} \text{ Gauss}$, der Durchmesser des Magnetonens zu $0,624 \cdot 10^{-6} \text{ nm}$. Die Eigenwellenlänge ist viel kleiner als die scheinbare Eigenwellenlänge (243 mm), was am Vorhandensein eines starken WEISSschen Strukturfeldes liegt. Die Einstellung der Schwingungen des Magnetonens ist ausgesprochen periodisch mit geringer Dämpfung; das erscheint merkwürdig, erklärt sich aber ebenfalls durch das starke Strukturfeld. (Ann. der Physik [4] 64. 209—49. 9/2. 1921. [April 1919.] La Plata, Institute de Fisica.)

BYK.

Richard Gans, *Die Permeabilität des Nickels für kurze Hertzsche Wellen und*

die Messungen von Arkadiew. (Vgl. Ann. d. Physik [4] 64. 209; C. 1919. III. 305, sowie GANS u. LOYARTE, Ann. d. Physik [4] 64. 209; vorst. Ref.) ARKADIEW hat, wie die mathematische Analyse seiner Verss. ergibt, als Permeabilität diejenige Größe gemessen, die Vf. als scheinbare Permeabilität definiert hat. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes stimmen die Resultate des Vfs. und von ARKADIEW hinreichend genau miteinander überein. (Ann. d. Physik [4] 64. 250—52. 9/2. 1921. [25/4. 1920.] La Plata, Instituto de Fisica.) BYK.

M. C. Neuburger, Zur Nomenklatur der radioaktiven Familien. Vf. schlägt folgende neue Nomenklatur für die radioaktiven Reihen vor. 1. Hauptfamilie: Uran- und Thoriumfamilie. 2. Zweigfamilien: die von der Uranreihe abzweigenden Radium- u. Aktiniumfamilien. 3. Stammfamilie: die eigentliche Uranfamilie (U_1 — U_{11}). (Physikal. Ztschr. 22. 247—48. 15/4. [16/2.].) E. RONA.

Curie, Über die Verteilung der Emissionsintervalle der α -Teilchen des Poloniums. (Vgl. Le Radium 8. 354; C. 1912. I. 7.) Vf. hat die Bearbeitung der früher erhaltenen graphischen Resultate nach den Regeln der Statistik an ihrem Material wieder aufgenommen. Die Zählungsmethode bei den Verss. war die elektrometrische mit photographischer Registrierung. Der Eintritt eines jeden Teilchens in das Ionisationsgefäß gibt sich durch einen Stoß des Elektrometers zu erkennen, wobei die Ionisation des Moleküls merklich durch Ionenstoß verstärkt wird. Auf dem photographischen Registrierapp. wird die gleichmäßige Linie durch einen Knick für jeden Stoß unterbrochen. Der Abstand der Knicke mißt die Zeit zwischen zwei Stößen. Die Zurückführung des Elektrometers in seine Nullage erfolgt langsamer als der Stoß, so daß die Registrierkurve hinter jedem Stoß sanft abfällt. Die Quelle der α Strahlen war eine dünne Po-Schicht auf einem Uhrglas. Es wurden im Laufe der Verss. mehrere Strahlungsquellen verschiedener Intensität benutzt, wobei das Mengenverhältnis des Po bekannt war. Bei Ablenkung der Strahlen vom Elektrometer wird der gerade Linienzug doch durch einzelne Knicke unterbrochen, die von einzelnen Teilen aus dem Gase oder von den Wänden her rühren. Dieser Leerlauf wird zur Korrektur der Verss. benutzt. Die Rückkehr des Elektrometers in die Ruhelage ist verhältnismäßig langsam, da es aperiodisch sein muß. Mit den gewöhnlichen Quadrantelektrometern erreicht man nur 2—3 Registrierungen in der Minute, mit einem Fadenelektrometer allerdings einige Hundert in der gleichen Zeit. Doch wird nach den Wahrscheinlichkeitsgesetzen auch bei schnellster Registrierung das Auftreten von untrennbaren Doppelstößen niemals ganz vermieden werden können. Da das benutzte Elektrometer langsam arbeitet, so dauerten die Beobachtungen am einzelnen Präparat 10 Tage bis zu einem Monat. Das ist eine so lange Zeit, daß man während ihrer auf die Intensitätsabnahme des Po Rücksicht nehmen muß. Um das Exponentialgesetz zu verifizieren, mißt Vf. die Stoßintervalle auf den verschiedenen Registrierstreifen und gruppiert sie in der Reihenfolge der Abstände, wobei bei Vergleich der mit dem gleichen Präparat zu verschiedenen Zeit aufgenommenen Streifen die mittleren Intervalle zu reduzieren sind. Das mittlere Intervall nimmt nämlich mit fortschreitender Zers. des Po zu, u. man muß, um eine später aufgenommene Linie mit einer früher aufgenommenen in Beziehung setzen zu können, das ganze später aufgenommene Diagramm im Maßstab zusammenziehen. Die Bestätigung des Fehlergesetzes innerhalb eines einzelnen Streifens ist eine schlechtere, als bei der Zusammenfassung verschiedener zu verschiedenen Zeiten aufgenommener u. in der erwähnten Art aufeinander reduzierter Streifen. Auch dies entspricht den Erwartungen der Statistik. Faßt man auch noch die Beobachtungen an den Präparaten von verschiedener Stärke, nicht nur die einzelnen, zeitlich veränderlichen Präparate zusammen, so kommt man auf einen statistisch einheitlich zu bearbeitenden Komplex von 10000 Stößen, wobei sich dann insgesamt eine außerordentlich gute

Bestätigung der statistischen Theorie ergibt. Es wurde bei dieser Gelegenheit eine Neubest. der mittleren Lebensdauer des Po vorgenommen, die sich zu 140 Tagen ergab. Das Präparat wurde mit einem dünnen Al-Blech bedeckt, weil die α -Strahlen manchmal Po-Teilchen von dem Präparat losreißen. Die Messung geschah mit einem piezo elektrischen Quarz. Nach einigen Jahren war die ursprüngliche Aktivität von 120 in willkürlichen Einheiten auf 0,02 zurückgegangen. Das zeigt, daß das benutzte Po frei von Radiumblei war. (Journ. de Physique et le Radium 1. 12—24. Januar-Juli 1920.) BYK.

Eligio Pernoca, *Über die Elektrisierung von Quecksilber durch Reibung*. Eine frisch mittels Filtrieren durch ein durchlochstes Filter gebildete Quecksilberoberfläche wird stark positiv elektrisch, wenn man sie mit gewissen Stoffen, z. B. Quarz, Spiegelglas, Paraffin, Hartgummi, Wachs, Siegellack, Kolophonium, Wolle u. a. berührt. Sofort danach verliert sie ziemlich schnell ihre elektrische Erregbarkeit, um dann langsam über ein kurzes unelektrisches Stadium negativ elektrisch erregbar zu werden, bis zu einem Grenzwert, der bisweilen erst in einigen Stdn. erreicht wird. Auf Temperatureinflüsse und Flüchtigkeit wurde besonders bei den Vers. geachtet. Vf. ist auf Grund seiner Vers. der Ansicht, daß frisch hergestellte Hg-Oberflächen wesentlich andere physikalische Eigenschaften als alte haben, und daß die Luft die Ursache dieser Veränderung ist. (Atti di Torino 55. 440—54. 1920; Physik. Ber. 1. 1397. Ref. BLOCK; Il Nuovo Cimento [6] 21. 34—50. 1921; Physik. Ber. 2. 516. Ref. BÖTTGER.) PFLÜCKE.

Giovanna Mayr, *Beitrag zum Studium der Amalgame*. Es wird über Vers. berichtet, bei denen ein schwacher elektrischer Strom durch sehr verd. Amalgame (2 Teile Metalle auf 100 000 Teile Hg) geleitet wurde, um festzustellen, ob eine Überführung des Metalls von der einen Elektrode zur anderen stattfindet. Die gelösten Metalle waren Zn, Sn, Cd und Tl. Am meisten wurde das erstgenannte Metall benutzt. Die zur Aufnahme des Amalgams dienende Glasröhre von etwa 20 cm Länge und 1 cm Durchmesser war an den Enden mit kräftigen Eisenelektroden versehen, in deren Nähe sich behufs Probeentnahme je eine Capillarröhre befand. Aus den beiden Amalgampuben wurde dann eine Amalgamkette zusammengesetzt, deren EK. nach der Kompensationsmethode gemessen wurde. Die Richtung dieser Kraft deutet darauf hin, daß in allen Fällen ein Transport des gelösten Metalls im Sinne des negativen Stromes stattfindet, der indes im Mittel nur 1 oder 2 Milliontel Grammäquivalent für 96 500 Coulomb beträgt. Der Transport des Metalls ist unabhängig davon, ob es als solches gelöst ist, oder ob es eine Quecksilberverb. bildet, sowie davon, ob durch die Auflösung des Metalls der Widerstand des Hg vermehrt oder vermindert wird. Er steht also nicht, wie LEWIS, ADAMS u. LANMAN vermutet haben, im Zusammenhang mit der Vermehrung oder Verminderung des elektrischen Widerstandes. (Il Nuovo Cimento [6] 19. 116—28.) BÖTTGER.*

K. Fajans und K. von Beckerath, *Oberflächenkräfte bei heteropolaren Krystallgittern. Adsorption von Bleisotopen an kolloidalen Silberhalogeniden*. Vf. beschreiben die Vorgänge, die sich an der Berührungsoberfläche von heteropolaren Verb. in wss. Lsgg. abspielen. Diese werden im Anschluß an die neueren Arbeiten über die Natur der Kräfte in den heteropolaren Krystallen und über den Zustand der Ionen in Lsgg., sowie an die Adsorptionsregel von PANETH erörtert. Vf. gibt ein schematisches Bild dieser Vorgänge an dem Beispiel der gesättigten Ag-Lsg. in Berührung mit einer Lsg., die ein Ion gemeinsam hat. Ist z. B. AgJ mit überschüssiger AgNO_3 -Lsg. in Berührung, so werden Ag-Ionen (in Form von AgNO_3) durch die herausragenden Valenzen dem Raumgitterverband des AgJ einverleibt, d. h. dehydratisiert; die Oberfläche ist positiv geladen. — Ist die gesättigte Lsg. von AgJ mit einer überschüssigen Lsg. von KJ in Verbindung, so wird die Oberfläche durch Adsorption von KJ negativ geladen.

Vf. haben diese Fragen experimentell an Silberhalogeniden in Verbindung mit Lsgg. des Bleisotopen Th B geprüft u. in guter Übereinstimmung mit der Theorie gefunden, daß die Adsorption von Th B an positiv geladenen Silberhalogeniden gleich Null ist, dagegen an negativ geladene Silberhalogenide meßbare Mengen von Th B adsorbiert werden. Die Adsorption steigt mit der Aufladung. Vergleichende Verss. mit gewöhnlichem Pb zeigten, daß sich bis zu einer Konz. von $0,25 \cdot 10^{-8}$ Millimol/Liter gewöhnliches Pb genau so verhält wie Th B, d. h. die adsorbierte Menge ist der Konz. in der Lsg. proportional. Bei höheren Konz. nimmt der adsorbierte Bruchteil ab. (Ztschr. f. physik. Ch. 97. 478—502. [Febr. März. München, Chem. Lab. der bayer. Akad. d. Wiss. Physik. Chem. Abt.] E. RONA.

G. Grube und V. Reuß, *Die metallographische Untersuchung des elektrolytisch abgeschiedenen Glanzkupfers*. Nach einem Überblick über die bisherigen Verss. über den Einfluß, den der Zusatz von Kolloiden zum Elektrolyten auf die Beschaffenheit des kathodisch abgeschiedenen Metalls ausübt, beschreiben die Vf. ihre eigenen Verss., deren Gegenstand die metallographische Unters. des elektrolytisch gewonnenen Cu bildet. Das Metall wurde unter Benutzung der von E. MÜLLER u. BAHNTJE (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 317; C. 1906. I. 1634) gewonnenen Versuchsergebnisse durch Elektrolyse einer an Cu $\frac{1}{2}$ -molaren, am H_2SO_4 normalen Lsg. unter Zusatz von 10 ccm einer Gelatinelsg. (1 g in 100 g W.) zu 200 ccm der Cu-Lsg. mit der Stromdichte 0,035 Amp./qdm bei 23—25° an einer Cu-Kathode gewonnen. Es ist außerordentlich spröde, so daß es beim Biegen wie Glas zerspringt, u. zeigt auf der Oberfläche einen spiegelnden Glanz, sowie bei ruhendem Elektrolyten eine schwache Längsstreifung, die um so ausgeprägter wird, je dicker der Nd. wird. Beim Rühren des Elektrolyten werden die Streifen in die Richtung der Flüssigkeitsbewegung gebogen. Der Nd. besteht aus abwechselnden Schichten von Gelatine und Cu, die, wie man auf dem senkrecht zur Oberfläche geschliffenen Metall erkennt, regelmäßig nebeneinander gelagert sind. Diese Regelmäßigkeit ist auch vorhanden, wenn der Nd. oberflächlich Rührfiguren zeigt. Daraus ist zu schließen, daß die B. des Nd. in zwei Stufen erfolgt: zunächst entsteht durch Entladung von Cu^{++} -Ionen u. gleichzeitige Abscheidung von Gelatine, die durch Elektrosmose auf die Kathode gepreßt wird, eine ein kolloidales System darstellende dehnbare Haut, in der das Cu als hochdisperse Phase, die Gelatine als Dispersionsmittel anzunehmen ist. In ihr bilden sich Krystallkeime von Cu, deren Wachstumsgeschwindigkeit durch das zähe Dispersionsmittel sehr gehemmt wird, und die Krystallisationszentren können sich erst zu einem krystallinen Konglomerat zusammenschließen, wenn der Gehalt des kolloiden Systems an Cu sehr groß ist. Alsdann tritt das zweite Stadium der Niederschlagsbildung, der Vorgang der Verfestigung, ein, bei dem sich das krystallisierende Cu von der Gelatine trennt. Nimmt man 0,0056 mm als Dicke der Metallschichten an, wie sie sich aus der mkr. Ausmessung ergibt, so berechnet sich die bis zum Eintritt des zweiten Stadiums der Niederschlagsbildung bei der Stromstärke 1,2 Amp. erforderliche Zeit zu 8,2 Minuten. Durch Potentialmessungen konnte das Ergebnis der Berechnung bestätigt werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 45—52. Febr. 1921. [April 1920.] Stuttgart, Lab. f. phys. Chem. d. Techn. Hochschule.) BÖTTGER.

G. Grube, *Nachtrag zu der Arbeit: Die metallographische Untersuchung des elektrolytisch abgeschiedenen Glanzkupfers*. (Zeitschr. f. Elektrochem. 27. 45; vorst. Ref.) SIEVERTS und WIPPELMANN haben eine metallographische Untersuchung über die Beschaffenheit der bei Ggw. von Kolloiden abgeschiedenen Metalle veröffentlicht (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 91. 1; C. 1915. I. 524), die dem Vf. erst nach Fertigstellung des Satzes seiner Arbeit (l. c.) bekannt geworden ist. Die abweichende Beschaffenheit des von SIEVERTS und WIPPELMANN erhaltenen Kupferniederschlags ist jedenfalls auf die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen, namentlich auf den

geringen Gehalt des Elektrolyten an Gelatine zurückzuführen. Die von diesen Forschern gegebene Deutung ist bei der von ihnen beobachteten Beschaffenheit des Cu unbedenklich, da dessen Schichtung in der Weise lokal beschränkt war, daß beide Schichten ein Netzwerk bildeten, so daß gleichzeitig an verschiedenen Stellen der Kathode gelatinefreies und gelatinehaltiges Cu je nach den Konzentrationsverhältnissen zur Abscheidung gelangen. Sie reicht jedoch nicht aus, wenn größere Flächen eine der Oberfläche parallele Schichtung aufweisen, die auch bei der Rührung des Elektrolyten erhalten bleiben. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 53 bis 54. Febr. 1921. [Nov. 1920]. Stuttgart.)

BÖTTGER.

Paul Braesco, *Untersuchung von Umwandlungspunkten nach einer dilatometrischen Methode.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 103; C. 1920. I. 608.) Vf. untersucht nach der dilatometrischen Methode die allotropischen Umwandlungen des SiO_2 , sowie einige Fälle allotropischer Umwandlungen definierter Verbb. oder fester Lsgg. in den Legierungen. Die Best. invarianter Punkte, zu denen die Umwandlungspunkte gehören, vollzieht sich so, daß man die mit ansteigender oder auch fallender Temp. erfolgende Änderung irgend einer anderen Größe, z. B. der Länge eines Stabes aus irgend einem Material mißt. An einem Umwandlungspunkt ändert sich die betreffende Größe un stetig mit der Temp. Man erhält daher, wenn man sie als Temp. Funktion graphisch aufträgt, bei der betreffenden Temp. eine Diskontinuität der Kurve. Die Messung der Änderung der Längen mit der Temp. führt Vf. nach einer Differenzmethode aus, indem er die zu untersuchende Längenänderung mit derjenigen eines Stabes aus einem Material vergleicht, dessen Ausdehnungskoeffizient genau bekannt ist. Dabei wird die Differenz der Ausdehnungen auf einem photographischen Registrierapp. automatisch verzeichnet. Die Temp. werden aus der Ausdehnung des Vergleichsstabes erschlossen, so daß man den Gebrauch eines Thermometers vermeidet, das bei den hohen in Betracht kommenden Temp. der Legierungen nicht anwendbar ist. Der Stab aus dem zu untersuchenden Material in Form eines Zylinders befindet sich in einem an einer Seite geschlossenen Quarzgefäß, das elektrisch erwärmt wird. Auf dem oberen Ende des Zylinders ruht eine Spitze, die die Verlängerung des Stabes auf einen Stahlstab überträgt; das gleiche geschieht mit dem Zylinder von bekannten Ausdehnungskoeffizienten. Zur Messung gelangt die Differenz der Bewegung der Stabstäbe, die optisch vergrößert wird. Bei SiO_2 wurden besondere Einrichtungen getroffen, um die hier nur herstellbaren größeren Substanzproben untersuchen zu können. Vf. beschreibt das Verf., mit dessen Hilfe er die zunächst erhaltenen Differenzkurven der Ausdehnung bei Kenntnis des Ausdehnungskoeffizienten des Vergleichsmaterials in wahre Ausdehnungen der zu untersuchenden Substanz umrechnet. Die Zylinder aus dem meist pulverförmigen Material wurden durch Zusatz von Na-Silicat als Bindemittel hergestellt. Die zugesetzten 5% des Silicates haben, wie besondere Verss. zeigen, keinen merklichen Einfluß auf den Ausdehnungskoeffizienten. Die Pressung des Materials wurde in einer Messingform vorgenommen. Um die Stäbchen genau zu dimensionieren, wurden sie, soweit sie genügend mechanischen Widerstand besaßen, abgeschmirgelt; soweit das nicht der Fall war, wurden sie zunächst mit Gummilack überzogen und dann geschmirgelt. Es ist darauf zu achten, daß die auf dem Stäbchen ruhende bewegliche Spitze nicht in diese eindringt, was natürlich die Messungen unmöglich macht. Vf. bedeckt deshalb die Stäbchen mit einem Ni-Plättchen. Bevor das reine Na Silicat bei 440° erweicht, nimmt die Ausdehnung zunächst zu, hört dann ganz auf, und die M. fällt zusammen. Diese Erscheinung tritt auch bei anderen Silicaten ein.

SiO_2 ist durch die ungewöhnlich große Zahl seiner allotropen Modifikationen ausgezeichnet. Zu unterscheiden sind *Quarz*, *Chalcedon*, *Tridymit*, *Crystobalit*. Außer den natürlichen Varietäten sind noch im Laboratorium hergestellt worden:

Kieselsäurehydrat, glasiges SiO_2 , amorphes SiO_2 . Es handelte sich hauptsächlich um Aufklärung der Natur des gefällten sogenannten amorphen SiO_2 . Zu diesem Zwecke wurde glasiges SiO_2 mit aus Natriumsilicat durch Säure gefälltem und mit solchem aus SiF_4 mittels H_2O hergestelltem verglichen. Das gefällte SiO_2 verschiedenster Herkunft hat, wenn es unter 1000° entwässert ist, den gleichen Ausdehnungskoeffizienten wie die glasige Modifikation. Vf. schließt daraus auf die Identität beider Modifikationen auch in chemischer Hinsicht. Bei Austreibung des W. oberhalb 1000° aus dem amorphen SiO_2 bildet sich ohne Änderung des äußeren Aussehens eine krystallinische Varietät. Für Quarz erhält Vf. als linearen Ausdehnungskoeffizienten zwischen 100 und 300° $12 \cdot 10^{-6}$, zwischen 200 und 300° $14,7 \cdot 10^{-6}$, zwischen 300 und 500° $21,3 \cdot 10^{-6}$. Der Crystobalit, eine in der Natur nur selten vorkommende Modifikation, wurde vom Vf. im Laboratorium aus amorphem, sei es gefälltem, sei es glasigem SiO_2 oder aus Quarz hergestellt. Hierzu genügt bei allen diesen Substanzen 4–5 stdg. Erwärmen auf 1200 bis 1300° , bei 1500 bis 1600° genügt 1-stdg. Erwärmen. Die D. des so erhaltenen Materials betrug bei gewöhnlicher Temp. 2,35. Bei 220 bis 240° erleidet der Crystobalit eine Umwandlung, die sich im Dilatometer widerspiegelt. Beim Erhitzen von Tridymit wandelt er sich in eine hexagonale Form um. Vf. hat die Umwandlungen bei 110 bis 115° und bei 140 bis 145° dilatometrisch festgestellt. Beiden Umwandlungen entspricht eine Änderung der linearen Dimensionen von der gleichen Größenordnung. Diese Transformationen sind wie die der übrigen krystallinischen Modifikationen des SiO_2 reversibel. Vf. benutzt seine Beobachtungen, um die Stabilitätsverhältnisse der verschiedenen allotropen Modifikationen von SiO_2 und der verschiedenen Formen klarzustellen, in denen diese einzelnen Modifikationen noch auftreten können. Aus amorphem SiO_2 oder pulverisiertem Quarz entsteht oberhalb 1000° , wenn man kein Schmelzmittel zusetzt, stets Crystobalit. Wird pulverisierter Quarz bei Ggw. von Na-Wolframat geschmolzen, so entsteht bei 1300 bis 1400° Tridymit, wie man nach der Behandlung der Schmelze mit HCl und nachher mit NH_3 im Dilatometer feststellt. Der so dargestellte Tridymit gibt bei 1600° ohne Schmelzmittel Crystobalit. Auch Crystobalit geht bei 1300 bis 1400° bei Zusatz von Na-Wolframat in Tridymit über. Amorphes, durch Fällung erhaltenes SiO_2 erleidet keinerlei Umwandlung. α -Quarz geht bei 575° in β -Quarz über; α -Crystobalit bei 230 bis 240° in β -Crystobalit, α -Tridymit bei 110 bis 115° in β -Tridymit, β -Tridymit bei 145° in γ -Tridymit. Alle diese Umwandlungen, bei denen man innerhalb der einzelnen allotropen Modifikationen bleibt, sind reversibel. Die nicht reversiblen Umwandlungen der verschiedenen allotropen Modifikationen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Quarz in Crystobalit (ohne Schmelzmittel bei 1000°), amorphes SiO_2 in Crystobalit (ohne Schmelzmittel bei der gleichen Temp.), Tridymit in Crystobalit (mit oder ohne Schmelzmittel bei 1600°), Quarz in Tridymit (mit Schmelzmittel bei 1300 bis 1400°), Crystobalit in Tridymit (bei den gleichen Temp. mit Schmelzmittel). Crystobalit scheint hiernach die stabile Form von SiO_2 oberhalb 1600° und bis zum F. des SiO_2 zu sein; unterhalb 1600° ist Tridymit die stabile Form; bei tiefen Temp. ist der Quarz stabil. Weiter wurden *Tone* dilatometrisch untersucht. Da die Entwässerung hier bei einer bestimmten Temp. erfolgt, wurde der Einfluß dieser Entwässerung auf die thermische Ausdehnung studiert, um auf diese Weise etwa eine bestimmte Tonart oder ein Gemisch von solchen etwa für Zwecke der Keramik zu identifizieren. Die Ausdehnungskurven der *Tone* ergeben eine Ausdehnung bis zu einer für jede Tonart konstanten, aber von Art zu Art variierenden Temp. Bei dem Ton von Salerno wurde oberhalb 400° eine zunehmende Ausdehnung beobachtet, bei 100 bis 200° wird ein Verschwinden der Ausdehnung beobachtet, das mit dem instabilen Zustand der Hydratation der benutzten Stäbchen zusammenhängt. Es wurden weiter untersucht: *Glaukonit* (wasser-

haltiges Silicat von Fe_2O_3 , K_2O , Al_2O_3), *Glimmer*, *Kaolin*. Bei letzterem findet bis 580° reguläre Ausdehnung statt, dann eine Kontraktion bis 1000° . Die Längenänderung hängt hier von der Probe ab. Zwischen der Temp. des Beginns der Kontraktion bei den einzelnen Tonen und der Temp. der Dehydratation der Silicate besteht keine Beziehung.

Legierungen. Vf. gibt zunächst eine Übersicht über die herrschenden Vorstellungen betreffend die Konst. der Legierungen, sowie über die Methoden zu ihrer Unters. Die dilatometrische Methode zeichnet sich durch relativ geringe Empfindlichkeit gegen den Einfluß von Verunreinigungen aus. *Legierungen* von *Cu* und *Sb*. Nach den bisherigen Unterss. bedarf besonders der Teil des Diagrammes für mehr als 50% noch der Klärung. Vf. hat Legierungen von 4% *Sb* an untersucht. Zur Herst. wurde von elektrolytischem *Cu* und gereinigtem *Sb* ausgegangen. Das letztere wurde zu diesem Zweck in Königswasser gelöst, das Chlorid durch *W.* in Oxychlorid verwandelt, ausgewaschen und getrocknet. Hierauf wurde es mit *Na*-Carbonat und Kohle geschmolzen; das so erhaltene reine *Sb*-Metall enthält nur wenige Prozente Verunreinigungen. Zur Darst. der Legierungen wurden die Metalle unter einem geschmolzenen Gemisch von KCl , NaCl , BaCl_2 zusammengebracht. Zur Kontrolle der Zus. wurden einzelne der Legierungen nachträglich durch elektrolytische *Cu*-Best. analysiert. Vom *Sb* wurden zur Unters. des reinen Metalles zwei Sorten von Probestäbchen hergestellt, die einen mit orientierten, die anderen mit nichtorientierten Krystallen. In der Legierung mit 4% *Sb* ist der Anstieg der Länge mit der Temp. fast genau linear. Bei Legierungen mit 7% *Sb* tritt bei 290 bis 300° eine Kontraktion ein, die mit der Härtung der Legierung zusammenzuhängen scheint. Zwischen 460 und 475° tritt eine Umwandlung ein, die sich bei der Abkühlung nach 440 bis 425° verschiebt. Die übrigen Legierungen bis zu 50% *Sb* geben ähnliche Erscheinungen. Das Gemisch mit 38,6% *Sb* entspricht der Formel Cu_3Sb , eine Verb., deren Existenz nachgewiesen ist. Die Umwandlung tritt bei dieser hier in der dilatometrischen Kurve am stärksten hervor. Die Legierungen zwischen 55 und 70% *Sb* entsprechen dem eutektischen Gemisch. Die Messungen an reinem *Sb* geben keine Anzeichen für die Existenz verschiedener Modifikationen mit Umwandlungspunkten. Doch kann dies an der nicht ausreichenden Empfindlichkeit der Methode liegen. Im Gegensatz zu dem Individuum Cu_3Sb findet Cu_3Sb keinen Ausdruck in den dilatometrischen Kurven. *Cu-Zn-Legierungen.* (Messing.) Hier finden sich hauptsächlich zahlreiche Transformationen in der festen Phase. Besonderes Interesse verdient diejenige bei 460° , die bei den Legierungen zwischen 37 und 60% *Zn* eintritt. An den Messingsorten wurden auch einige Messungen der elektrischen Leitfähigkeit gemacht, die den Einfluß der Härtung auf diese Eigenschaft betreffen. *Cu-Sn-Legierungen.* (Bronzen.) Es wurden speziell Legierungen mit 15 bis 40% *Sn* bis oberhalb 600° dilatometrisch untersucht. Doch wurden keine bestimmten Resultate erhalten, da das Material bei 550 bis 570° erweicht. Bei etwa 500° wird eine Umwandlung beobachtet. *Cu-Al-Legierungen.* Es wurde der Bereich von 9,1 bis 15,32% *Al* dilatometrisch untersucht. Es sind nach dem Befunde zwei Reihen von Umwandlungspunkten zu unterscheiden, eine Reihe, die beim Erwärmen zwischen 530 und 560° , je nach der Zus. der Legierung auftreten, bei der Abkühlung zwischen 540 und 500° , und zwar in den gehärteten, wie den ungehärteten Legierungen. Eine zweite Umwandlung ist auf die gehärteten Modifikationen beschränkt. (Ann. de Physique [9] 14. 5—75. Juli-August 1920) Byk.

C. V. Kent, Die optischen Konstanten von flüssigen Legierungen. Da bei den Metallen im festen Zustande die optischen Konstanten (Brechungsverhältnis ν und Extinktionsindex κ) von der Herstellungsart der Metallflächen und ihren sich zeitlich ändernden Oberflächenschichten in hohem Grade abhängen, hat es der Vf.

unternommen, für einige Metalle (Bi, Pb, Cd, Sn) und einige Legierungen (Bi-Pb, Cd-Pb, Sn-Pb, außerdem für einen nur ungefähr bekannten Prozentgehalt: Bi-Hg) diese optischen Konstanten für den fl. Zustand (bei etwa 400°) zu bestimmen, wobei zur Verhütung der Oxydation über die zu untersuchende Flüssigkeitsoberfläche dauernd H_2 strömte. Für Metalle in fl. Zustand lagen bis jetzt im wesentlichen nur Messungen für Hg, geschmolzenes Na (DRUDE), Legierung Na-K und WOODSches Metall vor. (Physical Review [2] 14. 459—89. 1919; ausführl. Ref. vgl. Physik. Ber. 1. 841—45; Ref. ERFLE.) PFLÜCKE.

H. A. Wilson, *Über die optischen Konstanten der flüssigen Legierungen*. Bemerkungen zu den Ausführungen von KENT (Physical Review [2] 14. 459; vorst. Ref.). (Physical Review [2] 15. 317; ausführl. Ref. vgl. Physik. Ber. 1. 1419. Ref. ERFLE.) PFLÜCKE.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

R. Ambronn, *Physikalische Aufschlußarbeiten als Hilfsmittel für geologische Forschungen*. Oft erlauben physikalische Aufschlußarbeiten die geologischen Verhältnisse zu klären. Dabei werden besonders diejenigen physikalischen Eigenschaften, denen eine gewisse Fernwrkg. eigen ist, und die sich infolgedessen auch aus einiger Entfernung mit geeigneten Meßvorrichtungen bestimmen lassen, zur Kennzeichnung der in unzugänglichen Teilen der Erdrinde vorhandenen Gesteinsablagerungen und tektonischen Verhältnisse ausgewertet. Für derartige Aufschlußarbeiten kommen heute vorzugsweise folgende physikalischen Eigenschaften in Frage: 1. Die Dichte (D.), die einen Einfluß auf die Größe der Schwerkraft an der Erdoberfläche besitzt. — 2. Die Elastizität der Gesteine und Erdschichten, die die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Schall-, Erdbeben- und Explosionswellen beeinflußt. — 3. Die elektrische Leitfähigkeit, von der die Verteilung der Erdströme abhängt. — 4. Die DE., die für die Geschwindigkeit der Ausbreitung elektrischer Wellen innerhalb trockener, nichtleitender Gesteine bestimmend ist. — 5. Die magnetische Permeabilität und der permanente Magnetismus, die die Verteilung der Bestimmungsgrößen der erdmagnetischen Kraft längs der Erdoberfläche beeinflussen. — 6. Die geothermische Tiefenstufe. — 7. Die Verteilung der radioaktiven Strahlungen. Vf. führt aus, nach welchen Richtungen hin der Geologe von den physikalischen Aufschlußarbeiten Unterstützung erwarten kann. (Glückauf 57. 481—88. 21/5. Göttingen) ROSENTHAL.

F. Beyschlag, *Die Erzführung des Kupferschiefers*. Das Kupferschieferflöz u. das Zechsteinkonglomerat sind marine Sedimente ohne primären Kupfer- u. Silbergehalt. Die Erze stammen aus dem permischen Magma, aus dem sie in wss. Lsgg. auf Spalten aufsteigen, und dann durch den Schwefelkies und das Bitumen des Flözes reduziert und als Kupferkies gefällt werden. Von dieser gleichzeitig, als genetische Einheit im Kupferschieferflöz, im Sanderz und in den Rücken entstandenen, primären Erzführung aus Kupferkies sind nur noch unbedeutende Reste, namentlich im Sanderz, vorhanden; alle übrigen Erze sind durch Zementation von oben umgewandelt, die Kupfererze in Reichsulfide. (Ztschr. f. prakt. Geologie 29. 1—9. Jan.) BISTER.

L. Rosenthal, *Einige Bemerkungen über das Goldvorkommen in Transvaal und dessen sonstige Bodenschätze*. Die Hauptgebirgsglieder in Transvaal bestehen aus der afrikanischen Primärformation (Granit und silurische Schiefer); aus der die vorige diskordant überlagernden Kapformation (Tonschiefer, Sandsteine, Quarzkonglomerate und dolomitische Kalksteine); aus der ebenfalls diskordant auf der vorigen lagernden Karrooformation, mit mächtigen Steinkohlenflözen; endlich aus rezenten BB. Zur Primärformation gehören die bis 40 m mächtigen goldhaltigen Lagergänge aus Quarz, aus dem man im Durchschnitt 46 g Gold pro Tonne Ge-

stein gewinnt. Auch die aus zersetzten Diabasen und Dioriten entstandenen Latiteer enthalten Gold. Der Goldgehalt der oben erwähnten Quarzkonglomerate, die das Gold als Freigold und in Verb. mit Pyrit enthalten (Gruben von Witwatersand), beträgt 23 g pro t. Auch manche Lager groben Sandsteins führen Gold. Von großer Bedeutung ist das erwähnte V. von Steinkohlen, die 3–6 m mächtige Flöze bilden, und deren Asche ebenfalls goldhaltig ist (7 g pro t). Die Gewinnung des Goldes aus den Alluvionen ist nur in ganz besonderen Fällen lohnend. Mittels des Chlorations- und des Cyanidverf. gewinnt man 97% bisweilen sogar 99% des in den Quarzen enthaltenen Goldes. Auch das SIEMENS & HALSKESche Verf. der elektrolytischen Ausscheidung des Goldes wird mit Erfolg angewandt. (Elektrochem. Ztschr. 27. 91–93. April.)

BÖTTGER.

W. B. Hicks, *Kalihilfsquellen von Nebraska*. Nach den bis zum Jahre 1918 vorliegenden Forschungsergebnissen sind über Nebraska mehr als 100 ausbeutungswürdige Seen mit einem Gesamtoberflächeninhalt von etwa 6097 Acres verbreitet. Ein großer Teil der überhaupt vorhandenen Seen ist jedoch noch nicht auf seine Abbauwürdigkeit untersucht worden, und viele derselben, welche an ihrer Oberfläche nahezu Süßwasser enthalten, bergen am Grunde und im Untergrunde konz. Soolen und sehr salzhaltige Sande. Ungefähr $\frac{1}{3}$ der abbaufähigen Seen enthält Salzsoolen mit 5–10% festen Bestandteilen und weniger als $\frac{1}{4}$ derselben besteht aus nur 1–5%ig. Soolen. Hierzu kommt noch eine Anzahl produktiver Seen in Sheridan und Garden Counties, welche eine Fläche von ungefähr 2000 Acres bedecken und wahrscheinlich 250 000 Tons Salze mit 50 000 Tons Kali enthalten. Es dürften aus den erforschten Seen 941 215 Tonnen Salze mit 215 110 Tonnen Kali zur Verfügung stehen. Eine große Anzahl analytischer Unterss. zeigen die Zus. der Soolen und Süßwässer in denen Carbonate und Bicarbonate der Alkalien die Hauptmasse der Abdampfrückstände bilden. (Amer. Fertilizer 54. 43–49. 23/4. U. S. Geological Survey.)

BERJU.

D. Organische Chemie.

Jean Timmermans, *Die Erstarrungstemperatur organischer Substanzen. IV. Neue experimentelle Bestimmungen.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 28. 392.) Vf. ermittelte folgende Erstarrungstemp.:

	Kp.	E.
Propan	—	— 187,8
n-Heptan	98,4	— 90,0
Diisopropyl	58,06	— 134,9 (135,8)
2-Methylpentan	60,20	glasig
3-Methylpentan	63,2	— "
3-Methylhexan	90,5	— 119,4
3-Methylheptan	118,0	glasig
3,4-Dimethylhexan	116,5	— "
2,6-Dimethyloctan	158,5	— "
a. Methylpropyläthylen	67,9	— 144,5
b. Methyl-n-amyläthylen	124,25	— 106,8
Propylbenzol	159,55	— 101,55
tert. Butylbenzol	169,3	— 60,9
o-Xylol	144,0	— 27,95
m-Xylol	139,00	— 49,3
Mesitylen	164,6	— 52,7
Pseudocumol	170,2	— 61,0
p-Cymol	177,1	— 73,25
Methylcyclohexan	100,3	— 126,4
Cyclopentan	49,5	— 94,8 (93,1)

	Kp.	E.
Methylcyclopentan	72	— 141,0
Cyclohexen	83,25	— 103,7
Methylcyclohexen	103—106	glasig
Methylchlorid	—	— 97,6
n-Butylchlorid	78,6	— 123,1
n-Butylbromid	101,2	— 112,4
n-Butyljodid	52 (64 mm)	— 103,5
n-Octyljodid	226,0	— 45,7
Isopropylbromid	59,45	— 88,6 (89,1)
Isopropyljodid	89,50	— 93,05 (90,75)
Isobutylbromid	91,1	— 118,05
tert. Butylchlorid	51,0	— 28,50
tert. Butyljodid	40 (120 mm)	— 33,65
sek. Butyljodid	33 (39 mm)	— 104,0 (104,15)
Isoamylchlorid	99,15	glasig
sek. Amylchlorid	96,6	— 72,7
tert. Amylchlorid	85,65	— 52,55
Methylendibromid	96,50	— 20,55
CHClBr · CHBr ₂	—	— 4,5
CHBr ₂ · CCl ₂	—	+ 5,95
CHClBr · CClBr ₂	—	— 34,3
Trimethylenbromid	166,95	— 55,25
Propylenbromid	139,9	— 14,7
Trichlorhydrin	166,85	— 65,45
1,2-Butylenbromid	—	— 70,1 (70,3)
Isobutylenbromid, (CH ₂) ₂ CBBr · CH ₂ Br	149,0	+ 4,40
α-(CClBr) ₂	—	— 119,4
γ-Brompropylen (Allylbromid)	70,0	— 124,75
β-Brompropylen	—	— 116,6
trans-α-Brompropylen	—	— 97,15 (99,25)
Allyljodid	43 (90 mm)	— 45,0
Chlorbenzol	132,00	— 26,25
m-Dichlorbenzol	—	— 110,8
m-Fluortoluol	—	— 28,1
o-Bromtoluol	181,75	— 89,8
n-Butylalkohol	117,1	— 38,6
sek. Octylalkohol	179,0	glasig
Acetal	40 (104 mm)	— 30,2
Phenetol	170,35	— 55,3
Resorcindimethyläther	—	— 55,6 (56,9)
Benzaldehyd	97,6 (60 mm)	— 77,75
Methylpropylketon	102,0	— 56,9
Methyl-n-butylketon	127,2	— 32,55
Dipropylketon	144,1	— 23,2
Acetylaceton	137,0	— 73,0 (73,1)
Acetanhydrid	139,40	— 76,8
n-Butylacetat	126,5	— 51,5
Benzylacetat	110 (26 mm)	— 22,4
n-Butylbenzoat	250,3	glasig
α,α'-Dichlorhydrin	86 (32 mm)	— 83,25
Äthylamin	—	— 101,2
Isopropylamin	33,0	— 94,4
Isohexylamin	123,9	— 50,0
Diäthylamin	56,3	— 39,6
Dipropylamin	110,7	— 70,0
Diisobutylamin (?)	138,8	— 93,5
Tripropylamin	156,0	— 21,8
Triisobutylamin	191,5	

	Kp.	E.
Dibenzylamin	215 (39 mm)	— 25,6 (26,6)
Dimethylanilin	—	+ 1,45
Diäthylanilin, dimorph	129 (60 mm)	— 21,3 (34,4)
o-Toluidin, dimorph	121 (80 mm)	— 16,25 (24,4)
o-Dimethyltoluidin	93 (39 mm)	— 60,0 (61,3)
Methyldiphenylamin	293,4	— 7,55
Pyridin	117,5	— 56,2
α -Picolin	128	— 69,9
Propionitril	97,25	— 91,85
Isocapronitril	155	— 51,5
Nitromethan	—	— 29,2
Allylthiocyanat	151,9	— 100
Dimethylsulfat	188,80	— 31,75
Ammoniak	—	— 78,2

Die eingeklammerten Zahlen sind meist mit einem anderen Thermometer bestimmt. (Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 62—72. März. [5/3.]) RICHTER.

Jean Nivière, *Über ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung*. Ein sehr einfaches Verf. besteht darin, daß man die zu reduzierende Substanz in einem geeigneten wasserhaltigen Lösungsmittel in Ggw. von Pt- oder Pd-Chlorid in einer Druckflasche mit Calciumhydrid schüttelt. Die Red. von Benzaldehyd zu Benzylalkohol, von Nitrobenzol zu Anilin und von Benzylidenaceton zu Phenylbutanon wird beschrieben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 217—19. 20/4. [24/1.]) Rf.

Hans Stobbe und Paul Schmitt, *Zur Photochemie von Alkyljodiden und Jodlösungen*. Die Zers. der Alkyljodide unter Freiwerden von Jod ist eine Oxydationsreaktion. Sie tritt in unverdünnten Jodiden, sowie in ihren Bzl- und CCl_4 -Lsgg. nur bei Einw. von ultravioletten Strahlen ein. In alkoh. Lsgg. findet auch im Dunkeln eine langsame Zers. statt, die durch Licht sehr stark beschleunigt wird. Eine photochemische Nachwirkung findet nicht statt. Äthyl-, Methyl- und Propyljodid verhalten sich untereinander nahezu gleich; dagegen ist das sekundäre Isopropyljodid viel unbeständiger als die primären Jodide. Jodbenzol reagiert ähnlich wie die primären Jodide. Äthylbromid wird durch kurzwelliges Licht unter Freiwerden von Brom zersetzt.

Die Lsgg. des Jods in A. gehen im Laufe der Zeit, besonders schnell unter der Einw. oder Lichtes oder des Platinschwammes, in Perjodidlsgg. (Wasserstofftrijodid oder andere Additionsverb.) über. Das Spektrum der wahren Jodlsgg. besteht im wesentlichen aus einem Absorptionsband im sichtbaren Spektrum, dessen Lage von der Natur des Lösungsmittels abhängig ist. Je mehr die Absorption nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums verschoben ist, desto größer ist die Lösungswärme des Jods in dem Lösungsmittel (WAENTIG, Ztschr. f. physik. Ch. 68. 539; C. 1910. I. 725.) Mit dem vielfachen Volumen Bzl. oder Chlf. verd., geben diese Lsgg. sofort rote Fl. Das Spektrum der Perjodidlsgg. zeigt zwei Absorptionsbänder im Ultraviolett bei den Schwingungszahlen 2800 und 3450. Sie geben, mit Bzl. oder Chlf. verd., zunächst gelbe Fl. Während des Überganges des Jods in das Perjodid entstehen Lösungsgemische, deren Spektra drei Absorptionsbänder haben. Je nach der Stärke der Einw. des Katalysators werden entweder das langwelligste (Jodband), oder die beiden kurzwelligen (Trijodidbänder) tiefer sein. Zu dieser Gruppe gehört eine Anzahl der früher von anderen Forschern veröffentlichten Jodspektren. So deutet das von CRYMBLE, STEWART und WRIGHT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1185; C. 1910. I. 1868) angegebene Spektrum auf einen Gehalt von etwa 5%, die von STEWART und WRIGHT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2822; C. 1911. II. 1629) veröffentlichten auf einem Gehalt von 10—20% Jod als

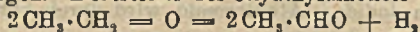
Trijodid, die von WAENTIG (l. c.) angegebenen Spektren für Jod in CH_3OH und in A. entsprechen sogar einem Gehalt von nahezu 100% Jod als Trijodid. Dimethylpropyljodid zeigt das gleiche Spektrum wie die Perjodide. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 20. 57—92. Nov. 1920.) BÖTTGER.

A. Dubosc, *Die Hemiterpene*. Vff. erörtert zusammenfassend die B., Eigenschaften u. die verschiedenen Isomeren u. einige Abkömmlinge der einzelnen Klassen der *Hemiterpene*, C_8H_8 , die eingeteilt werden in wahre Acetylen-KW-stoffe, in substituierte Acetylen-KW-stoffe und in sich vom Allen und vom Diäthylen ableitende KW-stoffe. Im vorliegenden Teile werden näher besprochen das *Valerylen*, *Orthopropylacetylen*, *Pseudopropylacetylen*, *Piperylen* u. das *Isopropylacetylen*. (Rev. des produits chim. 24. 273—76. 15/5.) RÜHLE.

Erich Müller und Antonio Rius y Miró, *Elektrolytische Oxydation von Methyl- und Äthylalkohol in alkalischer Lösung. Elektrolytische Methanbildung*. Wie früher (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 362; C. 1914. II. 460) gefunden wurde, entsteht bei der anodischen Oxydation des CH_3OH in alkal. Lsg. an Pt-Anoden H_2 . Vff. untersuchten, welches die günstigsten Bedingungen für diesen Vorgang sind. Anoden- und Kathodenraum waren getrennt, so daß die an den beiden Elektroden entwickelten Gase für sich aufgefangen werden konnten. Steigerung der Alkalität des Anolyten bis auf 4-n. erhöht die Stromausbeute an H_2 , weitere Steigerung hat kaum einen Einfluß. Erhöhung der Temp. vermindert die Ausbeute an H_2 , so daß bei Anwendung gleicher Raumteile 4-n. NaOH und CH_3OH als Anolyt bei 50° keine Entw. von H_2 mehr stattfindet. Änderung der Stromdichte ist ohne Einfluß. Die Entw. von H_2 beträgt bestenfalls etwas mehr als 11% der Stromausbeute.

Bei der anodischen Oxydation des A. in alkal. Lsg. entstehen anodisch CH_4 u. H_2 , ihre Menge beträgt nur 3% der Stromarbeit, und ihr gegenseitiges Mengenverhältnis ist nicht konstant.

In beiden Fällen wird angenommen, daß die Rk., welche zur B. der Gase (H_2 und CH_4) führt, sich an dem Alkohol und nicht an dem entstehenden Oxydationsprodukt (Aldehyd oder Säure) vollzieht. Primär entstehen vielmehr Oxyalkohole, $\text{O} = \text{CH}_2$ u. $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{O}$, die dann unter Entw. von H_2 oder von H_2 u. CH_4 in Aldehyde übergehen. Der Zerfall des Oxyäthylalkohols erfolgt entweder nach:



Für das Vorhandensein von C_2H_6 sind Anzeichen vorhanden, seine Menge ist aber gering. Da auch der Form- und Acetaldehyd bei der Oxydation H_2 u. Säure, ferner die Acetate CO_2 und C_2H_6 geben, stellen Vff. ein Schema auf, nach dem die Oxydation der Alkohole bis zum CO_2 verläuft. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 54—57. Febr. 1921. [Juni 1920] Dresden.) BÖTTGER.

Percy Cyril Lesley Thorne, *Die Löslichkeit des Äthyläthers in Natriumchlorid-Lösungen*. Die Löslichkeit des Äthyläthers in NaCl-Lösungen wurde aus dem Gewichtsverlust bestimmt, den mit Ä. gesättigte wass. NaCl-Lsgg. beim Durchleiten trockener Luft unter Vermeidung eines Verlustes an W. erleiden. In der folgenden Tafel interpolierter Werte ist $c = g \text{ NaCl}$ und $s = g \text{ Ä. in } 100 g \text{ Lsg.}$

c	0	1	2	4	5	6	8	10	15	20	25
s^{15}	8,43	8,06	7,09	5,49	4,84	4,26	3,30	2,55	1,35	0,71	0,37
s^{25}	6,05	5,98	5,23	4,13	3,65	3,22	2,52	1,97	1,11	0,57	0,31

Diese Werte lassen sich nach der Gleichung:

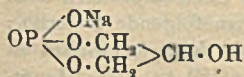
$$\log (s_0/s)/c = k (k^{15} = 0,0555; k^{25} = 0,0536)$$

berechnen, die auch für andere, ähnliche Systeme Gültigkeit hat. Führt man die Abnahme von s mit wachsendem c auf eine *Hydratation des NaCl* zurück, so findet man für größere NaCl-Konz. höhere Werte als W. BILTZ (Ztschr. f. physik. Ch. 43. 41; C. 1903. I. 908), was vielleicht durch eine gleichzeitige Hydratation des

Ä. zu erklären ist. (Journ. Chem. Soc. London 119. 262—68. März. [13/1.] Aldgate, E. C. The Sir JOHN CASS Techn. Inst.) FRANZ.

Roger F. Brunel, J. L. Crenshaw und Elise Tobin, *Die Reinigung und einige physikalische Eigenschaften gewisser aliphatischer Alkohole*. Eine Reihe aliphatischer AA. wurde einer sehr sorgfältigen Dest. unterworfen, wobei konstant sd. Fraktionen innerhalb 0,01° übergingen. Als wichtigstes Kriterium der Reinheit diente der Anteil einer konstant sd. Fraktion, der bei einer zweiten Dest. wieder konstant übergang, der meistens 70—80% betrug. Bei der Verwendung von Metallen oder Metalloxyden als Trockenmittel hängt die Wrkg. von den Gleichgewichtskonstanten zwischen A. und W. und von den Löslichkeiten des Hydroxyds und Alkoholats ab; kleine Löslichkeit des Hydroxyds und merkwürdige Löslichkeit des Alkoholats sind günstig. Als bestes Trockenmittel erwies sich Aluminiumamalgam, doch wurde dieselbe Wrkg. auch mit CaO oder BaO, allerdings langsamer, erzielt. Folgende Konstanten wurden erhalten: *Äthylalkohol*, $K_{p_{760}} 78,32^\circ$ ($d K_p/d P = 0,035$), $D_{4^{25}} 0,78505$, $n_D^{25} = 1,3595$. — *Propylalkohol*, $K_{p_{760}} 97,19^\circ$ ($d K_p/d P = 0,036$), $D_{4^{25}} 0,7998$, $n_D^{25} = 1,3833$. — *Isopropylalkohol*, $K_{p_{760}} 82,26^\circ$ ($d K_p/d P = 0,033$), $D_{4^{25}} 0,7808$, $n_D^{25} = 1,3749$. — *n. Butylalkohol*, $K_{p_{760}} 117,71^\circ$ ($d K_p/d P = 0,036$), $D_{4^{25}} 0,8057$, $n_D^{25} = 1,3974$. — *Isobutylalkohol*, $K_{p_{760}} 107,89^\circ$ ($d K_p/d P = 0,036$), $D_{4^{25}} 0,79801$, $n_D^{25} = 1,3939$. — *sek. Butylalkohol*, $K_{p_{760}} 99,53^\circ$ ($d K_p/d P = 0,036$), $D_{4^{25}} 0,80271$, $n_D^{25} = 1,39495$. — *Methylisobutylcarbinol*, $K_{p_{760}} 131,82^\circ$ ($d K_p/d P = 0,040$), $D_{4^{25}} 0,8025$, $n_D^{25} = 1,40895$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 561—77. März 1921. [28/7. 1920] BRYN MAWR College.) FRANZ.

Octave Bailly, *Über die Einwirkung von Epichlorhydrin auf Dinatriumphosphat in wässriger Lösung und über die Beständigkeit eines Monoglyceromonophosphorsäurediesters*. Durch titrimetrische Kontrolle des Chlor- und Phosphorsäuregehaltes wurde gefunden, daß bei längerer Einw. (bis zu 3 Wochen) von 0,4-n. Na_2HPO_4 -Lsg. auf die äquimolekulare Menge Epichlorhydrin bei 18° zunächst das Dinatriumsalz des *Glycerinphosphorsäurechlorhydrins*, $HO \cdot C_3H_5Cl \cdot O \cdot PO(ONa)_2$, entsteht, welches unter Abspaltung von NaCl allmählich in das Na-Salz des *Monoglycerinmonophosphorsäurediesters* übergeht. Der letztere ist auffallender Weise sehr beständig, seine B. wird durch Kochen der Lsg. sehr beschleunigt. Da bei der Einw. von Glycid auf Na_2HPO_4 ausschließlich α -Glycerinphosphorsäure entsteht (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 679; C. 1916. I. 408), kommt obiger Verb. wahrscheinlich nebenstehende Formel zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 689—91. 14/3. [7/3.*].) RICHTER.



William Jackson Pope und James Leonard Brieley Smith, *Die Reaktion von Schwefelmonosulfid mit substituierten Äthylenen*. (Vgl GIBSON u. POPE, Journ. Chem. Soc. London 117. 271; C. 1920. III. 127.) $\beta\beta'$ -Dichloräthylsulfid, $(CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2)_2S = C_4H_6Cl_2S$. Aus C_2H_4 u. S_2Cl_2 (nicht mehr als 10 g) unter genauer Kontrolle der Temp. (unter 100°). Farbloses Öl, $K_{p_{11}} 105—106^\circ$. Durch Oxydation mit 60%ig. HNO_3 geht es in die Sulfosäure über. *Ba-Salz*, $(CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot SO_3)_2Ba \cdot 2H_2O$. Farblose Schuppen. — $\beta\beta'$ -Dichloräthyl-*sek. butylsulfid*, $(CH_2 \cdot CHCl \cdot CH \cdot CH_2)_2S = C_8H_{16}Cl_2S$. Butylen wird bei 60° fast zehnmal so schnell absorbiert als C_2H_4 . Bei 100° ist die Absorptiongeschwindigkeit vier- bis fünfmal so groß als bei 30°; bei 100° konnten Vff. nicht mehr als 10 g zur Rk. verwenden. Schwach gelbes Öl, $K_{p_{11}} 121—122^\circ$, von schwachem Geruch, der etwas an $\beta\beta'$ -Dichloräthylsulfid erinnert. Es greift die Haut fast nicht an. — $\beta\beta'$ -Dichloräthyl-*sek. butylsulfon*, $(CH_2 \cdot CHCl \cdot CH \cdot CH_2)_2SO_3 = C_8H_{16}O_2Cl_2S$. Durch Erhitzen des Sulfids mit HNO_3 auf 100°. Farblose, viscoses Öl. — *Ba- β -chlorbutansulfonat*, $[CH_2 \cdot CHCl \cdot CH(CH_2)SO_3]_2Ba \cdot 2H_2O$. Das Sulfid wird mit 60%ig.



loses Öl, Kp.₇₆₀ 145—150°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 396—400. April [16/2.] Cambridge, Univ.)

HNO₃ erhitzt. Farblose Schuppen. — *Tetra-methyldiäthylendisulfid* (Formel nebenst.).

Aus Disulfid und alkoh. Na₂S-Lsg. Farblos. SONN.

Alphonse Mailhe, *Darstellung der Amine von sekundären Alkoholen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1265. 172. 280; C. 1920. III. 182. 1921. I. 663.) Es wurde eine Reihe weiterer Ketazine hydriert. — *Bismethylisopropylketazin*, (CH₃)₂CH·C(CH₃):N·N:(CH₃)C·CH(CH₃)₂. Aus Methylisopropylketon, Hydrazinsulfat und NaOH in überschüssigem sd. A. Kp. 165°. Bei der Hydrierung über Ni bei 180—200° entsteht in geringer Menge *3-Amino-2-methylbutan*, (CH₃)₂CH·CH(NH₂)·CH₃, Kp. 76—78°; *Phenylharnstoff*, Nadeln, F. 144°. Als Hauptprod. entsteht *Bis(1-methoisobutyl)-amin*, [(CH₃)₂CH·CH(CH₃)₂]₂NH, Fl. von krautartigem Geruch, Kp. 178—180°. — *Bismethylpropylketazin*, CH₃·CH₂·CH₂·C(CH₃):N·N:(CH₃)C·CH₂·CH₂·CH₃, Kp. 198—200°. Über Ni bei 200° entstehen *2-Aminopentan*, CH₂·CH(NH₂)·CH₂·CH₂·CH₃, Kp. 86—88°, F. des *Phenylharnstoffs* 115°, und *Bis(1-methobutyl)-amin*, [CH₃·CH₂·CH₂·CH(CH₃)₂]₂NH, Kp. 185—188°. — *Bismethylisobutylketazin*, (CH₃)₂CH·CH₂·C(CH₃):N·N:(CH₃)C·CH₂·CH(CH₃)₂, Kp. 176°. Liefert über Ni bei 180—200° 3 Tle. *1-Methylisoamylamin*, (CH₃)₂CH·CH₂·CH(CH₃)·NH₂, vom Kp. 108—110°, F. des *Phenylharnstoffs* 108°, und 5 Tle. *Bis(1-methoisoamyl)-amin*, [(CH₃)₂CH·CH₂·CH(CH₃)₂]₂NH, Kp. 208—210°. — *Bismethylisoamylketazin*, (CH₃)₂CH·CH₂·CH₂·C(CH₃):N·N:(CH₃)C·CH₂·CH₂·CH(CH₃)₂, Kp.₄₅ 155—160°. Über Ni bei 190—200° entstehen *5-Amino-2-methylhexan*, (CH₃)₂CH·CH₂·CH₂·CH(NH₂)·CH₂·CH₃, Kp. 137°, F. des *Phenylharnstoffs* 103°, und *Bis(1-methoheptyl)-amin*, [(CH₃)₂CH·CH₂·CH₂·CH(CH₃)₂]₂NH, Kp. 240°. — *Bisisobutylisopropylketazin*, (CH₃)₂CH·CH₂·C[CH(CH₃)₂]:N·N:[(CH₃)₂CH]C·CH₂·CH(CH₃)₂, Kp. 190—195°. Liefert über Ni bei 180—190° 5 Tle. *1-Isopropylisoamylamin*, (CH₃)₂CH·CH₂·CH(NH₂)·CH(CH₃)₂, vom Kp. 145—148° und 1 Tl. *Bis(1-isopropylisoamyl)-amin*, [(CH₃)₂CH·CH₂·CH(CH₃)₂]₂NH, Fl. von krautartigem Geruch, Kp. 245°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 692—94. 14/3. [7/3.*] Bull. soc. Chim. de France [4] 29. 219—23. 20/4. [4/3.]

RICHTER.

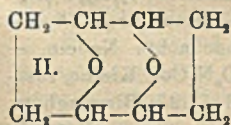
Stanley Joseph Green und Thomas Slater Price, *Die Chlorvinylchlorarsine*. Beim Einleiten von C₂H₂ in AsCl₃ bei Ggw. von AlCl₃ entstehen folgende 3 Verb.: *β-Chlorvinyl-dichlorarsin* = CHCl:CH·AsCl₂, *ββ'-Dichlordivinylchlorarsin* = (CHCl:CH)₂AsCl und *ββ'β''-Trichlortrivinylarsin* = (CHCl:CH)₃As. Das Hauptprod. ist die Trichlorverb.; sie kann aber leicht vollständig in ein Gemisch der primären und sekundären Base verwandelt werden durch Erhitzen mit AsCl₃ auf 200—250°.

Experimentelles. 440 g mit W. gekühltes AsCl₃ nahmen bei Ggw. von 300 g AlCl₃ im Laufe von 6 Stdn. 100 g durch konz. H₂SO₄ geleitetes C₂H₂ auf, ohne daß die Absorption viel schwächer wurde. Die stark dunkle, viscosa Fl. geht man in eiskalte HCl, und das abgeschiedene Öl (AsCl₃ und Chlorvinylverb.) wurde im Strom von wss. HCl von konstantem Kp überdestilliert. — *β-Chlorvinyl-dichlorarsin*, C₂H₃Cl₃As. Farbloses oder schwach gelbes Öl, Kp.₇₆₀ 93°; Kp.₇₆₀ 96°. Im unreinen Zustand färbt es sich bald dunkel. Unl. in W. und verd. Säuren, l. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Mit verd. Alkali reagiert es sehr heftig unter Entw. von C₂H₂. — Es addiert Br in CCl₄-Lsg.; die feinen Blättchen der *Bromverb.* schm. bei 122°. — *Dichlordivinylchlorarsin*, C₄H₄Cl₃As. Farbloses oder schwach gelbes Öl, Kp.₇₆₀ 130—133°. In reinem Zustand bleibt es längere Zeit farblos. Es greift die Haut weniger stark an als die primäre Verb., die Atmungsorgane dagegen stärker. Unl. in W. und verd. Säuren, mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln in allen Verhältnissen mischbar. Halogen wird rasch

absorbiert. Nach gelindem Erwärmen mit dem gleichen Volumen konz. HNO_3 scheiden sich beim Abkühlen farblose Krystalle ab, F. 97° . — $\beta\beta'\beta''$ -Trichlortrivinyllarsin, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{As}$. Farblose Fl., Kp_{28} 151 – 155° . — Erstarzt in Eiswasser zu einer eisartigen M., F. 3 – 4° . Der Geruch ist stechend u. unangenehm; die Einw. auf Haut und Atmungsorgane gering. Unl. in W., verd. Säuren und absol. A.; l. in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Halogen wird leicht absorbiert unter B. von bestimmten Prodd. (Journ. Chem. Soc. London **119**. 448–53. April 1921. [19/8. 1920.] Stratford, London, E., Royal Naval Experimental Station.) SONN.

John A. Wilkinson und I. A. Gibson, *Destillation wässriger Formaldehydlösungen*. (Vgl. AUERBACH, Arb. Kais. Gesundh.-Amt **22**. 584; C. 1905. II. 1081.) Wss. Formaldehydlsgg. kleiner Konz. (unter 8%) geben stets Destillate mit größerem Gehalt als dem ursprünglichen; bei höheren Konz. ist das Destillat schwächer. Bei niedrigen Konz. ist der Rückstand immer schwächer als das letzte Destillat, bei hohen Konz. ist der Rückstand immer stärker. Der Grund für diese Erscheinung liegt darin, daß bei hoher Konz. der größte Teil des Formaldehyds in polymerer Form liegt, so daß sein Dampfdruck klein ist im Vergleich zu dem, den monomerer Formaldehyd bei gleicher Konz. haben würde. Die Best. des Formaldehyds wurde nach HAYWOOD, SMITH (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1183; C. 1905. II. 1388) ausgeführt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 695–700. April 1921. [9/8. 1920.] Ames, Iowa State College.) FRANZ.

Arno Müller, *Die Kondensation zwischen Formaldehyd und Aceton*. Formaldehyd und Aceton kondensieren sich bei Ggw. von wenig Alkali zu dem von den Elberfelder Farbenfabriken hergestellten Ketobutanol I, $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{OH})$, dagegen bei Ggw. von viel Alkali zu einem zuerst von ALPHONSE WERNER (Proceedings Chem. Soc. **20**. 196; C. 1905. I. 221; vgl. auch D. R. P. 223 207 u. 227 177; C. 1910. II. 347. 1421) beobachteten amorphen Körper von bisher unbekannter Konst. Auf Grund seiner Verss. hält Vf. die Formel II für diesen wahrscheinlich, entstanden aus I unter Abspaltung von 2 Mol. W. Er ist bimolekular, gibt keine Rk. mit Ketonreagenzien und wird von Permanganat zu einem Gemisch von Fettsäuren und Kohlendioxyd abgebaut. Er



kann keine olefinische Bindung enthalten, da er sich bromieren u. nitrieren läßt. — *Polymeres Methylenaceton*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$, beim Eingießen einer Mischung von 75 g Formaldehyd (40%) und 60 g Aceton in eine Lsg. von 50 ccm NaOH (30%) und 200 ccm 96% ig. A. unter Kühlung. Nach 36 Std. fällt beim Eingießen in 2 l W. eine rotbraune Substanz aus, die abgenutscht, mit W. gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Ausbeute 50–55 g. Hexenonartiger Geruch verschwindet beim Waschen mit Ä. Reinigung durch wiederholtes Umfällen aus einem Gemisch von CH_3OH u. A. Zuletzt Kochen mit Tierkohle in A. Schwach gelborange, geschmack- und geruchlos, riecht beim Kochen mit W. hexenonartig, l. in A., Aceton, Bzl., Eg., wl. in Ä., kaum in W., Lg. und verd. Lauge. Bei der Oxydation von 7 g in Lsg. von 40 g OH in 300 ccm W. mit 32 g KMnO_4 in der Siedehitze und 1stdg. Erhitzen im Wasserbade, Zers. überschüssigen KMnO_4 mit A., Filtrieren u. Ansäuern, entweichen erhebliche Mengen CO_2 , geringe Mengen eines grünen Nd. fallen aus. Beim Ausäthern geringe Menge braunen, krystallinischen Rückstands mit stechend riechenden Säuren (Essig- oder Propionsäure usw.) durchfeuchtet. — *Bromderivat*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_2$, durch Bromierung der polymeren Substanz in Eg. Schokoladenbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, unl. in Eg., W., KOH, kaum in organischen Lösungsmitteln, gibt bei 10stdg. Erhitzen mit Chinolin auf 125 – 130° schwarzen, kohligh aussehenden Körper; bei wiederholtem Erhitzen wird Halogen bis auf 10% herausgenommen. — *Nitroderivat*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{NO}_2)_2$. Hellorangebraunes, geruchloses Pulver, ll. in W., verd. A. und verd. Essigsäure, wl. in Eg., teilweise l. in Lauge

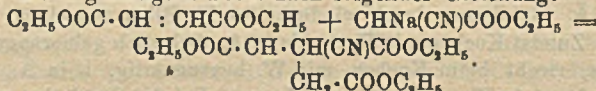
mit dunkelbrauner Farbe; verkoht im Reagensrohr unter B. weißer Dämpfe von aromatischem Geruch; absorbiert Brom in Eg. sehr langsam, reduziert Permanganat sofort. Die Lsg. in W. schmeckt bitter und reagiert gegen Lackmus schwach sauer. F. 65–68°, Zers. bei 82–85°, gibt in A. mit Natriumäthylat voluminöses Natriumsalz, mit FeCl₃ in A. und Zugabe von W. voluminöses Eisensalz, fast unl. A. u. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1142–48. 11/6. [1/4.] Leipzig.) BENARY.

James Cooper Duff, *Komplexe Metallamine*. Teil V. *cis-Succinatodiäthylendiaminkobaltsalze und andere Kobaltamminsalze mit einem siebengliedrigen Ring im Komplex*. (Teil IV.: PRICE und DUFF, Journ. Chem. Soc. London 117. 1071; C. 1921. I. 73.) Nur wenn die Carboxylgruppen in cis-Stellung stehen, entstehen

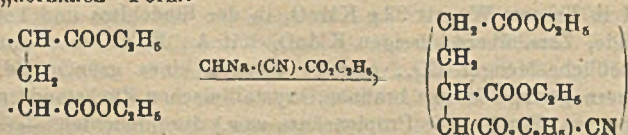
Komplexsalze mit siebengliedrigem Ring, z. B. $\left[\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \end{array} \right]_2 \text{Co en}_2 \text{X}$. — cis-

Succinatodiäthylendiaminsalze. *Bromid*, C₈H₂₀O₄N₄BrCo, 2H₂O. Aus Bernsteinsäureanhydrid und Carbonatodiäthylendiaminkobaltbromid. Kleine bräunlichrote Tafeln. — *Nitrat*, C₈H₂₀O₄N₅Co, 2H₂O. Aus Bromid u. AgNO₃. Mkr., bräunlichrote Tafeln. — *Saures bernsteinsaures Salz*, C₁₂H₂₈O₈N₄Co, 4H₂O. Aus Carbonatobase (Bromid + Ag₂O) und Bernsteinsäure. Bräunlichrote, lange Tafeln. — *cis-Maleinsäurediaminkobaltsalze*. *Bromid*, C₈H₁₆O₄N₄BrCo, 2H₂O. Aus Carbonatobromid und Maleinsäure. Kleine, bräunlichrote Krystalle. — *Nitrat*, C₈H₁₆O₄N₅Co, H₂O. Kleine, bräunlichrote Krystalle. — *Saures maleinsaures Salz*, C₁₂H₂₀O₈N₄Co. Kleine, rötliche, abgeflachte Nadeln. — *cis-Mesoweinsäurediäthylendiaminkobaltsalze*. *Bromid*, C₈H₂₀O₄N₄BrCo, 2H₂O. Kleine, bräunlichrote Krystalle. — *Saures mesoweinsaures Salz*, C₁₂H₂₈O₈N₄Co, H₂O. Kleine, rötliche Krystalle. — *cis-Dibrombernsteinsäurediäthylendiaminkobaltsalze*. *Bromid*, C₈H₁₆O₄N₄BrCo, 2H₂O. Kleine, purpurrote Krystalle. — *Nitrat*, C₈H₁₆O₄N₅Br₂Co. Rötliche, kleine Krystalle. — *Normales Dibromsuccinat*, C₂₀H₃₈O₁₁N₈BrCo₂. Schwach purpurfarbene, kleine Krystalle. — *Saures cis-Itaconsäurediäthylendiaminkobaltitaconat*, C₁₄H₂₈O₈N₄Co, 5H₂O. Bräunlichrote, abgeflachte Nadeln. — *Saures cis-Citraconsäurediäthylendiaminkobaltcitraconat*, C₁₄H₂₈O₈N₄Co. Kleine, rosa-rote Nadeln. (Journ. Chem. Soc. London 119. 385–90. April. [2/2.] Birmingham, Municipal Technical School.) SONN.

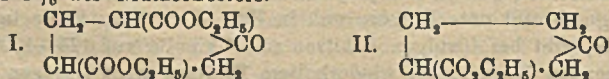
Christopher Kelk Ingold und Jocelyn Field Thorpe, *Die Chemie der Glutaconsäuren*. Teil XII. *Das gleichzeitige Vorkommen von 1,2- und 1,3-Anlagerung an „naszente“ Glutaconsäureester*. (Teil XI.: INGOLD und THORPE, Journ. Chem. Soc. London 115. 679; C. 1920. I. 322.) Bei der Einw. von einer h. alkoh. Lsg. von Na-Cyanessigester auf β-Oxyglutarsäure reagieren 78% des naszenten Glutaconsäureesters in der ungesättigten Form nach folgender Gleichung:



In der „normalen“ Form:



reagieren nur 9% des Glutaconesters.



Experimentelles. Über die Kondensation von β-Oxyglutarsäureester mit Na-Cyanessigester vgl. die allgemeine Methode: INGOLD, Journ. Chem. Soc. London

119. 336; nachst. Ref.). *cyclo-Pentanon-2,4-dicarbon säure äthylester*, $C_{11}H_{16}O_6$ (I.). Die alkal. Lsg. der Kondensationsprodd. wird angesäuert, man nimmt in Ä. auf und schüttelt die äth. Lsg. mit Na_2CO_3 -Lsg. durch. — Aus A. lange Nadeln, F. 78—79°. Ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, nur mäßig ll. in CH_2OH und Ä. bei 0°. Färbt sich in wss. Ä. mit $FeCl_3$ tiefblau. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{19}O_5N_3$. Aus A. lange Nadeln, F. 160°. — β -*Cyanmethylglutarsäure äthylester*, $CN \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2 = C_{11}H_{17}O_4N$. Man säuert die Na_2CO_3 -Waschwässer an und äthert aus. Kp.₁₅ 158—160°. — *cyclo-Pentanon-3-carbonsäure äthylester*, $C_8H_{12}O_3$ (II.). Einen Teil des Materials, das vorstehenden Ester bei den Verss. lieferte, überließ man, in dem gleichen Volumen konz. H_2SO_4 gelöst, einige Tage sich selbst, goß die Fl. in die 10 fache Menge W. u. kochte einige Stunden. Bei der Reesterifizierung entstand dieser neutrale Ester in geringer Menge, Kp.₁₄ etwa 120°; die Hauptmenge bestand aus *Methantriessigsäure äthylester*, $C_{13}H_{22}O_6$, Kp.₁₄ 172—173°. — *cyclo-Pentanon-3-carbonsäure*. Aus dem Ester (II) oder aus Verb. I. durch Kochen mit der 10-fachen Menge 8%ig. H_2SO_4 . (Journ. Chem. Soc. London 119. 492—501. April. [17/2.] South Kensington, Imp. College of Science and Technology.)
SONN.

T. Nagayama, Über die Zerlegung der Brenztraubensäure durch verschiedene Pilze. Vf. untersucht eine Reihe von Mikroorganismen, in deren Stoffwechselprodd. *Acetaldehyd* auftritt, auf ihr Verh. gegen *Brenztraubensäure* und ihre Salze. Geprüft wurden: *Monilia candida*, *Oidium lactis*, *Aspergillus niger mutante*, *Mucor plumbeus*, *Mucor rouzii*, *Mucor racemosus*. Sie alle wachsen auf Lsgg. von brenztraubensaurem Ca und verwandeln es in Acetaldehyd und CO_2 . Durch Anwendung des NEUBERGSchen Abfangverf. mittels Na_2SO_3 , bzw. $CaSO_3$ ließ sich der Ertrag an Aldehyd beträchtlich steigern. Ohne Zusatz von Brenztraubensäure zur Nährlsg. entstand kein Acetaldehyd. (Biochem. Ztschr. 116. 303—6. 2/5. [3/2.] Dahlem, Kaiser WILHELM Inst. f. experim. Therapie.)
OHLÉ.

P. A. Levene und E. P. Clark, *d-Ribohexosaminsäuren*. Die Reihe der *d-Hexosaminsäuren* wurde durch Synthese der beiden epimeren Säuren aus Ribose vervollständigt. Dabei entsteht, wie nach den Erfahrungen bei Darst. der isomeren Säuren erwartet wurde, überwiegend die *l*-Säure. Bei Desaminierung der Säuren tritt wieder Wechsel des Drehungszeichens ein, bei Desaminierung der Lactone nicht. Unter der Annahme, daß Hexosaminsäuren und Hexonsäuren analoge Konfiguration am α -C-Atom haben, entspricht der *d-Ribohexosaminsäure* die Allonsäure, der *l*-Säure die Altronsäure.

Für die Darst. von *d-Ribose* aus *Guanosin* und *Adenosin*, die durch NH_3 -Hydrolyse der Hefenucleinsäure gewonnen werden, sind verbesserte Vorschriften angegeben. — Bei Darst. des *Amino-d-ribosids* (vgl. LEVENE und LA FORGE, Journ. Biol. Chem. 20. 433; C. 1915. II. 155) muß auf Trockenheit der Pentose und des

$CH_2 \cdot OH$ geachtet werden; sonst entsteht das Dipentosederiv. $NH(\overbrace{CH \cdot CH[OH]}^O)_2 \cdot CH \cdot CH_2OH$. — Für Darst. der *Hexosaminsäuren* sind die besten Bedingungen (Ausbeute 60—65% der Ribose) folgende: 20 g Aminoribosid, im Vakuum bei Zimmertemp. getrocknet, werden in 40 ccm W. mit 30 ccm roher frisch bereiteter 80%ig. HCN und 5 ccm NH_3 -Fl. versetzt. Die Lsg. wird schnell auf 30° erwärmt und 15 Min. dabei erhalten. Aus dem Epimerengemisch läßt sich die weniger *l*-Säure durch Krystallisation aus W. leicht rein gewinnen, während die Reinigung der *d*-Säure wiederholte Krystallisationen aus W. + $CH_2 \cdot OH$ erfordert. — *Laevod-ribohexosaminsäure*, cholesterinähnliche Tafeln, F. 212° (unkorr.; Zers.), $[\alpha]_D^{20} = -26^\circ$, l. in W., unl. in den üblichen organischen Mitteln. Das *Lactonchlorhydrat* hat F. 188° (unkorr.), $[\alpha]_D^{20} = -11^\circ$. Die Einw. von HNO_3 auf die Säure liefert α, α -*Anhydroalloschleimsäure*, deren Ca-Salz opt.-inakt. ist, mit $3H_2O$ krystallisiert,

diese vollständig bei Temp. des Xyloidampfes im Vakuum verliert. — *Dextro-d-ribohexosaminsäure*, F. 186°, $[\alpha]_D^{20} = +12,5^\circ$. Das *Lactonchlorhydrat* hat F. 150° (unkorr.), $[\alpha]_D^{20} = +21,5^\circ$. *Chlorhydrat des Dibenzaläthylesters*, $C_{22}H_{26}O_6NCl$, F. 221° (unkorr.), $[\alpha]_D^{20} = -26^\circ$ (in $CH_2 \cdot OH$). Mit HNO_3 liefert die Säure α, α -*Hydrotalochleimsäure*, deren Ca-Salz mit $2H_2O$ teils in Platten, teils in prismatischen Nadeln kristallisiert, das H_2O im Xyloidampf unter vermindertem Druck verliert. (Journ. Biol. Chem. 46. 19—33. März. [4/1.] ROCKEFELLER Inst. f. Medic. Res.)

SPIEGEL.

Emil Abderhalden und H. Kürten, *Studien über die Spaltbarkeit von Polypeptiden durch Fermente, an deren Aufbau Aminosäuren beteiligt sind, die unter den Eiweißspaltprodukten noch nicht aufgefunden wurden*. Um festzustellen, ob α -Aminonormalvaleriansäure Baustein von Eiweißstoffen sein kann, wurde diese Säure nach bekanntem Verf. aus der α -Bromsäure hergestellt, über die Brucinsalze des Formalinderiv. u. die opt.-akt. Komponenten gespalten, aus diesen Dipeptide mit Glycin hergestellt und der Einw. von Hefemacerationssaft unterworfen. *Glycyl-d-norvalin* wurde dabei zerlegt, nicht aber *Glycyl-l-norvalin*. (Mit „*Norvalin*“ bezeichnen Vff. nicht sehr glücklich die α -Aminonormalvaleriansäure.)

d,l- α -Aminonormalvaleriansäure, *Norvalin*, $NH_2 \cdot C_4H_8 \cdot CO_2H$, weißes Pulver aus mkr. unregelmäßigen silbrigen Blättchen, F. (in geschlossener Capillare) 303° (korr.), unl. in A., Ä., Chlf., Essigester und PAe., ll. in h. W., l. 1:10 in W. bei 18°. — *d-Norvalin*, sintert in geschlossener Capillare gegen 305° zu bräunlicher, klarer Fl., $[\alpha]_D^{20} = 23^\circ$ (10% in 20%_{ig}. HCl). — *l-Norvalin*, Beginn des Sinterns gegen 307°, $[\alpha]_D^{20} = 24,2^\circ$. Cu-Salze der 3 Norvaline sind wl. in W. (1:500 bei 18°), die Phenylisocyanate, Sinterungsbeginn ca. 137°, ll. in A. und Essigester, wl. in PAe., unl. in den übrigen Lösungsmitteln. — *Formyl-d,l-norvalin*, $C_8H_{11}O_2N$, glänzende Täfelchen aus h. A., F. 132° (korr.), unl. in Chlf. und PAe., wl. in k. W., Ä. u. Essigester, ll. in A. Cu-Salze kristallisieren aus sehr viel W. (Löslichkeit 1:ca. 500 bei 18°) in blauglänzenden, mkr. kleinen Blättchen, F. unscharf. Das *Phenylisocyanat* bildet glänzende Prismen, sintert gegen 164°, unl. in W. und Chlf., wl. in Ä. und PAe., ll. in A. u. Ä. — *Chloracetyl-d-norvalin*, $C_7H_{12}O_3NCl$, glänzende Prismen, F. 107°, in den meisten Mitteln ll., nur in PAe. wl. — *Formyl-d-norvalin*, $C_8H_{11}O_2N$, F. 137°, $[\alpha]_D^{18} = +2,05$ (10% in n. HCl), wl. in k. W., Ä. u. Essigester, unl. in PAe. u. Chlf. — *Formyl-l-norvalin*, F. 132°, $[\alpha]_D^{18} = -2,10^\circ$ (in absol. A.), Lösungsverhältnisse wie bei *d,l*-Verb. — *Chloracetyl-l-norvalin*, F. 108°, l. wie *d*-Verb. — *Glycyl-d-norvalin*, mkr. Prismen, sintert gegen 223° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = -10,17^\circ$ (10% in W.), ll. in W., wl. in Chlf., unl. in A., Ä., Essigester, PAe. — *Glycyl-l-norvalin*, sintert gegen 220° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = +10,28^\circ$ (10% in W.), l. wie die vorige Verb. — Gelegentlich der Fermentverss. ergab sich, daß CH_2O in den Dipeptidlagg. wie auch in der Kontrolle (Hefemacerationssaft + W.) Nd. gab, nach der Bebrütung aber nur noch mit der letzteren u. der *Glycyl-l-norvalin*probe. (Fermentforschung 4. 327—37. 2/6. [12/2.] Halle a. S., Physiol. Inst. d. Univ.)

SPIEGEL.

Emil Abderhalden und Hans Handovsky, *Beitrag zur Frage des Einflusses der Struktur und Konfiguration des Substrates (Polypeptide) auf die Fermentwirkung*. Zur Prüfung der Frage, wie sich ein Polypeptid verhält, an dessen Aufbau ein in der Natur nicht vorkommender Baustein beteiligt ist, wurden *Glycyl-d-leucyl*- und *Glycyl-l-leucylglycyl-l-leucin* dargestellt und der Einw. von Hefemacerationssaft unterworfen. Das *d-Leucyl* kommt in den Naturprod. nicht vor, und es zeigte sich, daß dieser eine fremdartige Baustein genügt, um die beim Isomeren glatt eintretende Spaltung zu verhindern.

Formyl-d,l-leucin. Die Trennung dieser für die Spaltung des Leucins in die opt.-akt. Formen benutzten Verb. von unverändertem Leucin erfolgt günstiger als bisher durch Lösen des rohen trocknen Prod. in absol. A. und scharfes Absaugen

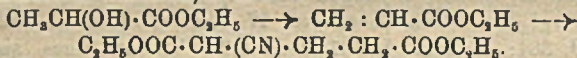
vom völlig ungel. gebliebenen Leucin. — Aus dem bei Spaltung (mit Brucin) erhaltenen Formyl-d-leucin wurde α -Brom-d-isocaprinsäure gewonnen, die teils chloriert, teils durch Aminieren in l-Leucin verwandelt wurde. — α -Brom-l-isocapronylglycyl-l-leucin, aus dem Bromisocapronylechlorid und Überschuß des Dipeptids in Ggw. von NaOH, Krystalle, F. 167° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = -27,2^\circ$ (in absol. A.), unl. in W., wl. in Ä., ll. in A., Chlf., Essigester, hygroskopisch. — d-Leucylglycyl-l-leucin, aus dem vorigen in 25%ig. wss. NH_3 -Lsg. (5 Tage bei Zimmertemp.), zers. unter Gasentw. 269° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = -18,8^\circ$ (in 10%ig. NH_3), unl. in W., in NaOH erst bei höherer Konz.; gibt sehr starke Biuretrk. — Chloracetylderiv. des vorigen, sintert bei 72–74° (korr.), F. 103,5° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = +9,3^\circ$ (in absol. A.), unl. in W., wl. in Ä., Chlf., Essigester, ll. in A. — Glycyl-d-leucylglycyl-l-leucin, Bräunung bei 223° (korr.), F. 225,5° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = +16,6^\circ$ (in W.), sl. in W., gibt schon in Spuren Biuretrk. — α -Brom-d-isocapronylglycin-l-leucin, F. 99° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = +28,2^\circ$ (in absol. A.), Löslichkeitsverhältnisse wie bei der l-Isocapronylverb. — l-Leucylglycyl-l-leucin, Bräunung von 228° (korr.) an, Zers. unter Gasentw. bei 246 bis 251° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = -19,8^\circ$ (in 10%ig. NH_3), spurenweise l. in h. W., gibt Biuretrk. Das Chloracetylderiv. hatte $[\alpha]_D^{20} = -9,1^\circ$ (in absol. A.). — Glycyl-l-leucylglycyl-l-leucin, Bräunung von 240° an, F. 256° (korr.), sl. in W., Biuretrk. stark. (Fermentforschung 4. 316–26. 2/6. 1921. [1/12. 1920.] Halle a. S., Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Hans Fringsheim und Alexander Aronowsky, *Über Inulin*. Das Bestreben, Stoffe, wie Cellulose, Stärke, Glykogen ohne Sprengung des Grundkörpers zu depolymerisieren (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2565; C. 1914. II. 1226; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 364; C. 1916. I. 697) veranlaßte Vff. zu Verss. am Inulin. Bei diesem führt die Acetylierung in Ggw. von Pyridin, die bei Cellulose und Stärke nicht gelingt, in der Wärme zu einem Acetat, das sich durch seine Unlöslichkeit in W. von den beim Kochen von Inulin mit 1 Tl. Essigsäureanhydrid und 3 Tln. Eg. gewonnenen Gemischen (FERROUILLET u. SAVIGNY, C. r. d. l'Acad. des sciences 68. 1571; SCHÜTZENBERGER, LIEBIGS Ann. 160. 82) unterscheidet. Es reduziert FÉHLINGSche Lsg. nicht. Bei der Verseifung wurde ein Prod. erhalten, das im chemischen Verh., sowie bei der Röntgenaufnahme nach DEBYE-SCHERER durch R. O. HERZOG keinen Unterschied mit ursprünglichem Inulin aufwies, mit diesem also als identisch anzusehen ist. Von dem Acetat, das auf jeden Zuckerrest 3 Acetyle enthält, ließ sich das Mol.-Gew. kryoskopisch in Eg., Phenol und Naphthalin bestimmen, im Mittel 2633. Dieser Wert liegt dem für 9 Zuckerreste ber. am nächsten. Damit ist für das Inulin das Mol.-Gew. definitiv bestimmt als einem Polysaccharid, das aus 9 Fructoseresten sich aufbaut. — Triacetylinulin, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_8$, aus Inulin in Pyridin und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Sofortige Rk., es erfolgt klare Lsg. Beim Einfiltrieren in k. W. und 12 Std. Stehen körniges Prod. In Eg. + CH_3OH spielend l., allmählich Abscheidung eines im Licht glänzenden krystallinisch aussehenden Prod. Nach dem Waschen und Auskochen mit CH_3OH von 95° an Erweichen, F. 102–103°. $[\alpha]_D^{20} = -42,55$ bzw. $-42,13$. Acetylbest. Gef. 44,53 und 44,84 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH ber. f. 3 Acetyle 44,79. — Verseifung. Beim Verreiben von pulverisiertem Triacetylinulin mit KOH in A. und $\frac{1}{2}$ Stde. Stehen Abscheidung eines Kaliumsalzes, das rasch abgesaugt, mit A. gewaschen und in 25 ccm W. unter Neutralisation mit Eg. gelöst wurde. Lsg. gab nach dem Aufkochen mit Tierkohle, Filtrieren durch ein mit Kieselgur gedichtetes Filter wasserhelles Filtrat, nach mehreren Tagen Abscheidung, wie Inulin aussehend; durch Umlösen aus wenig W. gereinigt. $[\alpha]_D^{20} = -35,95, -35,58$. Ursprüngliches Inulin: $-35,75$ (in W.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1281–86. 11/6. [12/4.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

Samec und Anka Meyer, *Über die organische Grundsubstanz des Amylo-*

pektins. (Vgl. KOLL, Beibl. Ann. d. Phys. 13. 165; C. 1921. I. 443.) Durch Elektrolyse einer $\frac{1}{2}$ Stde. auf 120° erhitzen, 2% ig. Stärkelsg. erhält man ein durchsichtiges Gel, das 5–8% Amylopektin enthält. Verdünnt man es auf 2%, so besitzt es eine Leitfähigkeit von $53 \cdot 10^{-6}$ und nach dem osmotischen Druck ein Molekulargewicht von ca. 140000. Die Amylose, die man gleichzeitig bei der Elektrolyse erhält, färbt sich mit J blau, Molekulargewicht = 60–70000, elektrische Leitfähigkeit schwankt zwischen $3\text{--}5 \cdot 10^{-6}$, $[\alpha]_D = 189^\circ$. Durch Erhitzen mit W. auf 120° hydrolysiert das Amylopektin innerhalb von 8 Stdn. vollständig in Phosphorsäure und ein Kohlenhydrat. Benutzt man einen Platintiegel, so wird gleichzeitig das Kohlenhydrat abgebaut, es diffundiert dann teilweise durch Kollodiummembranen, elektrische Leitfähigkeit $67 \cdot 10^{-7}$, $[\alpha]_D = 196^\circ$, mit J braunviolette Färbung. Im Nickeltiegel vollzieht sich nur die Hydrolyse. Das hierbei entstehende Kohlenhydrat hat ein beträchtlich höheres Molekulargewicht als die Amylosen MAQUENNES; es bildet klare Lsgg., hat dieselbe Leitfähigkeit und Viscosität, 1. oder 2% ig. Lsgg. sind sehr stabil. Vf. schlagen schließlich eine neue Nomenklatur auf Grund des Reduktionsvermögens und der Färbung mit J vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1079–82. 25/4.*) SCHMIDT.

Christopher Kelk Ingold, *Der Mechanismus der Reaktion zwischen Cyanessigsäureäthylester und tautomeren Substanzen vom Keto-Enoltypus.* Na-Cyanessigsäureester lagert sich an die Enole an, und dann erst spaltet sich W. ab. Oxyssäuren reagieren in der Weise, daß die aus ihnen sich bildenden ungesättigten Säuren Na-Cyanessigsäureester addieren, z. B.:



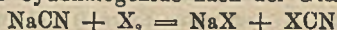
Die Rk. mit β -Oxyssäuren verläuft schneller.

Experimentelles. Allgemeine Methode der Kondensation. Zu einer Suspension von Na-Cyanessigester in A. gibt man den Oxyssäureester in der 100-fachen Menge A. u. erhitzt 36 Stdn. auf dem Wasserbade. Man gießt dann in W., säuert mit HCl an u. extrahiert mit Ä. Der saure Anteil wird durch Na_2CO_3 -Lsg. herausgelöst. Die Cyangruppe wird durch konz. H_2SO_4 bei einer Temp. unter 30° verseift. — *Milchsäureäthylester* gibt nur eine geringe Ausbeute α -Cyan-glutarsäureester, Kp.₃₀ 138–141°. — Bei der Kondensation mit α -Oxyisobuttersäureester entstehen gleiche Mengen neutraler u. saurer Prodd. — γ -Cyan- α -methylglutarsäureäthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$, Kp.₃₄ 160–162°. — γ -Cyan- α -methylbuttersäureester, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, Kp._{7.55} 210–212°. — α -Methylglutarsäureester, Kp. 238°. — α -Methylglutarsäure. — Mit *Hydracrylsäureäthylester* entstanden etwa gleiche Mengen neutraler und saurer Prodd. — α -Cyan-glutarsäureester, Kp._{21–22} 140–145°. — γ -Cyanbuttersäureester, Kp._{7.55} 200–202°. — *Glutarsäureester*, Kp. 230°. — β -Oxybuttersäureester kondensierte sich leicht. — α -Cyan- β -methylglutarsäureester, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$. Hauptbestandteil des neutralen Anteils, Kp.₃₄ 180–185°. — β -Cyan- β -methylbuttersäureester, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, Kp. 205–209°. — β -Methylglutarsäureester, Kp. 235°. — Alle 3 Ester geben bei der Hydrolyse β -Methylglutarsäure. — α -Oxyglutarsäureester ergab nur wenig Kondensationsprod. α -Cyanmethantriessigsäureäthylester, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$. — Durch Hydrolyse daraus *Methantriessigsäure*, F. 113–114°. — *Weinsäureäthylester* kondensiert sich sehr leicht. — α -Cyantricarballylsäureester, Kp.₁₄ 190–192°. — α -Cyanpropan- β,γ -dicarbonsäureäthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$, Kp.₂₇ 166–169°. — *Tricarballylsäureester*, Kp.₂₀ 200–205°. Alle 3 Ester liefern bei der Hydrolyse *Tricarballylsäure*. (Journ. Chem. Soc. London 119. 329–41. März. [26/1.] South Kensington.) SONN.

Christopher Kelk Ingold, *Versuche zur Synthese von Methanpolyessigsäuren.* Teil I. Die Bedingungen, welche die Cyanessigester methode beherrschen, und die Darstellung von Methantriessigsäure. Nach Vf. können bestimmte ungesättigte

Öl, Kp.₇₃ 129—131°, Kp.₇₃₄ 230—233°, D.¹⁸ 0,9576. — *Butylcyanessigsäure*, Sirup, erstarrt nicht bei 0°, wl. in W. — Ag·C₇H₁₀O₂N, amorpher Nd. — Ba(C₇H₁₀O₂N)₂ + H₂O, weiße Krystalle, sl. in W. — Cd(C₇H₁₀O₂N)₂ + 3H₂O amorph, sl. in W. — *Butylcyanessigsäurebutylester*, C₁₁H₁₆O₂N, aus dem Ag-Salz und Butyljodid, zähes Öl, Kp.₃₀ 157—161°, Kp.₇₃₀ 255—260°, D.²¹ 0,9369. — *Butylcyanacetamid*, aus dem Äthylester und konz. wss. NH₃, Krystalle aus verd. A., F. 125°. — *Dibutylcyanessigsäureäthylester*, CN·C(C₂H₅)₂·CO₂C₄H₉, entsteht als in wss. NaOH unl. Nebenprod. des Butylcyanessigsäureäthylesters, farbloses Öl, erstarrt nicht bei — 12°, Kp.₃₂ 154—156°, Kp.₇₃₈ 255—260°, D.²³ 0,9196. — *Dibutylcyanessigsäure*, CN·C(C₄H₉)₂CO₂H, aus dem Äthylester mittels KOH in CH₃OH, Nadeln aus PAe., F. 60°, wl. in W. — Ag·C₁₁H₁₈O₂N, weißer Nd. — Cd(C₁₁H₁₈O₂N)₂, weiße Nadeln. — *Dibutylcyanacetamid*, aus dem mittels PCl₅ erhaltenen Dibutylcyanessigsäurechlorid und konz. wss. NH₃, Nadeln aus verd. A., F. 123°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 672—76. März. [17/1.] Pittsburgh, Pa. MELLON Inst. of Industr. Research.) FRANZ.

V. Grignard und P. Crouzier, *Über die Darstellung von Bromcyan und Jodcyan*. Bei der Darst. der Cyanhalogenide nach der Gleichung:



wird nur die Hälfte des angewandten Halogens ausgenutzt. Dies läßt sich vermeiden auf Grund der Tatsache, daß Cl wesentlich langsamer als Br u. J reagiert. Zur Darst. von Jodcyan läßt man zu einer Mischung von 63 g Jod und 100 g W. eine Lsg. von 12,5 g NaCN in 250 g W. tropfen; nach beendeter Umsetzung und Entfärbung der Reaktionsmischung versetzt man nochmals mit der gleichen Menge NaCN unter gleichzeitigem Einleiten eines Cl Stromes, dessen Geschwindigkeit man so regelt, daß die Lsg. immer etwas freies J enthält. Ausbeute, bezogen auf J, 88,9%. Bromcyan kann man in 75%ig. Ausbeute nach der Gleichung:

$\text{NaClO}_3 + 3\text{NaBr} + 3\text{NaCN} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 6\text{NaHSO}_4 + \text{NaCl} + 3\text{BrCN} + 3\text{H}_2\text{O}$ bereiten, indem man die Lsg. der drei Salze unterhalb 25° in 30%ig. H₂SO₄ eintropfen läßt. Durch Anwendung des oben für Jodcyan beschriebenen Verf. läßt sich die Ausbeute an Bromcyan auf 91% steigern. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 214—17. 20/4. [2/3.] Lyon, Chem. Inst.) RICHTER.

B. Fosse, *Synthese der Cyansäure durch Oxydation von Formamid und Oxamid-säure*. (C. r. soc. de biologie 84. 396—98. 26/2.* — C. 1921. III. 160.) RICHTER.

B. Fosse und G. Laude, *Synthesen der Cyansäure und des Harnstoffs durch Oxydation von Alkoholen, Phenolen und Aldehyden in ammoniakalischer Lösung*. (Vgl. vorst. Ref.) Cyansäure, nachgewiesen in Form von Harnstoff, wurde erhalten bei der Oxydation von Methylalkohol, Äthylalkohol, Butylalkohol, Phenol, o-Kresol, α- und β-Naphthol, Brenzcatechin, Resorcin, Acetaldehyd, Propionaldehyd und n-Butyraldehyd mit KMnO₄ allein oder in Ggw. von (NH₄)₂SO₄, Kupfercarbonat oder Kupferpulver. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 684—86. 14/3.*) RICHTER.

Ernst Terres und Hans Weiser, *Beitrag zur Kenntnis der Ammoniak-Kohlensäureverbindungen im Gleichgewicht mit ihren wässrigen Lösungen*. In der Arbeit wurden die Bedingungen für die Existenz der verschiedenen Ammoniak-Kohlensäureverbb. untersucht in der Erwartung, daß sich für die Darst. der wichtigsten dieser Verbb. bessere Grundlagen schaffen ließen. Die Vff. gingen dabei vom NH₄HCO₃ und H₂O aus und untersuchten bei verschiedenen Temp. (0, 20, 40, 60°) die Veränderung der Lsgg. und der Bodenkörper bei steigendem NH₃-Gehalt der Lsgg. Die Ermittlung der experimentellen Dauer für diese Lösungskurven war anfangs mit großen Schwierigkeiten verknüpft, da sich das Gleichgewicht zwischen Lsgg. und Bodenkörper (namentlich bei 0°), nur langsam einstellte, und die Identifizierung der verschiedenen Bodenkörper schwierig war. Im wesentlichen hat die Unters. folgendes ergeben:

1. Die von DIVERS (Journ. f. prakt. Ch. 105. 478. 1868) aufgestellten 5 NH₃-CO₂-

Verbb. bestehen tatsächlich. Es sind dies außer dem sauren und dem normalen Ammoniumcarbonat, NH_4HCO_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, und dem Ammoniumcarbamat $(\text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_4)$ die Doppelsalze aus Ammoniumbicarbonat mit dem normalen Carbonat und mit dem Ammoniumcarbamat: $2\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_4$. — 2. Nach dem auf Grund der Löslichkeitskurven aufgestellten Raumdiagramm sind das normale Carbonat und die beiden Doppelsalze nur in einem ganz bestimmten Temp.-Gebiet beständig. Das Existenzgebiet vom Carbonat und seinem Doppelsalz mit NH_4HCO_3 hört bei ungefähr 33° auf; bei dieser Temp. beginnt erst das zweite Doppelsalz existenzfähig zu werden. NH_4HCO_3 und $\text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_4$ wurden bei allen untersuchten Temp. als Bodenkörper im Gleichgewicht mit entsprechenden NH_3 - CO_2 -Lsgg. unter entsprechenden Drucken gefunden. Danach ergibt sich folgendes: Geht man von NH_4HCO_3 in Berührung mit W. aus und fügt diesem mehr und mehr NH_3 zu, so erhält man zwischen 0 u. 33° nacheinander als Bodenkörper NH_4HCO_3 , $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_4$. Bei ungefähr 33° verschwindet das Doppelsalz, bei 33° das $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, so daß hier das Carbamatfeld direkt an das Bicarbonatfeld grenzen würde, wenn sich nicht das zweite Doppelsalz (Bicarbonat-Carbamat) dazwischen schöbe. Bis 60° , der höchsten Vers.-Temp., tritt dann keine Veränderung mehr ein. — Nur das Ammoniumbicarbonat kann mit H_2O Lsgg. bilden, die in bezug auf den NH_3 - und CO_2 -Gehalt kongruent sind. Für seine Löslichkeit L bei den Temp. t wurden folgende Werte erhalten:

$t =$	0	20	40	60°
$L =$	11,1	17,5	24,2	$30,0^\circ$.

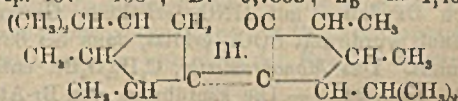
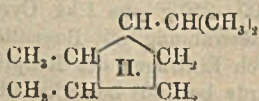
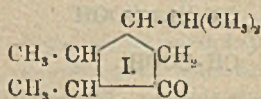
Sie stimmen gut mit den von DIBBITS (Journ. f. prakt. Ch. [2] 10. 417. 1874) gefundenen Zahlen überein. (Ztschr. f. Electrochem. 27. 177—93. 1/5. 1921. [11/6. 1920.] Karlsruhe i. B., Techn. Hochschule.)

BÖTTGER.

Tenney L. Davis, *Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Dicyandiamid*. Die Umwandlung von Dicyandiamid durch starke H_2SO_4 in Guanidin (LIDHOLM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 156; C. 1913. I. 899) führt zu guten Ausbeuten, wenn man Dicyandiamid mit der 4-fachen Menge 61% ig. H_2SO_4 6 Stdn. auf 140° erhitzt. Bei 100° verläuft die Rk. sehr langsam, oberhalb 140° kann die Geschwindigkeit nicht mehr wesentlich gesteigert werden. Die Geschwindigkeitsmessungen durch Wägung der entw. CO_2 konnten nicht zur Aufstellung einer Gleichung benutzt werden, da auch ein Teil des Guanidins unter B. von CO_2 zerfällt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 669—72. März. [17/1.] Cambridge, Mass. Inst. of Technol.)

FRANZ.

Marcel Godchot, *Über einige Derivate des Thujamenthons*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1807; C. 1914. II. 401.) *1,2-Dimethyl-3-isopropylcyclopentan* (II.). Durch Hydrierung von Thujamenthon (I) über Ni bei 280° . Identisch mit dem KW-stoff von TABOURY u. GODCHOT (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 601; C. 1913. II. 506). Kp. $148-149^\circ$; D_4^{15} 0,793; $n_D^{15} = 1,4364$; Mol.-Refr. 45,85. — *1,2,3-Trimethyl-4-isopropylcyclopentan*. Thujamenthon liefert mit Methylmagnesiumjodid ein Gemisch der beiden *1,2,3-Trimethyl-4-isopropylcyclopentene* (Kp. $159-165^\circ$; D_4^{15} 0,8113; $n_D^{15} = 1,4518$; Mol.-Refr. 50,53), das durch Hydrierung über Ni bei 180° in den gesättigten KW-stoff verwandelt wird. Kp. $157-158^\circ$; D_4^{15} 0,7833; $n_D^{15} = 1,4326$;



Mol.-Refr. 51,05. — *2,3-Dimethyl-4-isopropylcyclopentyliden-2,3-dimethyl-4-isopropylcyclopentanon-1* (III.). Durch Einw. von CaH_2 auf Thujamenthon. Gelbliche Fl. von

campherartigem Geruch. Kp_{10} 182—184°; D_{15} 0,9123; $n_D^{15} = 1,4825$; Mol.-Refr. 90,90. Oxim, ölig. Ein Semicarbazon konnte, wohl infolge sterischer Hinderung, nicht erhalten werden. — *Thujon* wird durch CaH_2 polymerisiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 686—88. 14/3.*)

RICHTER.

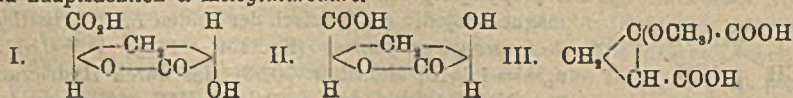
Maurice Copisarow, *Die Friedel-Craftssche Reaktion. Teil II. Austausch von Halogenatomen in dem Benzolkern.* Mit **Cyril Norman Hugh Long** (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 111. 10; C. 1917. II. 160). — Bei der Einw. von Al_2Cl_6 auf C_6H_5Br konnte die Ablösung des Br bis zum Betrag von 83% d. Theorie bewirkt werden, wenn das Bzl. unmittelbar nach der B. aus dem Reaktionsgemisch entfernt wurde und man die Rk. in einem Strom von trockner HCl oder von H_2 ausführte. — Außer Bzl. und seinen Bromderiv. wurden in dem Reaktionsprod. Spuren von Bromdiphenyl, Bromderiv. von Naphthalin und Anthracen gefunden. — Al_2Cl_6 wirkt nicht in gleicher Weise auf Cl-Deriv. des Bzl. und Al_2Br_6 auch nicht auf Bromderiv. — Die Einw. von Al_2Br_6 auf Cl-Deriv. ist sehr schwach. (Journ. Chem. Soc. London 119. 442—47. April. [26/1.] Manchester, Univ.)

SONN.

Edmund Arthur O'Connor, *Das binäre System Anilin-Essigsäure.* Es werden die Gleichgewichtszustände im System Anilin-Essigsäure bestimmt. Vf. zeigt, daß die beiden Verb.: $C_6H_5 \cdot NH_2$, $2 C_2H_4O_2$ und $2 C_6H_5 \cdot NH_2$, $C_2H_4O_2$ sich bilden können. Eine Verb. der Formel $C_6H_5 \cdot NH_2$, $C_2H_4O_2$ wurde nicht gefunden. (Journ. Chem. Soc. London 119. 400—3. April. [17/2.] Melbourne, Univ.)

SONN.

Christopher Kelk Ingold, *Die Bedingungen, unter denen ungesättigte und cyclische Verbindungen aus Halogenderivaten offener Ketten entstehen. Teil I. Derivate α -halogener Glutarsäuren.* (Vgl. INGOLD, Journ. Chem. Soc. London 117. 591; C. 1920. III. 440.) Vf. hat den Winkel zwischen jedem Paar C-C-Valenz in einer Polymethylenkette zu $115,3^\circ$ berechnet. Dieser Wert stimmt besser zu der BAYERSchen Spannungstheorie und den thermischen Bestimmungen der Cyclo-Poly-methylene. — α - und α, α' -Dibromderivate der Glutarsäure werden unter gleichen Bedingungen mit halogenabspaltenden Mitteln behandelt. Aus α -Bromglutarsäure entsteht beim Kochen mit 2-n. Na_2CO_3 -Lsg. α -Oxyglutarsäure in einer Ausbeute von 95% und als Nebenprod. *trans cyclo-Propan-1,2-dicarbonensäure* (3%). Beim halbtäg. Erhitzen mit 6-n. methylalkohol. KOH bilden sich neben den oben erwähnten Verb. eine kleine Menge *Glutacensäure*, die *cis-Form der cyclo-Propan-1,2-dicarbonensäure* und in geringer Menge *Paraensäure*. Von den beiden Cyclo-Propansäuren bilden sich wenigstens 47% d. Th. — Die beiden *Dibromglutarsäuren* werden durch sd. verd. Na_2CO_3 -Lsg. in die entsprechenden *Oxyverb.* übergeführt. Das *Oxylacton* aus der meso-Dibromverb. hat die Formel I des *trans-Lactons*, aus der rac. Säure entsteht die *cis-Form* (II). Durch Hydrolyse der *Dibromglutarsäureester* mit 2-n. Na_2CO_3 -Lsg. bildet sich neben den *Oxyverb.* (90%) als Nebenprod. bei längerem Kochen hauptsächlich *Bromcyclopropanedicarbonensäure* und daraus die entsprechende *Oxysäure*. Mit methylalkoh. KOH entstehen *Methoxycyclopropanedicarbonensäure* (III) und hauptsächlich α -Ketoglutarsäure.

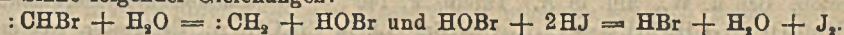


Experimentelles. Die aus Cyclopentanon (aus Cyclohexanol) dargestellte durch Oxydation mit HNO_3 erhaltene Glutarsäure (300—350 g aus 1 kg Cyclohexanol) wurde mit $SOCl_2$ erhitzt, dann bei 80° unter Bestrahlung mit Bogenlicht bromiert. Das *Monobromester*, $C_6H_9O_4Br$, entsteht durch Eintragen des Rohprod. in A. Kp_{11} 142° . — Die Einführung von Br-Atomen wurde bei 100° bewerkstelligt. — *Meso- α, α' -dibromglutarsäure*. B. durch Eingießen des Rohprod. in $HCOOH$. Mit $Chlf.$ extrahiert. Aus Ä. + $Chlf.$ harte Prismen, $F. 170^\circ$. — *Rac. α, α' -Dibrom-*

glutarsäure. Der Rückstand ($\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge) des Chlf.-Extraktes wird abwechselnd aus Chlf. u. einem Gemisch von Aceton u. Bzl. umkrystallisiert. Schwere schiefwinklige Prismen mit seltsamem, geflecktem Aussehen. F. 142. — *Methylester*, $C_7H_{10}O_4Br_2$. Kp.₃₃ 172°. — *Äthylester*, $C_9H_{14}O_4Br_2$. Kp.₃₁ 174—175°. — *Isopropylester*, $C_{11}H_{18}O_4Br_2$. Kp.₃₁ 195°. — α -*Oxyglutarsäure*, $C_6H_8O_5$. Nach dem Kochen (20 Stdn. des Bromglutarsäureesters mit 4,5 Äquivalenten 2-n. Na_2CO_3 -Lsg. wurde angesäuert, mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigt und mit Ä. ausgeschüttelt, die wss. Lsg. nach dem Verdampfen mit Aceton extrahiert. Zum Rückstand des Acetonauszuges fügt man Aceton und später Bzl. Aus feuchtem Essigester Prismen, sie schm. bei 98 bis 100°, wobei die Säure in das Lacton übergeht. α -*Oxyglutarsäureäthylester*, $C_8H_{10}O_6$. Farbloses, leichtfl. Öl, Kp.₁₂ 143°. — *Lacton*. Aus den Aceton- und Bzl.-Mutterlaugen. Nadelförmige Krystalle, F. 50°; sehr hygroskopisch. — *trans-cyclo-Propan-1,2-dicarbonssäure* ist im Ä.-Auszug (s. o.) enthalten.

Meso- α,α' -Dioxyglutarsäure, $C_6H_8O_6$. Aus sd. Aceton prismatische Krystalle, sie schm. bei 162° und geben unmittelbar darauf Wasserdampf ab. Sll. in W., in CH_3OH u. A., mäßig l. in sd. Aceton, wl. in Essigester, praktisch unl. in Chlf., Ä. + Bzl. — *trans-Lacton* (I), $C_6H_8O_6$. Aus Essigester umkrystallisiert, F. 148,5 bis 150°. — *Meso-Dianilid*, $C_{17}H_{18}O_4N_2$. Aus A. sehr dünne, glänzende Tafeln, F. 223°. L. in viel h. A. — *Meso-di-p-toluidid*, $C_{19}H_{22}O_4N_2$. Aus viel A. umkrystallisiert, F. 232°. — *Rac. α,α' -Dioxyglutarsäure*, $C_6H_8O_6$, F. 125°. — *cis-Lacton* (II). B. durch Erhitzen (einige Stdn.) der α,α' -Dioxyglutarsäure auf 135°. Aus Aceton + Bzl. krystallisiert, F. 168°. — *Rac. Dianilid*, $C_{17}H_{18}O_4N_2$. Aus wenig A. derbe Prismen, F. 156°. — *Rac. Di-p-toluidid*, $C_{19}H_{22}O_4N_2$. Aus A. ziemlich dünne Nadeln, F. 179°. Sll. in A. — *1-Bromcyclopropan-1,2-dicarbonssäure*, $C_6H_8O_4Br$. Aus Ä. + Chlf. derbe Prismen, F. 172°. — *Anilinsalz*, $C_{17}H_{18}O_4N_2Br$, F. 130°. — *Cyclopropanol-1,2-dicarbonssäure*, $C_6H_8O_6$. Aus Aceton + Bzl. kurze Nadeln, F. 206—210°. — *Methoxycyclopropan-1,2-dicarbonssäure*, $C_6H_8O_7$. Mit Ä. aus der Hydrolysenfl. ausgezogen. Aus Bzl. + Aceton prismatische Krystalle, F. 121°. — α -*Ketoglutarsäureester*. Die Rohsäure (s. o.) mit A. + H_2SO_4 verestert. Kp.₂₇ 152 bis 155°. — *Cyclopropanon*. B. durch Erwärmen von Cyclopropanoldicarbonssäure mit der 5-fachen Menge konz. H_2SO_4 . *Semicarbazon*, $C_6H_7ON_3$. Ausbeute 8%, als Spaltungsprod. entstehen Propionsäure und Bernsteinsäure. Aus A. in kurzen, farblosen Nadeln, F. 230—232° unter Zers. (Journ. Chem. Soc. London 119. 305 bis 329. März 1921. [28/12. 1920.] South Kensington) SONN.

John Valentine Backes, Ralph Winton West und Martha Annis Whiteley, *Quantitative Reduktion von halogenierten Malonsäurederivaten durch Jodwasserstoff. Teil I. Die Amide und s.-di-alkyl- und -arylsubstituierte Amide von Mono- und Dibrommalonsäure*. Zur Red. der Brommalonsäurederiv. fügt man festes KJ zu der Eg.-Lsg. der Bromverb. Die Rk. vollzieht sich oberhalb 60° augenblicklich; bei gewöhnlicher Temp. sind etwa 2 Stdn. erforderlich. — Nach Vff. verläuft die Rk. im Sinne folgender Gleichungen:



Die höheren Glieder der Malonsäuredialkylamide wurden durch Erhitzen der Base mit Malonsäureester auf 120—130° dargestellt. — Bei der Bromierung von aryl-substituierten Malonsäureamiden tritt Br auch in den aromatischen Kern ein; es entstehen nacheinander: Brommalonsäure-p-bromanilid, Dibrommalonsäure-p-bromanilid und schließlich Dibrommalonsäure-2,4-dibromanilid. — Aus Bromketonen (ω -Bromacetophenon, Phenyl- $\alpha\beta$ -dibrom- β -phenyläthylketon, α -Brom- α -nitrocampher) kann durch HJ das Br eliminiert werden; das war nicht der Fall bei Bromaceton und Bromcampher.

Experimentelles. *Brommalonamid*, $CHBr \cdot (CONH_2)_2$. Zu einer Lsg. von 5 g Malonamid in 400 ccm Eg. gibt man unter Erwärmen auf dem Wasserbad lang-

sam 26 ccm einer 10%ig. (Vol.) Lsg. von Br in Eg. — Aus A. derbe Prismen, F. 181° unter Zers. — *Dibrommalonamid*, $\text{CBr}_2(\text{CONH}_2)_2$. Die Ausbeute wird größer, wenn Na-Acetat hinzugefügt wird bei der Rk. — Ll. in Eg., wl. in Essigester, Chlf., CCl_4 u. Bzl. Glänzende Prismen, F. 203°. — *Malondimethylamid*, $\text{CHBr}(\text{CO}\cdot\text{NHCH}_3)_2$. In Chlf.-Lsg. Ll. in A., CH_3OH , Essigester, Aceton, Eg. u. Chlf., wl. in CCl_4 , Bzl. u. PAe. Aus A. dünne Prismen, F. 164°. — *Dibrommalondimethylamid*, $\text{CBr}_2(\text{CO}\cdot\text{NHCH}_3)_2$. Aus Monobromverb. in Chlf. und Br. F. 161°. Sll. in W., A., CH_3OH , Chlf., weniger l. in Essigester und Aceton, wl. in CCl_4 , Bzl. und PAe. (F. 60–80°), unl. in Ä. u. PAe. (F. 40–60°). — *Malonsäurediäthylamid*, $\text{CH}_2(\text{CO}\cdot\text{NHC}_2\text{H}_5)_2$. B. aus Malonester und $\text{NH}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ in 33%ig. wss. Lsg. bei 0° bis Zimmertemp. — Sll. in CH_3OH , A., Essigester, Chlf., Aceton, Eg., weniger l. in Bzl., wl. in CCl_4 u. Lg., unl. in Ä. F. 149°. — *Brommalonsäurediäthylamid*, $\text{CHBr}(\text{CO}\cdot\text{NHC}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$. Sll. in CH_3OH , A., Essigester, Aceton, Chlf., wl. in Bzl. u. Lg., unl. in Ä., CCl_4 u. PAe. Aus A. oder Bzl. dünne Prismen. — *Dibrommalonsäurediäthylamid*, $\text{CBr}_2(\text{CO}\cdot\text{NHC}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. Monobromverb. und Br in Chlf. Lsg. werden 4 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Sll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von PAe. Aus A. + PAe. dünne, prismatische Nadeln, die sich langsam in große, harte Prismen umlagern, F. 78°. — *Malonsäuredi-n-propylamid*, $\text{CH}_2(\text{CO}\cdot\text{NHC}_3\text{H}_7)_2 = \text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2$. Sll. in CH_3OH , A., Essigester, Eg., Chlf., CCl_4 , weniger ll. in Aceton, Bzl., W., wl. in PAe. (F. 60–80°). Aus Aceton sechseckige Tafeln, F. 139°. — *Brommalonsäuredi-n-propylamid*, $\text{CHBr}(\text{CO}\cdot\text{NHC}_3\text{H}_7)_2 = \text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$. Sll. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln mit Ausnahme von PAe. u. W. Aus verd. A. prismatische Nadeln, F. 134,5°. — *Dibrommalonsäuredi-n-propylamid*, $\text{CBr}_2(\text{CO}\cdot\text{NHC}_3\text{H}_7)_2 = \text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. Sll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von PAe. Aus PAe. (F. 60 bis 80°) hexagonale Prismen, F. 78,5°. — *Malonsäuredi-n-butylamid*, $\text{CH}_2(\text{CO}\cdot\text{NHC}_4\text{H}_9)_2 = \text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2$. Ll. in CH_3OH , A., Essigester, Eg., Chlf., Aceton, CCl_4 , Bzl., wl. in PAe. u. W. Perlmutterartige Tafeln, F. 132,5°. — *Brommalondi-n-butylamid*, $\text{CHBr}(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_4\text{H}_9)_2 = \text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$. Sll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von PAe. und W. Aus A. + W. dünne Prismen, F. 103°. — *Malonsäurediisobutylamid*, $\text{CH}_2(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_4\text{H}_9)_2 = \text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. Sll. in CH_3OH , A., Eg., Chlf., weniger ll. in Essigester, Ä., Aceton, Bzl., unl. in PAe. und W. Aus Essigester Nadeln, F. 126,5°. — *Brommalonsäurediisobutylamid*, $\text{CHBr}(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_4\text{H}_9)_2 = \text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$. Aus Bzl. + PAe. derbe Prismen, F. 151°. Sll. in A. u. CH_3OH , Essigester, Aceton, Eg., Chlf. u. CCl_4 in der Kälte u. in h. Bzl., wl. in PAe. (F. 60–80°). Es gelatiniert mit PAe. vom Kp. 80–100° beim raschen Abkühlen. — *Dibrommalonsäurediisobutylamid*, $\text{CBr}_2(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_4\text{H}_9)_2 = \text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. Ll. in CH_3OH , A., Bzl. u. PAe. (F. 60–80°), weniger ll. in CCl_4 u. PAe. (F. 40–60°). Dünne Prismen, F. 100°. — *Malonsäuredibenzylamid*, $\text{CH}_2(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2$. Ll. in CH_3OH , A., Eg., Chlf., wl. in Essigester, Aceton, Bzl. u. W., unl. in Ä. Tafeln, F. 142°. — *Brommalonsäuredibenzylamid*, $\text{CHBr}(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$. Ll. in CH_3OH , A., Essigester, Aceton, Chlf., wl. in CCl_4 , Bzl., Lg. Dünne Nadeln, F. 167°. — *Dibrommalonsäuredibenzylamid*, $\text{CBr}_2(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. B. beim Kochen mit überschüssigem BrC in CCl_4 -Lsg., bis sich Krystalle absetzen. Ll. in CH_3OH , A., Essigester, Aceton, Eg., Chlf., Bzl., weniger ll. in CCl_4 u. Lg., wl. Ä. u. PAe. Harte, prismatische Krystalle, F. 128°. — *Malonyldiurethan*, $\text{CH}_2(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$. B. durch Erwärmen von Malonsäure, Urethan u. PCl_5 auf 80°. F. 124°. — *Brommalonyldiurethan*, $\text{CHBr}(\text{CO}\cdot\text{NHCOOC}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}$. Sll. in A., CH_3OH , Essigester, Aceton, Eg., wl. in W., unl. in Chlf., CCl_4 u. Bzl. Aus A. + W. Prismen, F. unter geringer Zers. — *Malonsäuremonophenylamid*, $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Gemisch von Anilin und Malonester wird 6 Stdn. auf 120° erhitzt,

die Fl. nach dem Abkühlen mit dem doppelten Volumen konz. NH_4OH geschüttelt. Aus h. W. perlmutterartige Tafeln, F. 130–134°, F. der wasserfreien Verb. 164°. Ll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Chlf., CCl_4 u. PAe. — *Brommalonsäurebromphenylamid*, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$. In Eg. bei 100°. Aus A. Nadeln, F. 200° unter Zers. — *Dibrommalonsäuremonobromphenylamid*, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_3$. Aus Monobromverb. in Eg. u. Br bei 100°. Aus A. derbe Prismen, F. 142°. — *Dibrommalonsäuremonodibromphenylamid*, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2$. Aus Dibromverb. in Eg. u. viel überschüssigem Br bei gewöhnlicher Temp. (5 Tage). Aus A. Prismen, F. 174°. — *Malonsäuremonodibromphenylamid*, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 = \text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. Aus verd. A. derbe Prismen, F. 194°. — *Brommalonsäure-p-bromanilid*, $\text{CHBr}(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_3$. Aus Bzl. + A. dünne, seidige Nadeln, F. 236°. — *Dibrommalonsäure-p-bromanilid*, $\text{CBr}_2(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_4$. Prismen, F. 164°. — *Dibrommalonsäure-2,4-dibromanilid*, $\text{CBr}_2(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2)_2 = \text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_6$. Aus der Tribromverb. mit Br (23,5 Mol.). Aus Bzl. + A. Nadeln, F. 146°. — *Dibrommalonsäure-2,4,6-tribromanilid*, $\text{CBr}_2(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3)_2 = \text{C}_{15}\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_8$. B. aus Malonsäure-2,4,6-tribromanilid u. einem großen Überschuß von Br. Aus CCl_4 flache Prismen, F. 174°. — *Dibrommalonsäureanilid*, $\text{CBr}_2(\text{CO}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5)_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. B. aus Dibrommalonylchlorid und Anilin. Durch wiederholte Krystallisation aus CH_3OH oder Lg. harte, schwere Prismen, F. 147°. Als Nebenprod. eine sehr kleine Menge einer Verb. vom F. 171°; seidige Nadeln. — *Brommalonsäure-p-toluidid*, $\text{CHBr}(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_7\text{H}_7)_2 = \text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. Aus Bzl. + A. dünne Tafeln, F. 211°. — *Dibrommalonsäure-p-toluidid*, $\text{CBr}_2(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_7\text{H}_7)_2 = \text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_3$. B. aus Monobromverb. u. Br bei gelindem Erhitzen. Aus CCl_4 kurze, prismatische Nadeln, F. 137°. — *Dibrommalonsäure-2-brom-p-toluidid*, $\text{CBr}_2(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_7\text{H}_6\text{Br})_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_4$. B. aus Malonsäuretolidid (1 Mol.) wird Br (8 Mol.) in Chlf. durch Erhitzen am Rückflußkühler. Aus A. oder CCl_4 kurze Prismen, F. 150°. — *Brommalonsäure-4-brom-o-toluidid*, $\text{CHBr}(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_7\text{H}_5\text{Br})_2 = \text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_3$. Aus Eg. Nadeln, F. 233°. — *Dibrommalonsäure-4-brom-o-toluidid*, $\text{CBr}_2(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_7\text{H}_5\text{Br})_2 = \text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_4$. Aus Monobromverb. und Br. Aus CCl_4 dünne Prismen, F. 138°. — *Malonsäure-4-brom-o-toluidid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. B. durch Red. der Dibromverb. mit HJ. Aus Eg. + A. oder aus A. prismatische Krystalle, F. 216°. — *5-Brom-1,3-diphenylbarbitursäure*, $\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO} \\ \text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CHBr} = \text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}$. Aus CCl_4 oder Lg. harte, Krystallwarzen, F. 155°. Sll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. (Journ. Chem. Soc. London 119. 359 bis 379. April 1921. [18/2. 1920.] South Kensington, S. W., Imperial College of Science and Technology.)

SONN.

Nevil Vincent Sidgwick und Elinor Katharine Ewbank, *Die Beständigkeit von tautomeren Formaldehydphenylhydrazonen*. I. *Phenylglyoxalphenylhydrazon*. Der aus α -Form durch Dest. mit Wasserdampf erhaltene schwach gelbe, flockige Nd. (F. 134–135°) wurde einige Stdn. bei 32° mit wenig A. digeriert, F. dann 145 bis 146°: reine β -Form. Die β -Form ist in Berührung mit jedem Lösungsmittel beständig. Durch Kochen in PAe.-Lsg. kann die β -Form z. T. in die α -Form umgewandelt werden, und diese krystallisiert bei raschem Abkühlen auch aus. — Vff. bestimmen die Löslichkeit der beiden Formen in allelotropem Gleichgewicht in Bzl. u. Heptan bei verschiedenen Temp., die Löslichkeit der β -Form in A., ferner das Verhältnis der Löslichkeit bei 32° in Bzl., Heptan, CCl_4 , und cyclo-Hexan, in Bzl. und Heptan schließlich noch bei weiteren Temp.-Graden. — II. *Nitroformaldehydphenylhydrazon*. Beim Stehen mit kleinen Mengen Bzl. u. CCl_4 (3 Tage bei 32°) hatte sich die α -Form zum beträchtlichem Teile zers.; in Berührung mit A.

war sie in die β -Form übergegangen. (Journ. Chem. Soc. London 119. 486—92. [23/2.] Oxford, Org.-Chem. Lab.) SONN.

Alphonse Mailhe, *Katalytische Hydrierung der Phenylhydrazone*. Die Phenylhydrazone der Aldehyde werden nur in sehr geringem Grade zu Anilin und primärem Amin reduziert; die Haupttrk. verläuft ohne Anteilnahme des H_2 und führt zu Anilin und Nitril. Dagegen werden die Phenylhydrazone der Ketone glatt zu Anilin und primärem Amin reduziert. — *Isovaleraldehydphenylhydrazon* lieferte im raschen H_2 -Strom bei 180° über Ni Anilin und Isovaleronitril neben wenig *Isoamylamin* u. *Diisoamylamin*. — *Isobutyraldehydphenylhydrazon* gab unter den gleichen Bedingungen fast ausschließlich Anilin und Isobutyronitril neben Spuren *Isobutylamin*. — Zur Hydrierung des *Acetonphenylhydrazons* ist eine Temp. von 220 — 230° erforderlich. Es entstehen *Isopropylamin*, *Diisopropylamin* und Anilin. Analog liefert *Methylpropylketonphenylhydrazon* bei 230° *2-Aminopentan*, *Bis-[1-methobutyl]-amin* und Anilin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1107—10. 2/5. [18/4.*]) RICHTER.

F. Fichter, *Leitvermögen der Arsinsäuren*. (Berichtigung.) Frühere mit E. ELKIND publizierte Leitfähigkeitsmessungen an drei aromatischen Arsinsäuren (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 239; C. 1916. I. 503) standen im Widerspruch mit kürzlich von R. LORENZ und E. SCHMIDT gefundenen Werten (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 111. 175; C. 1920. III. 377.). Eine Nachprüfung hat ergeben, daß die damals angegebenen Werte mit einem methodischen Fehler behaftet sind. Die früheren Zahlen sind daher zu streichen und durch die folgenden zu ersetzen: Elektrisches Leitvermögen der Arsinsäuren (bei 25°): *Phenylarsinsäure*: $\mu_\infty = 372$, $K_{\text{Mittel}} 0,025$. *p-Aminophenylarsinsäure*: $\mu_\infty = 370$, $K_{\text{Mittel}} 0,0055$ (0,0064, 0,0069, 0,0075, 0,0096). *o-Nitrophenylarsinsäure*: $\mu_\infty = 370$, $K_{\text{Mittel}} 0,035$. Damit ist jetzt wenigstens in der ersten Verdünnung mit den Zahlen von R. LORENZ und E. SCHMIDT bezüglich der Arsanilsäure Übereinstimmung hergestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1280. 11/6. [11/4.] Basel, Anstalt f. anorg. Chem.) BENARY.

George Macdonald Bennett, β, β' -*Dichlordiäthylidisulfid*. Aus dem Reaktionsprod. von C_2H_4 mit S_2Cl_2 läßt sich mit Ä. ein gelbes Öl, das hauptsächlich aus Schwefel besteht, abscheiden. Der Schwefel ist in dem Öl in kolloidaler oder wenigstens disperser fl. Form enthalten. Das Disulfid $ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$ wurde aus $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O$ dargestellt.

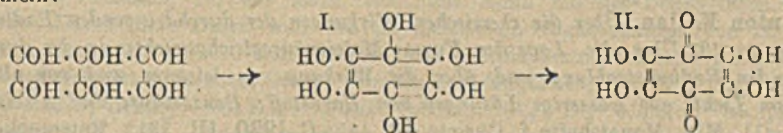
Experimentelles. *Monothioäthylenglykol*, $SH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Aus NaSH (konz. Lsg.) + $ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ bei 60° . Farblose Fl., $Kp_{15} 58^\circ$; $D_4^{20} 1,1153$; $n_D^{20} = 1,4443$. Mischbar mit W. — *Dichlordiäthylidisulfid*, $ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl = C_4H_8Cl_2S_2$. β, β' -*Dioxydiäthylidisulfid* (durch Oxydation vorsteh. Verb.) oder aus Na_2S und $ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ erhalten) wird mit konz. HCl auf dem Wasserbade erhitzt. Schwach gefärbtes Öl, $Kp_{15} 155^\circ$; $D_4^{20} 1,3375$. Das schwach riechende reine Prod. entwickelt an der Luft nach einiger Zeit den „Senfgas“-Geruch. — β, β' -*Diphenoxydiäthylidisulfid*, $C_{16}H_{18}O_2S_2$. Aus CH_3OH + PAe. kleine, silberglänzende Tafeln. (Journ. Chem. Soc. London 119. 418—25. April [19/2.] 50. City Road, E. C. 1.) SONN.

Robert Kremann und Othmar Zawodsky, *Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte*. XXVIII. Mitteilung. Das binäre System von *1,2,4-Dinitrophenol* mit den drei isomeren *Phenylendiaminen*. (XXII. vgl. KREMANN, LUPFER und ZAWODSKY Monatshefte f. Chemie 41. 499. C. 1921. III. 319.) Die Unters. der Zustandsdiagramme zeigte, daß das *1,2,4-Dinitrophenol* den drei *Phenylendiaminen* gegenüber sich teils wie *o*-, teils wie *p-Nitrophenol* (vgl. KREMANN und PETRITSCHK, Monatshefte f. Chemie 38. 405; C. 1918. I. 1012) verhält. — *1,2,4-Dinitrophenol-o-Phenylendiamin* (nach Verss. von Markt!): *Äquimolekulare Verb.* (63,0% *Dinitrophenol*) F. 85° . Eutektikum mit *Dinitrophenol*

bei 85,3° und 74% Dinitrophenol; mit o-Phenylendiamin bei 72° und 43% Dinitrophenol. — 1,2,4-Dinitrophenol-m-Phenylendiamin (mit Vorvers. von Haas): Bei wiederholtem Erhitzen dinitrophenolreicher Schmelzen findet eine zunehmende (nicht weiter untersuchte) Rk. statt; für das Schmelzdiagramm müssen deshalb frische Schmelzen untersucht werden. Äquimolekulare Verb. (63,0% Dinitrophenol) F. rund 100°. Eutektikum mit m-Phenylendiamin bei 53° 19% Dinitrophenol; mit Dinitrophenol bei 91,5° und 75% Dinitrophenol. — p-Phenylendiamin-1,2,4-Dinitrophenol: Verb. 3 Mol. Dinitrophenol + 1 Mol. p-Phenylendiamin (83,6% Dinitrophenol) F. 118°. Verb. der vermutlichen Zus. 2 Mol. Dinitrophenol + 1 Mol. p-Phenylendiamin. Eutektikum oder wahrscheinlich Übergangspunkt der beiden Verbb. bei 109° und etwa 74% Dinitrophenol. Eutektikum der ersten Verb. mit Dinitrophenol bei 107° und 97% Dinitrophenol; der zweiten Verb. mit p-Phenylendiamin bei 88,5° und 37,5% Dinitrophenol. (Monatshefte f. Chemie 41. 543—53. 29/1. 1921. [8/7.* 1920.] Graz, Phys.-chem. Lab. von Chem. Inst. d. Univ.) GRO.

G. H. Woollett, *Aristol*. Das aus Thymol und Jod in Ggw. von KJ und Alkali entstehende *Aristol*, auch *Annidalin*, *Thymotol* und *Dijoddithymol* genannt, wird wegen seiner Fähigkeit, etwas Jod abzugeben, pharmazeutisch verwendet. Nur das frische, rote Pulver gibt Jod ab, die braun gewordene Form nicht mehr. Frisches *Aristol* ist ein Gemisch eines roten, in A. unl. Stoffes von hohem Mol.-Gew., (C₁₀H₁₁OJ)_n, der leicht reduzierbar ist und mit LAUTEMANN'S Rot (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 135; C. 1921. I. 732) verwandt ist, mit einem in A. l. teerigen Stoff, der wenigstens zum Teil ein Zwischenprod. ist. Die rote Farbe wird nicht durch absorbiertes Jod verursacht, sondern kommt dem unl. Stoff zu. Die J-Entw. wird durch oxydierende Wrkg. des roten Stoffes bewirkt, der dabei zu einer Leukoverb. reduziert wird, die wieder oxydiert werden kann. Das gewöhnliche *Aristol* des Handels besteht aus der Leukoverb., dem l. Stoff und einer mit dem Alter abnehmenden Menge des roten Stoffes; die Menge des abzugebenden Jods ist deshalb nur klein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 553—61. März 1921. [11/6. 1920]. Minneapolis, Minnesota. Univ.) FRANZ.

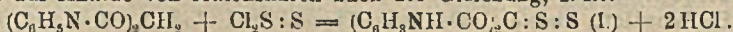
B. Homolka, *Über die Einwirkung von Alkalien auf Glyoxal*. — In 15 l einer kaltgesättigten, auf etwa 50° erwärmten Na₂CO₃-Lsg. wird unter Umrühren 1 kg Glyoxal-NaHSO₃ eingetragen. Die anfangs farblose Lsg. färbt sich rasch gelb, und es beginnt die Abscheidung des Tetraoxychinondinatriumsalzes in blauschwarzen, grün-metallisch glänzenden Krystallen. Die Rk. wird zweckmäßig durch Einblasen von Luft beschleunigt und ist beendet, sobald eine abfiltrierte Probe beim Schütteln an der Luft keinen weiteren Nd. mehr abscheidet. — Das Verb. des Glyoxals erklärt Vf. so, daß zunächst 3 Mol. Glyoxal zu 1 Mol. Hexaoxybenzol (I.) zusammentreten, das sofort zu Tetraoxychinon (II.) oxydiert wird, im Sinne der Formeln:



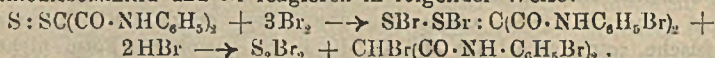
Fügt man zu einer etwa 30%ig. wss. Glyoxal-Lsg. neutrales Na₂SO₃, u. zwar 2 Mol. auf 1 Mol. Glyoxal, so erwärmt sich die Fl. bis nahe an den Kp., färbt sich unter Aufnahme von Luftsauerstoff zunächst gelb, dann schwarzviolett und scheidet alsbald das nahezu unl. Dinatriumsalz des Dioxydichinoyls (Rhodizonsäure) in violetten, dem salzsauren Aminoazobenzol ähnlichen Krystallen ab. — Auch die Dioxyweinsäure kann auf dem gleichen Wege in Rhodizonsäure umgewandelt werden, wenn auch mit geringeren Ausbeuten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1393—96. 11/6. [14/2.] Höchst a. M., Farbwerke.) SONN.

Alexander Lowy und Charles G. King, *Derivate des p-Nitrobenzaldehyds*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 346; C. 1921. I. 895.) *p-Nitrobenzal-o-phentidin*, aus den Komponenten in A., gelbe Tafeln, F. 81°. — *p-Nitrobenzal-p-bromanilin*, gelbe Nadeln, F. 160,5°. — *p-Nitrobenzal-o-toluidin*, gelbe Tafeln, F. 89°. — *p-Nitrobenzal-p-toluidin*, gelbe Nadeln, F. 122,5°. — *p-Nitrobenzal-1,3,4-xylydin*, in Eg. dargestellt, gelbe Nadeln, F. 88,5°. — *p-Nitrobenzal-3-nitro-4-toluidin*, gelbe Nadeln, F. 161,5°. — *p-Nitrobenzal-p-nitroanilin*, gelbe Nadeln, F. 198,5°. — *p-Nitrobenzal-m-nitroanilin*, in A. dargestellt, gelbe Nadeln, F. 152°. Diese Stoffe lassen sich aus A., Aceton, CCl₄ oder Eg. kristallisieren; durch verd. HCl werden sie in die Komponenten zerlegt; gegen Sonnenlicht beständig. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 625—27. März 1921. [24/11. 1920]. Pittsburgh. Univ.) FRANZ.

Kuverji Gosai Naik, *Bildung und Eigenschaften von Dithioketonen (R₂C:S:S) und Dithioäthern (R₂S:S)*. Dithioketone wurden dargestellt durch Einw. von Cl₂S:S auf Anilide von Malonsäuren nach der Gleichung, z. B.:



Dithioesoxanilid und Br reagieren in folgender Weise:



Experimentelles. *Dithioesoxanilid* (I.), C₁₆H₁₂O₂N₂S₂. 9 g Malonsäureanilid und 10 g S₂Cl₂ wurden mit 50 ccm Bzl. unter Rückfluß erhitzt. Aus Aceton kurze Nadeln, F. 214—215°. — *Nitroverb.* C₁₅H₈O₁₀N₆S₂. Aus Dithioesoxanilid u. HNO₃ (D. 1,5), F. 232—233°. — *Dithioesoxodimethylamid*, (CH₃NH·CO)₂C:S:S = C₆H₆O₂N₂S₂. Aus A. dünne Nadeln, F. 216—217°. — *Dithioesoxodibenzylamid*, C₁₇H₁₀O₄N₂S₂. Aus A. feine Krystalle, F. 204°. — *Malondimethylaniliddisulfid*, C₃₄H₂₄O₄N₄S₂ = S:S < $\begin{matrix} CH[CO \cdot N(CH_2)_2C_6H_5] \\ CH[CO \cdot N(CH_2)_2C_6H_5] \end{matrix}$ >. Aus Eg. mit W. gefällt, F. 218 bis

219°. — *Methylmalonsäureaniliddisulfid*, C₂₂H₁₆O₄N₄S₂ = S:S < $\begin{matrix} C(CH_3)CO \cdot NHC_6H_5 \\ C(CH_3)[CO \cdot NHC_6H_5] \end{matrix}$ >. Aus Methylmalonsäureanilid (F. 180°) und S₂Cl₂. Aus absol. A. ein kristallinisches Pulver, F. 229—230°. — *5-Disulfido-1,3-diphenylbarbitursäure*, C₁₀H₁₀O₃N₂S₂ = S:S < $\begin{matrix} CO \cdot N \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ >CO. Aus Bzl., + PAc., Krystalle, F. 181°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 379—85. April 1921. [31/12. 1920]. South Kensington, Imp. College of Science and Technology.) SONN.

Robert Crosbie Farmer, *Die Stabilität von Benzoylperoxyd*. Benzoylperoxyd ist in trockenem Zustande, rein oder unrein, explosiv, nicht in feuchtem oder im Gemisch mit dem 4-fachen Gewicht NaCl. Das Gemisch muß k. aufbewahrt werden, da es sich w. unter Entw. von Gas zersetzt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 40. T. 84—85. 30/4. [7/3.*] Hackney, Research Laboratories W. J. BUSH and Co., Ltd.) GROSZV.

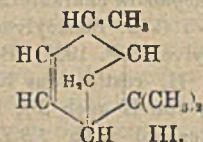
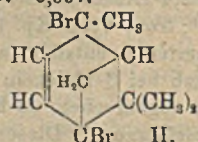
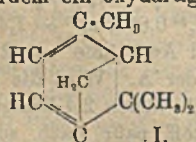
Anton Kailan, *Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung*. 12. *Über die Lage des Fumar-Maleinsäuregleichgewichtes in der durchdringenden Radiumstrahlung und über die Wirkung von letzterer und von ultraviolettem Lichte auf wässrige Lösungen von Harnstoff, Benzoesäure und Ameisensäure*. (11. Mitt. Monatshefte f. Chemie 40. 445; C. 1920. III. 131.) Entsprechend früheren Verss. an reinen Lsgg. von Fumar- und Maleinsäure in W. wurden Gemische beider Säuren, die an Maleinsäure 24, 40, 48 und 64% enthielten, in W. 2—3000 Stdn. bei 6—14° den von 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen von 80,5 bis 110,4 mg Radiummetall enthaltenden Präparaten ausgesetzt. Dabei wurden, wie bei den reinen Säuren, Titerabnahmen von 5—7% gefunden. Nimmt man an, daß diese auf die B. von Acrylsäure zurückzuführen sind, so ergibt sich aus den gestellten Leitfähigkeitsbest. mit Ausnahme einer einzigen, wo sich eine geringe Abnahme berechnet, eine Zunahme des Maleinsäuregehaltes. Die Annahme an-

nähernd als richtig vorausgesetzt, kann man schließen, daß die Lage des Gleichgewichts in der Radiumstrahlung von der im Lichte der Hg-Lampe, bei 45—50° bei 72% Maleinsäure, nicht sehr verschieden ist. — Bei der Bestrahlung einer Harnstofflsg. — 30 g in 501 cem W. — während 1632 Stdn. mit Radiumstrahlen, wie oben, wurde weder der Brechungsexponent, noch das spez. Gew. oder die Umwandlungsgeschwindigkeit in Ammoniumcyanat in einer die möglichen Vers.-Fehler übersteigenden Weise verändert; das gleiche gilt für eine 48-stdg. Bestrahlung mit einer Quarz-Hg-Lampe. Für molare Harnstofflsgg. wurde zwischen 25 u. 37° eine Vervielfachung der Rk.-Geschwindigkeit für eine Temp.-Erhöhung von 10° gefunden, in Übereinstimmung mit Verss. von FAWSITT zwischen 90 u. 99° (Ztschr. f. physik. Ch. 41. 601; C 1902. II. 935). — In einer Lsg. von Ameisensäure in W. verursachen weder mehr als 150-stdg. Bestrahlung mit einer Quarz-Hg-Lampe, noch mit Radiumstrahlen, wie oben, eine Veränderung der Dissoziationskonstante und somit Oxalsäurebildung. In beiden Fällen erfolgt Titerabnahme, die hauptsächlich auf Zers. in $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ und $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ zurückzuführen sein dürfte. — In wss. Benzoesäurelsgg. bewirken sowohl 230-stdg. Radium- wie 54-stdg. Bestrahlung mit der Quarz-Hg-Lampe Gelbfärbung und B. von reduzierenden Verb. neben Ameisensäure und Oxalsäure. Im Gegensatz zur Ameisensäure nimmt hier die Zers.-Geschwindigkeit rascher zu wie die Konz. In beiden Fällen sind nur Strahlen von geringerer Wellenlänge wie 0,34 μ wirksam. Vergleicht man die Zeiten, in denen von den durchdringenden Radiumstrahlen und dem Quarzglas-Ultraviolett unter den Vers.-Bedingungen etwa gleiche Wrkgg. erzielt werden, so ergibt sich bei der Ameisensäure das Verhältnis von ca. 270:1, bei der Benzoesäure von ca. 7 oder 8:1. — Die Alkaliaufnahme aus dem Glase spielt bei den Verss. keine Rolle. (Monatshefte f. Chemie 41. 305—17. 2/11. 1920. 14/5. 1921. Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 129. 525. [20/5.] Inst f. Radiumforschung.) BENARY.

A. Skita, Über Konfigurationsbestimmungen von stereoisomeren Polymethylenen. Vortrag (Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker, Stuttgart). (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1792; C. 1920. III. 920.) Bei der Fortsetzung der Verss. gelang es Vf., die totale Konfigurationsbest. bei dem Aminotrimethylcyclohexanon durchzuführen und die relative Lage der einen CH_3 -Gruppe zu bestimmen. Gemeinsam mit H. Kaden: *as-m-Xylidin* wird durch Behandlung mit H bei Ggw. von kolloidalem Pt glatt in 1-Amino-2,4-dimethylcyclohexan umgewandelt, welches sich durch fraktionierte Krystallisation der Benzoylverb. (F. 86° und 189°) in zwei Isomere trennen ließ. Wurde aus *as-m-Xylidin* mit HNO_2 das *as-m-Xylenol* hergestellt, so ließ sich dieses mit H in Ggw. von kolloidalem Pt in sd. essigsaurer Lsg. in das 2,4-Dimethylcyclohexanon überführen, dessen Oxim bei 96° schmolz. In saurem Medium reduziert, wurde aus diesem Oxim das Amin mit der Benzoylverb. vom F. 86° erhalten, bei der alkal. Red. das Amin mit der Benzoylverb. vom F. 198°. Durch diese Darst. und die physikalischen Eigenschaften (von H. von Auwers bestimmt), war die erste Base als *cis*- und die letzte als *trans*-2,4-Dimethylcyclohexylamin charakterisiert; *cis*-2,4-Dimethylcyclohexylamin, Kp. 16 $\frac{3}{4}$ °, D.₄²⁰ 0,862, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4573$; Benzoylverb. F. 86°; *trans*-Verb. Kp. 16 $\frac{1}{2}$ °, D.₄²⁰ 0,853, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4501$; Benzoylverb. F. 198°. Bei Zimmertemp. entsteht weder bei Aufnahme von 2 Molekeln H_2 restlos das Keton, noch bei 3 Molekeln restlos der A. Wird die Aufnahme von H nach 3 $\frac{1}{2}$ Molekeln abgebrochen, so bildet sich neben 2,4-Dimethylcyclohexanol noch 1,3-Dimethylcyclohexan. Dieser KW-stoff paßt nach seinen Konstanten in die *trans*-Reihe und unterscheidet sich von der durch katalytische Red. in Ggw. von HCl aus *m*-Xylol erhaltenen *cis*-Verb. typisch: *cis*-1,3-Dimethylcyclohexan Kp. 121°, D.₄²⁰ 0,774, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4269$, $E_{\text{D}}^{20} = 0,196$; *trans*-Verb. Kp. 119°, D.₄²⁰ 0,772, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4254$, $E_{\text{D}}^{20} = 0,230$. Die *trans*-Verb. wurde bei fortgesetzter Red. des Xylenols ausschließlich erhalten, so daß die *trans*-Stellung der Methyl-

gruppen sowohl in den Aminen als auch in den daraus mit HNO_3 erhaltenen Alkoholen anzunehmen ist; diese wurden auch durch die verschiedenen Ketonreduktionen erhalten: *cis*-2,4-Dimethylcyclohexanol, Kp. 176°, D_4^{20} 0,907, $n_D^{20} = 1,4582$, Phenylurethan ölig; *trans*-2,4-Dimethylcyclohexanol, Kp. 175°, D_4^{20} 0,900, $n_D^{20} = 1,4560$, F. Phenylurethan 96°. — (Gemeinsam mit W. Schneider). Aus dem *vic-m*-Xylenol wurde 2,6-Dimethylcyclohexanon hergestellt, aus welchem sowohl in saurer wie alkal. Lsg. nur 1 A. und bei saurer und alkal. Red. seines Oxims nur 1 Amin erhalten wurde: Bei *cis*-Stellung der CH_3 -Gruppen wären je 2 stereoisomere Alkohole und Amine zu erwarten gewesen, bei *trans*-Stellung nur einer. Somit scheiden die beiden Möglichkeiten aus, die beide Methylgruppen in *cis*-Stellung enthalten. — Gemeinsam mit Hans Häuber hat Vf. von den Toluidinen ausgehend, sämtliche struktur- und stereoisomere Methylcyclohexylamine und Methylcyclohexanole hergestellt, wobei sich von den vier bekannten drei als *trans*-Modifikationen und eine mit dem Substituenten in 1,3 sich als *cis*-Modifikation erwiesen, während die neu hergestellten *cis*-1,2- und 1,4-Dimethylcyclohexylamine und Dimethylcyclohexanole die Reihe der theoretisch möglichen Isomeren lückenlos ergänzten. Es zeigte sich nun, daß die Differenz von Dichte und Brechungsindex zwischen den *cis*- und *trans*-1,2 substituierten Aminen bedeutend größer als bei den 1,4 substituierten Aminen ist: 1-Amino-2-methylcyclohexan *cis*: Kp. 153—154°, D_4^{20} 0,877, $n_D^{20} = 1,486$, F. der Benzoylverb. 107°; *trans*: Kp. 149—150°, D_4^{20} 0,860, $n_D^{20} = 1,465$, F. der Benzoylverb. 146°; 1-Amino-4-methylcyclohexan *cis*: Kp. 152—153°, D_4^{20} 0,868; $n_D^{20} = 1,457$, F. der Benzoylverb. 116—117°; *trans*: Kp. 151—152°, D_4^{20} 0,847, $n_D^{20} = 1,451$, F. der Benzoylverb. 180°. Man kann demnach annehmen, daß das *cis*-Amin dasjenige ist, in welchem sich die NH_2 -Gruppe in *cis*-Stellung mit der in 2 befindlichen Methylgruppe befindet. Man wird infolgedessen das *cis*-Amin als *cis*-1-Amino-*cis*-2-*trans*-4-Dimethylcyclohexan (kürzer 1°-Amino-2°, 4°-Dimethylcyclohexan) und das *trans*-Amin als *cis*-1-Amino-*trans*-2-*cis*-4-Dimethylcyclohexan (kürzer 1°-Amino-2°, 4°-Dim . . .) bezeichnen. Mit dieser Nomenklatur können komplizierte polycyclische und heterocyclische hydrierte Systeme einwandfrei bezeichnet werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 230—31. 27/5. [22/5.*] Freiburg i. Br.) JUNG.

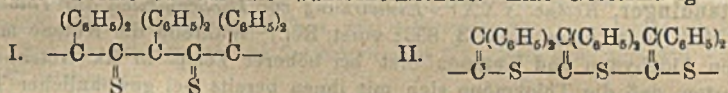
A. Blumann und O. Zeitschel, Über Verbenen (Dehydro- α -pinen) und einige seiner Abkömmlinge. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1198; C. 1913. I. 1818.) Das aus Verbenen, einem Autoxydationsprod. des Terpeninöls, über Verbenol erhaltliche Verbenen, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, hat nach Rkk. und optischem Verh. die Struktur I. Es addiert in k. Chlf.-Lsg. sehr leicht 2 Atome Br unter B. eines Dibromids, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_2 = \text{II}$.; Prismen (aus PAe.), F. 70—72°, zers. sich beim Aufbewahren; wird durch KMnO_4 in wss. oder Acetonlag. nicht angegriffen. $[\alpha]_D^{15} = +297,65^\circ$ (in Bzl., $p = 4,817$; aus l-Verbenen der $D.^{15}$ 0,8852, $\alpha_D^{15} = -74,90^\circ$). — l-Dibromid, aus d-Verbenen, F. 70—72°, $[\alpha]_D^{18} = -298,50^\circ$ (in Bzl., $p = 4,977$); dl-Dibromid, ll. Nadeln (aus k. Lg.), F. 50—52°. — Durch 15-stdg. Schütteln des Dibromids mit 2%ig. KOH erhält man ein Glykol, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Prismen (aus W.), F. 141°, außerdem ein oxydartiges Öl, $D.^{15}$ 0,997.



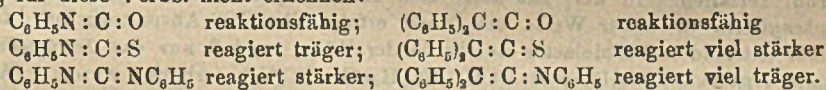
Durch Schütteln mit Zinkstaub, Eg. u. etwas W. liefert das Dibromid wieder reines Verbenen, Ausbeute 81% der Theorie; d-Dibromid gibt l-Verbenen, Kp.₁₁ 45°, Kp.₇₄₃ 158—159°, $D.^{15}$ 0,8866, $[\alpha]_D = -100,61^\circ$, $n_D^{20} = 1,49800$, Mol.-Refr. 44,57; d-Verbenen, $D.^{15}$ 0,8867, $[\alpha]_D = +100,71^\circ$. — Bei längerem Stehen scheidet sich aus Verbenen eine weiße, undeutlich krystallinische, hochschm. M. ab, fast unl. in

den gebräuchlichen Mitteln; wahrscheinlich Polymerisationsprod. — Oxydation des Verbenens mit alkal. KMnO_4 bei Zimmertemp. führt zur B. von Norpinsäure, F. 175,5 bis 176,5°. — Durch kurzes Kochen von Verbenen mit ZnCl_2 erfolgt unter starker Verharzung B. von p-Cymol. — *d-Dihydroverbene*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ = III, aus 1-Verbenen durch wiederholte Behandlung mit Na u. absol. Ag; Fl. von ausgesprochenem Pinengeruch, verhält sich dem α -Pinen sehr ähnlich; Kp_{763} 153—159°, D.²⁰ 0,8625, n_D^{20} = 1,4662, $[\alpha]_D = +36,52^\circ$; liefert mit Äthylnitrit und HCl nach WALLACH Pinen-nitroschlorid (F. 103—104°) in ebenso geringer Ausbeute wie stärker aktives Pinen, mit HCl-Gas Pinenhydrochlorid, F. 130°, mit 10%ig. H_2SO_4 bei 24-stdg. Schütteln cis-Terpinhydrat, F. 117°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 887—94. 7/5. [8/2.] Hamburg-Billbrook, Lab. von A. DEPPE Söhne.) HÖHN.

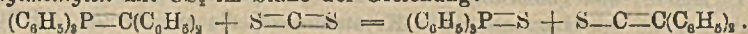
H. Standinger, G. Rathsam und F. Kjelsberg, *Ketene XXXIV: Über das Diphenylthioketen* (XXXIII. Mitt. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1105; C. 1920. III. 545). Der Ersatz der CO-Gruppe durch die CS Gruppe äußert sich bei verschiedenen Verbindungsklassen bekanntlich nicht in gleichsinniger Weise. Während die Thioaldehyde und Thioketone weit unbeständiger sind als die entsprechenden CO-Verbb., sind umgekehrt die Senföle reaktionsträger als die Isocyanate. Da die Ketene den Isocyanaten analog gebaut sind, sollte man erwarten, daß die Thioketene beständiger sind als jene. Beim *Diphenylthioketen* ist das nicht der Fall. Es lagert sich sofort zu einem hochmolekularen, sehr beständigen Polymerisationsprod. um, für dessen Formulierung 2 Möglichkeiten in Betracht kommen. Die Vff. halten Formel II. für die wahrscheinlichere. Eine Gesetzmäßigkeit in der



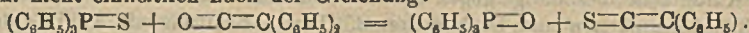
Änderung der Eigenschaften läßt sich, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist, für diese Verbb. nicht erkennen:



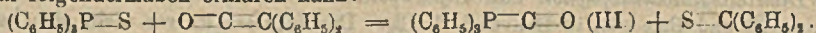
Zur Darst. des polymeren Diphenylthioketens wurden verschiedene Methoden herangezogen, von denen aber nur 2 zum Ziele führten. P_2S_5 wirkt auf *Diphenylcissigester* und *Diphenylthiolessigester* unter Abspaltung von Mercaptan ein, doch konnte das Thioketen nicht erhalten werden. Ebenso wenig war die Behandlung von Diphenylketen mit P_2S_5 , CS_2 oder Senföl von Erfolg. Die Gewinnung des Diphenylthioketens gelang schließlich durch Umsetzung von *Triphenylphosphindiphenylmethylen* mit CS_2 im Sinne der Gleichung:



Ferner setzt sich *Triphenylphosphinsulfid* mit *Diphenylketen* um, doch verläuft die Rk. nicht einheitlich nach der Gleichung:



Als weiteres Reaktionsprod. tritt nämlich noch *Thiobenzophenon* auf, dessen B. man folgendermaßen erklären kann:



Verb. III konnte nicht isoliert werden. Vermutlich zerfällt sie sofort in CO u. *Triphenylphosphin*. *Triäthylphosphinsulfid* reagiert wie die Phenylverb., doch sind die Ausbeuten an polymerem Thioketen schlechter.

Experimenteller Teil. *Diphenylelessigsäurethiolester*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{SC}_6\text{H}_5$, wurde durch Schütteln von Diphenylelessigsäurechlorid mit Äthylmercaptan in verd. NaOH erhalten. Aus PAe. umkrystallisiert, F. 50°, Ausbeute fast quantitativ. *Polymeres Thioketen*, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CS}]_x$. 1. 3 g Triphenylphosphindiphenylmethylen

und 5 ccm CS₂ werden ca. 16 Stdn. auf 60° erhitzt; beim Erkalten Abscheidung des Triphenylphosphinsulfids. Die Mutterlaugen geben nach Eindunsten und Extraktion mit Eg. das polymere Keten. — 2. Triphenylphosphinsulfid und Diphenylketen im mol. Verhältnis 1:1 werden im Bombenrohr 3 Tage auf ca. 85° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entströmt ein brennbares Gas (CO?). Dem Röhreninhalt wurde mit PAe. Thiobenzophenon entzogen, während der unl. Teil neben großen Mengen unveränderten Triphenylphosphinsulfids eine kleine Menge des polymeren Ketens enthält. Daneben entstehen noch in geringer Menge andere Prodd., deren Charakterisierung bisher nicht gelang. — 3. Läßt man 2 Mol. Diphenylketen auf 1 Mol. Triphenylphosphinsulfid in Benzollsg. 10 Stdn. bei 60° einwirken, so wird die Ausbeute an Thioketen beträchtlich erhöht. Das polymere Diphenylthioketen ist in A., Ä. und Eg. fast unl., in Bzl. löst es sich kolloidal und kann durch die angeführten Lösungsmittel wieder gefällt werden. Das gelbe amorphe Prod. hat den F. ca. 262°. Bei höherem Erhitzen wird es nicht entpolymerisiert, sondern erleidet vollständige Zers. Es ist sehr beständig. Diphenylthioacetanilid, (C₆H₅)₂CH·CSNHC₆H₅. Aus äquimolekularen Mengen Anilin und Thioketen im Bombenrohr bei 5-stündigem Erhitzen auf 220—240°. Aus A. umkrystallisiert, ist es eine schwach gelb gefärbte Substanz, F. 182°. Diphenylacetyl-diphenylamidin, (C₆H₅)₂CH·C(:NC₆H₅)(NHC₆H₅), wird erhalten bei mehrstündigem Erhitzen von Diphenylthioketen mit einem Überschuß von Anilin, F. 111°. (Helv. chim. Acta 3. 853—61. 1/12. [29/10.] 1920. Zürich, Eidg. technische Hochschule.)

OHLE.

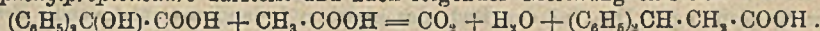
H. Staudinger, Ketene. XXXV. Einwirkung von Diphenylketen auf Thioketone. (XXXIV. Mitt. Helv. chim. Acta 3. 853; vorst. Ref.) Während die Ketene mit gewöhnlichen Aldehyden und Ketonen erst bei höherer Temp. in Rk. treten, sollte man erwarten, daß die Thioketone sich mit ihnen bereits bei gewöhnlicher Temp. umsetzen unter B. von Thiolactonen, die bei höherer Temp. in COS u. ungesättigte Verb. zerfallen. In der Tat setzt sich Tetramethyldiamidothiobenzophenon mit Diphenylketen in dieser Weise um, doch erfolgt die COS-Abspaltung aus dem primär entstandenen Thiolacton bereits in der Kälte, so daß nur das Tetramethyldiamidodiphenyldiphenyläthylen, [(CH₃)₂NC₆H₄]₂C:C(C₆H₅)₂, erhalten wurde. Thiobenzophenon und *p*-Dimethoxythiobenzophenon geben zwar ebenfalls eine Verb. der Bruttoformel C₂₇H₂₀OS, bezw. C₂₀H₂₄O₂S, die jedoch beim Erhitzen kein COS abgeben, sondern wieder in die Komponenten zerfallen. Es liegt daher kein Thiolacton vor. Die Konst. dieser Verb. wurde noch nicht aufgeklärt. Thiosäureester, Thiosäureamide und Chloride wirken nicht auf Diphenylketen ein.

Experimenteller Teil: Mit H. W. Klever, St. Bereza und A. Corvi. Verb., C₂₇H₂₀OS, aus Thiobenzophenon und Diphenylketen. Sie entsteht aus den Komponenten in äth. Lsg. als weiße Krystallmasse, die aus Aceton, CHCl₃ oder CH₂Cl₂ umkrystallisiert wird. F. 180—181°, unl. in Ä. und Bzl. Die Verb. ist in der Kälte sehr beständig gegen Säuren und Alkalien. Beim Erhitzen zerfällt sie in Thiobenzophenon und Diphenylketen. Durch Erhitzen mit Anilin entstehen Diphenylacetanilid und Thiobenzophenon bzw. Benzophenonanilin. Verb. C₂₀H₂₄O₂S aus Dimethoxythiobenzophenon und Diphenylketen in trockenem Ä. Das Prod. ist swl. in Ä. und PAe., ll. in Bzl. und CHCl₃. Das farblose Pulver färbt sich beim Erhitzen über 80° blau unter Zerfall in seine Komponenten. (Helv. chim. Acta 3. 862—65. 1/12. [29/10.] 1920. Zürich, Eidg. techn. Hochschule.)

OHLE.

J. Herzog und Marianne Schleiffer, Über Benzilsäure. Im Anschluß an die entsprechenden Verss. mit Isogalloflavinderivv. (LIEBIGS Ann. 421. 283; C. 1921. I. 217) haben Verff. das Verh. der Benzilsäure, (C₆H₅)₂C(OH)·COOH, gegen Essigsäureanhydrid und Natriumacetat mit und ohne Zn-Staub untersucht. Mit Essigsäureanhydrid allein oder weniger gut bei Ggw. von Natriumacetat entsteht die

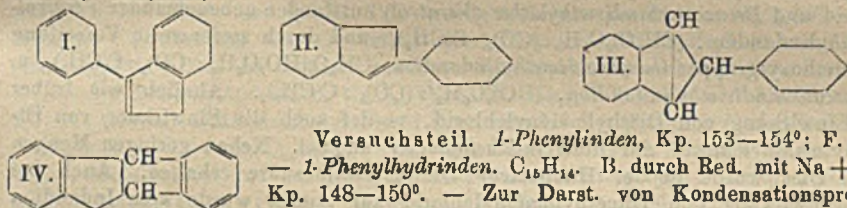
schon bekannte *Acetylbenzilsäure*, Krystalle aus CH_3OH oder Bzl., F. 94–96° (Schmelze bis 140° unverändert). Frühere abweichende Angaben sind auf partielle Verseifung durch feuchte Lösungsmittel zurückzuführen. Beim Behandeln der Benzilsäure mit Essigsäureanhydrid, Na-Acetat und Zn-Staub entsteht neben Acetylbenzilsäure eine Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ vom F. 144–146°, die höchstwahrscheinlich β, β -*Diphenylpropionsäure* darstellt und nach folgender Gleichung entsteht:



Methylester, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Krystalle aus PAe., F. 56–59°. Die bei vorstehender Rk. als wahrscheinlich anzunehmenden Zwischenprodd. *Benzophenon* oder *Benzhydryl* reagieren an sich in ganz anderer Weise. Ersteres wird von Anhydrid und Na-Acetat nicht verändert, bei Ggw. von Zn-Staub entsteht das schon bekannte *Benzpinakon* $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Krystalle aus Bzl., F. 169–172°, das offenbar sehr schwierig zu acetylieren ist. *Benzhydryl* liefert mit und ohne Zn-Staub nur das bekannte *Acetylbenzhydryl* vom F. 39–41° (Krystalle aus PAe.). *Benzilsäuremethylester* ist ebenfalls schwer acetylierbar. Bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid, Na-Acetat und Zn-Staub entsteht aber *Acetylbenzilsäuremethylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4 = (\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{OCO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{COOCH}_3$, Krystalle aus CH_3OH , F. 122–125°. Eignet sich gut zur Charakterisierung der schwer zu reinigenden Acetylbenzilsäure. (LIERIGS Ann. 422. 326–32. 24/2. 1921. [6/10. 1920.] Wien, I. Chem. Inst. der Univ.)

POSNER.

Fritz Mayer und Adolf Sieglitz, gemeinsam mit **Willy Ludwig**, *Über die Isomerisierung des 1-Phenylindens bei der pyrogenen Destillation (ein neuer Kohlenwasserstoff)*. Bei der pyrogenen Dest. von 1-Phenylinden (I.) entsteht ein KW-stoff, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$, der verschieden ist von 2-Phenylinden (II.), und dem nach Vff. Formel III. oder IV. zukommt.



Versuchsteil. 1-Phenylinden, Kp. 153–154°; F. 23°. — 1-Phenylhydrinden, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$. B. durch Red. mit Na + A., Kp. 148–150°. — Zur Darst. von Kondensationsprodd. des Phenylindens mit Aldehyden gibt man zum Gemisch

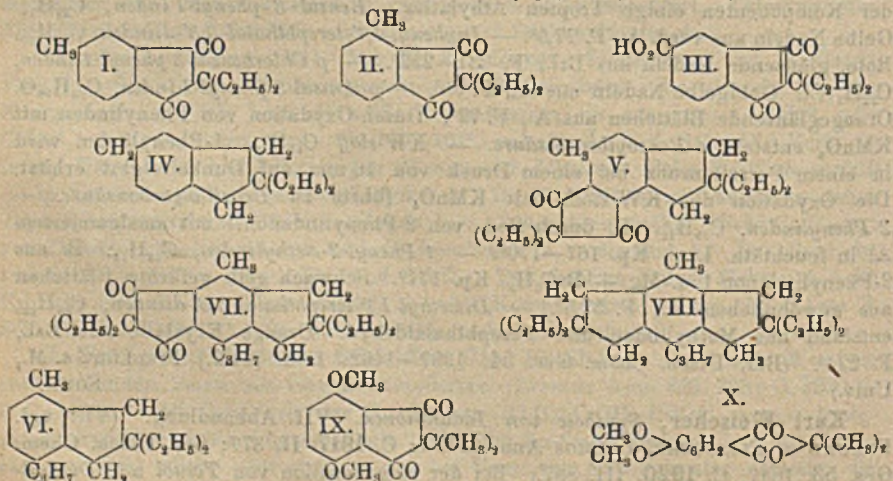
der Komponenten einige Tropfen Äthylalag.: *Benzal-3-phenyl-1-inden*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}$. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 77,5°. — *Diphenyl-1,1'-terephthalal-3,3'-diinden*, $\text{C}_{28}\text{H}_{22}$. Rote, glänzende Nadeln aus Bzl., F. 231–232°. — *p-Chlorbenzal-3-phenyl-1-inden*, $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{Cl}$. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 95°. — *p-Anisal-3-phenyl-1-inden*, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}$. Orangeglänzende Blättchen aus A., F. 79°. Durch Oxydation von Phenylinden mit KMnO_4 entsteht *o-Benzoylbenzoesäure*. — *KW-stoff* $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$. 1-Phenylinden wird in einem Porzellanrohr bei einem Druck von 16 mm auf Dunkelrotglut erhitzt. Die Oxydation des KW-stoffs mit KMnO_4 führte zu *Benzil-o-carbonsäure*. — 2-Phenylinden, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$. B. durch Red. von 2-Phenylindanon-1 mit amalgamiertem Al in feuchtth. Lsg., Kp. 167–170°. — 1-Phenyl-2-methylinden, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}$. B. aus 2-Phenylindanon-1 u. $\text{Mg} + \text{BrC}_6\text{H}_5$, Kp. 177°. Schwach gelb gefärbte Blättchen aus gewöhnlichem A., F. 57,5°. — *Dimethyl-1,1'-terephthalal-3,3'-diinden*, $\text{C}_{28}\text{H}_{22}$, entstand aus Methylinden und Terephthalaldehyd. Orange Krystalle aus Bzl., F. 224°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1397–1402. 11/6. [24/2.] Frankfurt a. M., Univ.)

SONN.

Karl Fleischer, *Synthese von Indandionen*. VII. Abhandlung. (VI.: vgl. FREUND u. FLEISCHER, LIERIGS Ann. 414. 1; C. 1917. II. 377; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1847; C. 1920. III. 887.) Bei der Kondensation von Toluol mit Diäthyl-

malonylchlorid entstehen die drei möglichen Prodd. nebeneinander, nämlich *Benz-5-methyl-2-diäthylindan-1,3-dion* (I.) und *Benz-4-methyl-2-diäthylindan-1,3-dion* (II.), die beide mit Wasserdämpfen flüchtig sind, sowie das nicht flüchtige *Diäthyl-dip-toluylmethan*, $(C_2H_5)_2C(CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$, deren Konst. erwiesen werden konnte. Bei der Oxydation der erstgenannten Verb. wird zuerst die CH_3 -Gruppe unter B. von *Benz-2-diäthylindan-1,3-dion-5-carbonsäure* (III.) oxydiert, u. dann erst der Indandionring gesprengt. Das bei der Red. des gleichen Indandions entstehende *Benz-5-methyl-2-diäthylhydrinden* (IV.) kondensiert sich noehmals mit Diäthylmalonylchlorid zu *Benz-5-methyl-2-diäthyl-7-diäthyl-v-dihydrinden-6,8-dion* (V.). *Benz-4-methyl-2-diäthylindan-1,3-dion* liefert bei der Red. eine ölige Verb., die nicht die erwartete Zus. $C_{14}H_{20}$, sondern $C_{14}H_{22}$ hat, und deren Konst. nicht aufgeklärt werden konnte. Das schon früher (FREUND und FLEISCHER, LIEBIGS Ann. 373. 297; C. 1910. II. 314) beschriebene *Cymoldiäthylindandion* gibt bei der Reduktion *Benz-4-methyl-7-isopropyl-2-diäthylhydrinden* (VI.), das bei erneuter Kondensation mit Diäthylmalonylchlorid *Benz-4-methyl-8-isopropyl-2-diäthyl-6-diäthyl-3-dihydrinden-5,7-dion* (VII.) u. durch dessen Reduktion das entsprechende Dihydrinden (VIII.) liefert. Auch mit Acetylchlorid wurde das Hydrinden VI. kondensiert, doch konnte nicht sicher festgestellt werden, in welche Stelle das Acetyl eintritt. Auch bei der Kondensation von α - u. β -*Methylnaphthalin* mit Diäthylmalonylchlorid konnten die entstehenden Prodd. nicht aufgeklärt werden.

Im Anschluß an frühere Kondensationsverss. mit Phenoläthern (LIEBIGS Ann. 409. 268; C. 1915. II. 831) wurde bei der Einw. von *Dimethylmalonylchlorid* auf *Hydrochinondimethyläther* neben *Benz-4,7-dimethoxy-2-dimethylindan-1,3-dion* (IX.) ein *Isobutyrylhydrochinonmonomethyläther* und in kleinen Mengen *Benz-4-oxy-7-methoxy-2-dimethylindan-1,3-dion* (analog IX.) erhalten. Aus *Dimethylmalonylchlorid* und *Brenzcatechindimethyläther* (*Veratrol*) entstanden nebeneinander *Veratrol-dimethylindandion*, $(CH_3O)_2C_6H_2 : (CO)_2 : C(CH_3)_2$, und durch stufenweise Verseifung der Methoxylgruppen *Guajacoldimethylindandion*, $(CH_3O)(HO)C_6H_2 : (CO)_2 : C(CH_3)_2$, u. *Brenzcatechindimethylindandion*, $(HO)_2C_6H_2 : (CO)_2 : C(CH_3)_2$. Ähnlich wie früher die Einwirkung von Diäthylmalonylchlorid, verlief auch die Einwirkung von Dimethylmalonylchlorid auf *Resorcindimethyläther* anomal. Neben geringen Mengen eines Öles wurde in der Hauptsache *Dimethylmalonsäure* erhalten. Auch bei der Einwirkung von *Dimethylmalonylchlorid* auf *Anisol* wurde kein Indandion beobachtet. Es entstand anscheinend ein *Isobutyrylphenol*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$,



und ein neutrales Öl, das vielleicht der Formel $C_9H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ entspricht. Im ganzen ist das Diäthylmalonylchlorid zur Gewinnung von Indandionderiv. mit Phenoläthern viel geeigneter als das Dimethylmalonylchlorid, weil dieses gern als Isobutyrylchlorid reagiert.

Versuche. (Gemeinsam mit Walter Wolfgang Melber.) *Benz-5-methyl-2-diäthylindan-1,3-dion*, $C_{14}H_{10}O_2$ (I.). Krystallisiert aus. Krystalle aus CH_3OH , F. 49–50°. — *Benz-4-methyl-2-diäthylindan-1,3-dion*, $C_{14}H_{10}O_2$ (II.). Hellgelbes Öl, Kp_{14} 140–155°. — *Diäthyl-di-p-tolylmethan*, $C_{21}H_{24}O_2 = (C_6H_4)_2C(CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. Nicht mit Wasserdampf flüchtig. Kp_{13} 215–270°. Mkr. prismatische Säulen aus CH_3OH . F. 94–95°. Reagiert nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin. Liefert beim Kochen mit starker KOH p-Tolylsäure. Das obige Indandion vom F. 49–50° liefert mit HNO_3 bei 160° *Trimellithsäure*, $C_9H_6O_6 = C_6H_3(COOH)_3$ ^{1,3,4}, bei 145° anscheinend *Benz-2-diäthylindandion-5-carbonsäure*, $C_{14}H_{14}O_4$ (III.), Krystalle vom F. 136–137°. Das ölige Indandion lieferte in gleicher Weise *Isophthal-säure*. Mit rauchender HNO_3 u. konz. H_2SO_4 bei 100° liefert das Indandion vom F. 49–50° *Mononitrobenz-5-methyl-2-diäthylindan-1,3-dion*, $C_{14}H_{10}O_2N$. Gelbe Krystalle aus A., F. 82–83° nach vorherigem Erweichen. — *Benz-5-methyl-2-diäthylhydrinden*, $C_{14}H_{20}$ (IV.). Aus Benz-5-methyl-2-diäthylindan-1,3-dion beim Kochen mit amalgamierten Zinkspänen und konz. HCl. Öl, Kp_{13} 123–127°, D_{20}^{25} 0,9197, $n_D^{20} = 1,51055$. — *KW-stoff* $C_{14}H_{22}$. Aus Benz-4-methyl-2-diäthylindan-1,3-dion bei analoger Reduktion. Öl, Kp_{13} 110–116°, D_{20}^{22} 0,9007, $n_D^{20} = 1,50742$. — *Benz-5-methyl-2-diäthyl-7-diäthyl-v-dihydrindan-6,8-dion*, $C_{21}H_{28}O_2$ (V.). Aus Benz-5-methyl-2-diäthylhydrinden und Diäthylmalonylchlorid mit $AlCl_3$. Braunes Öl, Kp_{16} 212–221°. — *Benz-4-methyl-7-isopropyl-2-diäthylindan-1,3-dion* [*Cymoldiäthylindandion*], $C_{17}H_{22}O_2$. Analog aus p-Cymol u. Diäthylmalonylchlorid. Gelbe Krystalle, F. 37–38,5°; der größte Teil wurde aber nur als Öl vom Kp_{14} 170–180° erhalten. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 bei 160° *Mellyphansäure*, $C_9H_2 \cdot (COOH)_3$ ^{1,3,4}, u. bei der Reduktion mit amalgamiertem Zn und HCl *Benz-4-methyl-7-isopropyl-2-diäthylhydrinden*, $C_{17}H_{20}$ (VI.), Fl., Kp_{15} 157–165°, D_{20}^{22} 0,9148, $n_D^{20} = 1,5112$. Gibt mit Diäthylmalonylchlorid *Benz-4-methyl-8-isopropyl-2-diäthyl-6-diäthyl-3-dihydrindan-5,7-dion*, $C_{14}H_{24}O_2$ (VII.). Öl, Kp_{30} 236–242°. Liefert bei der Oxydation *Mellithsäure* und bei der Red. *Benz-4-methyl-8-isopropyl-2-diäthyl-6-diäthyl-3-dihydrinden*, $C_{14}H_{28}$ (VIII.). Hellgelbes Öl, Kp_{13} 215–220°, D_{20}^{22} 0,9466, $n_D^{20} = 1,5247$. Farblose Spieße aus A., F. 69–71°. — *Benz-4-methyl-5(6)?-acetyl-7-isopropyl-2-diäthylhydrinden*, $C_{19}H_{28}O$ (analog VI.). Aus Benz-4-methyl-7-isopropyl-2-diäthylhydrinden mit Acetylchlorid und $AlCl_3$. Gelbes Öl, Kp_{14} 190–195°. — α -*Methylnaphthalin* gibt mit Diäthylmalonylchlorid und $AlCl_3$ ein Öl von der Zus. $C_{18}H_{18}O_2$ eines α -*Methylnaphthdiäthylindandions* vom Kp_{14} 234–236°, das aber wahrscheinlich ein Gemisch darstellt. Aus β -*Methylnaphthalin* gibt in gleicher Weise anscheinend ein Gemisch von isomeren β -*Methylnaphthdiäthylindandionen*, $C_{18}H_{18}O_2$, hellgelbes Öl, Kp_{15} 233–239°; in kleinen Mengen entstanden Nadeln vom F. 79–82°.

(Gemeinsam mit Johann Stemmer.) *Hydrochinodimethyläther* lieferte mit Dimethylmalonylchlorid folgende drei Verb.: *Benz-4,7-dimethoxy-2-dimethylindan-1,3-dion*, $C_{15}H_{14}O_4$ (IX.), Krystalle aus W., F. 170–171° nach vorübergehender Erweichung. Bräunlichgrün l. in konz. H_2SO_4 . — *1-Isobutyryl-5(6)-oxy-2(3)-methoxybenzol*, $C_{11}H_{14}O_3$. Öl, Kp_{25} 163°, braun l. in konz. H_2SO_4 , mit bräunlichgrüner Fluorescenz in Alkali. — *Benz-4-oxy-7-methoxy-2-dimethylindan-1,3-dion*, $C_{15}H_{12}O_4$ (analog IX.). Weißes Pulver aus Lg., F. 132–134°, bräunlichgrün l. in konz. H_2SO_4 , die alkal. Lsg. fluoresciert stark. — *Veratrol* lieferte analog folgende Verb.: *Veratrol-dimethylindandion*, $C_{15}H_{14}O_4$ (X.), Krystalle aus A., F. 228°. — *Guajacoldimethylindandion*, $C_{17}H_{12}O_4$, Spieße aus A., F. 192° nach vorheriger Erweichung, schwach

gelb löslich in konz. H_2SO_4 ; die alkal. Lsg. fluoresciert schwach gelb. — *Brenzcatechindimethylindandion*, $C_{11}H_{10}O_4$. Blättchen aus Alkohol, F. 297°. Schwach gelb löslich in konz. H_2SO_4 , die alkal. Lösung fluoresciert braun. — *Acetylguajacoldimethylindandion*, $C_{14}H_{14}O_5$. Nadeln aus A., F. 176—177°, ll. in Ä., Bzl., Chlf. — *Diacetylbrenzcatechindimethylindandion*, $C_{15}H_{14}O_6$. Nadeln, F. 152°. — *Verb.* $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_6H_5$ (?). Aus Anisol u. Dimethylmalonylchlorid. Neutrales Öl, Kp_{19} 150—160°, rotbraun l. in konz. H_2SO_4 . Als Nebenprod. entsteht anscheinend ein *Isobutyrylphenol*, $C_{10}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ (?), Öl, Kp_{20} 125—135°. (LIEBIGS Ann. 422. 231—65. 24/2. 1921. [1/6. 1920.] Frankfurt a/M., Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

A. L. von Steiger, *Ein Beitrag zur Summationsmethodik der Molekularrefraktionen, besonders bei aromatischen Kohlenwasserstoffen*. Die experimentellen Werte der Molekularrefraktionen des Bzl, Naphthalins und Diphenyls lassen sich mit befriedigender Genauigkeit zueinander in Beziehung bringen auf Grund der bei den thermochemischen Berechnungen benutzten Annahme, daß alle (C—C)-Bindungen und alle (C—H)-Bindungen in aromatischen KW-stoffen untereinander gleich, von den aliphatischen jedoch verschieden sind. Während die konsequente Durchführung der Zerlegung der Molekularrefraktionen in Atomrefraktionen bei den aromatischen KW-stoffen zu einem physikalisch unbefriedigenden Resultat führt, ist die Übereinstimmung der aus Bindungskonstanten summierten Werte der aromatischen KW-stoffe mit den experimentellen Werten im großen und ganzen recht befriedigend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1381—93. 11/6. [1/4.] München, Physikal.-chem. Abt. d. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

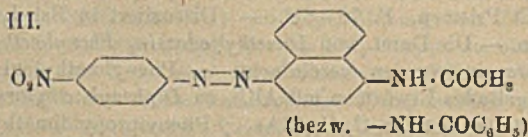
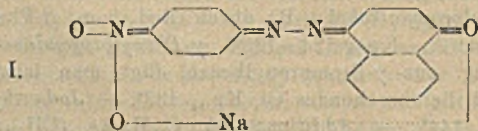
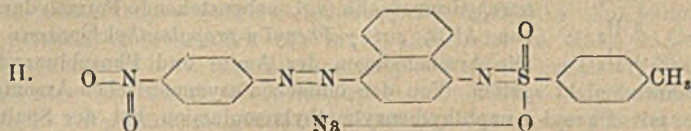
SONN.

F. Henning, *Über die Verbrennungswärme von Benzoesäure, Naphthalin und Rohrzucker. Eine kritische Betrachtung*. Vf. hat die Verbrennungswärmemessungen der verschiedenen Forscher einer kritischen Betrachtung unterzogen, um festzustellen, welche Substanzen sich für Normalbest. eignen, wenn eine absolute Eichung des Calorimeters vorangegangen ist. Er kommt zu dem Ergebnis, daß eigentlich kein Stoff dazu geeignet ist; denn die absoluten Verbrennungswärmen, welche die einzelnen Beobachter ermittelt haben, weichen noch bis zu 2,5% vom Mittelwert ab. Vf. schlägt darum folgendes Ausgleichsverf. vor: Zieht man von den Verhältniszahlen nur diejenigen heran, die nicht aus den absoluten Best. gebildet sind, unter der Annahme, daß die absoluten Werte der Messungen von FISCHER u. WREDE (Ztschr. f. physik. Ch. 69. 218; C. 1910. I. 83) u. DICKINSON (Bull. of the Bureau of Standards 11. 190) die doppelte prozentische Genauigkeit besitzen, wie jede einzelne der anderen absoluten und relativen Zahlen, so bekommt man die wahrscheinlichsten Werte für die Verbrennungswärmen von Benzoesäure, Naphthalin und Rohrzucker. Für die Eichung des Verbrennungscalorimeters sollen alle drei Substanzen verwendet werden. (Ztschr. f. physik. Ch 97. 467—77. [8/2.] Charlottenburg, Physikalische Reichsanstalt.)

E. RONA.

W. König und K. Köhler, *Aromatische Acylamine als Azokomponenten*. Zu der Frage der Kupplung von Diazoverbb., die in letzter Zeit durch DIMBOTH, AUWERS, KARRERS und besonders K. H. MEYERS Untersuchungen gefördert wurde, bringen Vf. neues Material. Sie griffen zunächst die Beobachtung WITTS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2370) auf, daß die α -Naphthylamide der Benzolsulfosäuren in alkal. Lsg. mit Benzoldiazoniumsalzen wie Phenole zu kuppeln vermögen. Noch leichter bilden sich Azofarbstoffe aus den p-Toluolsulfosäure- α - und β -Naphthylamiden und diazotiertem p-Nitranilin, deren Analogie mit den entsprechenden Naphtholverb. u. a. durch die parallel laufenden, auf Herst. meri-chinoider Zustände beruhenden Anhalochromieerscheinungen dargetan wird. (Unter Anhalochromie wird in Analogie zu der meist als Halochromie bezeichneten Kathalochromie, bei der ein Kation den Farbträger bildet, die Farbvertiefung verstanden,

die im Gefolge der Salzbildung einer Pseudosäure mit Metallhydroxyden auftritt.) Die Arylsulfamidgruppe ist kein so starkes Auxochrom wie das Hydroxyl, die anhalochromen Salze der α -Naphthylverb. entsprechen nach HANTZSCH (Ber. Dtsch.



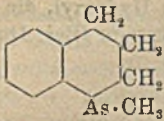
Chem. Ges. 52. 493; C. 1919. I. 943) den Formeln (I) und (II.). Entsprechend der Erwartung, daß bei der Farbstoffbildung die Naphthylamide nur in der „Sulfenolform“ $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}:\text{S}(\text{O})(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ reagierten, wurden Methyl α - u. Methyl β -naphthylamid der p-Toluolsulfosäure mit negativem Erfolg

zu koppeln versucht. Vf. prüften ferner, ob nicht Acylamino Diazokupplung unter Umständen eingehen, was bisher als unmöglich galt, wie früher das Kupplungsvermögen der Phenoläther. An zwei Beispielen, am *N*-Acetyl- und am Benzoyl- α -naphthylamin konnten sie feststellen, daß diese Amide mit diazotiertem p-Nitranilin in essigsaurer Lsg. bei 0° die normalen Kupplungsprodd. (III.) liefern. Die Konst. wurde durch die Synthese der Acetylverb. aus p-Nitrobenzolazo α -naphthylamin mit Acetylchlorid und Pyridin bewiesen. Die Kupplung verläuft mit sehr geringer Geschwindigkeit; erst innerhalb 5 Tagen gelang es, ca. 20% an Azokörper bei der Acetylverb. zu erhalten. Die Rk. soll weiter verfolgt werden. — 4-(4'-Nitrobenzolazo)-1-(p-toluolsulfonylamidonaphthalin (Na-Salz vgl. II.), $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}$, beim Zufießen von durch Acetat abgestumpftem p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid zu einer Lsg. der äquivalenten Menge α -Naphthyl-p-toluolsulfamid in etwas mehr als berechneter Menge n. KOH; dunkelbraunroter, auf Zusatz von Eg. oranger Nd.; ziegelrote Nadelchen aus Eg., F. 210°, wl. in A. — 1-(4'-Nitrobenzolazo) 2-(p-toluolsulfonylamidonaphthalin, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}$. Darst. analog der β -Verb. ziegelrote Nadeln, F. 204°, zwl. in A. — 1-(p-Toluolsulfonylmethylamino)naphthalin, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{NS}$, aus p-Toluolsulfonyl- α -naphthylamin in KOH mit Dimethylsulfat beim Schütteln und kurzem Kochen. Perlmutterglänzende, weiße Blättchen, F. 124—125°. — 4-(4'-Nitrobenzolazo)-1-(acetylamino)naphthalin, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_4$ (III.), aus Acet- α -naphthalid in essigsaurer Lsg. mit abgestumpftem p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid bei ca. 1-wöchentlichem Stehen im Eisschrank bei 0°; aus der rotgelb gefärbten Fl. braunrote Kristallmasse, ca. 21% Ausbeute. Braunrote Nadelchen aus Eg., F. 235—286°, unl. in W., wl. in A. und Bzl., rubinrote Anhalochromie mit konz. Natronlauge in A., entsteht auch beim Kochen von p-Nitrobenzolazo α -naphthylamin mit Eg.-Anhydrid, bezw. mit Acetylchlorid und Pyridin. — 4-(4'-Nitrobenzolazo)-1-(benzoylamino)naphthalin, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_4$ (III.), durch Kupplung von 2 g N-Benzoyl- α -naphthylamin in 160 ccm Eg. + 20 ccm W. mit 20 ccm 0,4-n. p-Nitrobenzoldiazohydratlsg. bei 0°. Erst nach 5 Tagen Beginn der Farbstoffabcheidung; nach 8 Tagen 0,2 g. Braunrote Nadelchen, aus Eg., F. 214—215°. Mit Natronlauge in A. rotviolette Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 981. 7/5. [19/2] Dresden. Techn. Hochsch., Lab. f. Farbenchemie.)

BENARY.

George Joseph Burrows und Eustace Ebenezer Turner, Versuche zur Dar-

stellung von Verbindungen mit optisch-aktivem Arsenatom. (Vgl. BURROWS und



TURNER, Journ. Chem. Soc. London 117. 1373; C. 1921. I. 444) Vff. stellten zunächst in geringer Menge *As-Methyltetrahydroarsinolin* (vgl. nebenstehende Formel) durch Einw. von AlCl_3 auf γ -Phenyl-*n*-propylmethylchlorarsin dar. — Die Arsenanalogen der Amin- und Phosphinoxide ließen

sich anscheinend nicht spalten. Von den einfachen asymmetrischen Arsoniumverbb. gaben die mit Phenyl- α -naphthylbenzylmethylarsoniumion bei der Spaltung mit Bromcamphersulfonsäure eindeutige Ergebnisse.

Experimentelles. γ -Phenylpropylalkohol. B. durch Red. von β -Phenylpropionsäureester mit Na u. absol. A. Kp.₁₆ 124—125°. γ -Phenylpropyldimethylarsin, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{As}$. Zur Grignardslg. aus γ -Brompropylbenzol fügt man langsam Dimethyljodarsin. Farbloses, stark lichtbrechendes Öl, Kp.₁₄ 133°. — *Jodmethylat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{JAs}$. Aus W. Nadeln, F. 144°. — *Additionsverbb.* $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{As}$, $(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$. Aus Ä., CH_3OH oder konz. HCl Prismen, F. 78—81°. — Dissoziiert in Bzl.-Lsg. vollständig in die Komponenten. — Die Darst. von *Dimethyljodarsin*, *Phenylmethyljodarsin* und *Phenylmethylchlorarsin* wurden vereinfacht. — Phenylmethylchlorarsin läßt sich mit Bzl. durch gelindes Erwärmen mit AlCl_3 zu *Diphenylmethylarsin* kondensieren. — *Phenylpropylmethylchlorarsin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ClAs}$. γ -Phenylpropyldimethylarsin wird mit Cl in CCl_4 -Lsg. behandelt, der Rückstand nach dem Verdampfen des CCl_4 auf 160—180° erhitzt. Farblose Fl., Kp.₁₄ 164—167°. — γ -Phenylpropylmethylbromarsin, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrAs}$. Farblose Fl., Kp.₁₆ 177—180°. — *As-Methyltetrahydroarsinolin* (s. Formel), $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{As}$. Ein Gemisch von Chlorarsin (oder Bromarsin), CS_2 (oder Bzl.) und AlCl_3 wird 3 Stdn. lang gelinde erhitzt. Nach dem Zus. mit Eis wird mit CCl_4 extrahiert. Farblose Fl., Kp.₁₄ 140°. Stark lichtbrechend; besitzt einen Geruch, der schwach an Chinolin erinnert. — *Jodmethylat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{JAs}$. Aus A. oder W. Prismen, F. 235°. Eine h. alkoh. Lsg. hat eine gelbe Farbe, die beim Abkühlen verschwindet. — *Pt-Doppelsalz*, $2\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{As}$, H_2PtCl_6 . Gelbes, mkr. Pulver, F. 170°. — *Pikrat* und *Pikrolonat* sind gelbe, krystallinische Verbb. — *Phenyl- γ -phenylpropylmethylarsin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{As}$. Zur Grignardslg. aus γ -Brompropylbenzol fügt man langsam Phenylmethyljodarsin. Farbloses, stark lichtbrechendes Öl, Kp.₁₇ 208°. — *Jodmethylat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{JAs}$. Rhomboedrische Krystalle, F. 102°. — *Phenyl- α -naphthylmethylarsin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{As}$. Aus Naphthalin-MgBr und Phenylmethyljodarsin. Krystallinische M., F. 58°; Kp.₁₇ 236—238°. Ll. in Ä., krystallisiert am besten aus A. — *Phenyl- α -naphthylmethylarsinoxid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{OAs}$. Dem Arsin in Chlf.-Lsg. addiert man Br und zers. dann mit wss. NaOH. Aus Toluol Prismen, F. 175°. — *Oxyphenyl- α -naphthylmethylarsonium- α -bromcamphersulfonat*, $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{BrSAs}$. Scheidet sich aus der Lsg. in Essigester beim Abkühlen aus. F. 161°. — *Methyläthyljodarsin*, $\text{C}_3\text{H}_9\text{JAs}$. B. durch Red. von Äthylidijodarsin + CH_3J in HCl-Lsg. mit SO_2 . Gelbe, ölige Fl., Kp.₁₄ 65°. — *Phenyl- α -naphthylmethylallylarsoniumbromid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{BrAs}$. Aus Phenyl- α -naphthylmethylarsin und Allylbromid. Krystallinisch, F. 140° unter Zers. — *Phenacylphenyl- α -naphthylmethylarsoniumbromid*, $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{OBrAs}$. B. durch Erwärmen von Phenyl- α -naphthylmethylarsin mit ω -Bromacetophenon. Weiße, krystallinische M., F. 189°. Wl. in k. A., ll. in h. A., unl. in Aceton.

Homopiperonylphenyl- α -naphthylmethylarsoniumbromid, $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{BrAs}$. Aus Homopiperonylbromid und Phenyl- α -naphthylmethylarsin. Aus A. Tafeln, F. 174 bis 175°. — *Homopiperonylphenyl- α -naphthylmethylarsonium- α -bromcamphersulfonat*, $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{BrSAs}$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$. Aus Bromid + Ag-Sulfonat. Derbe Nadeln. — *Phenyl- α -naphthylmethylarsoniumbromid*, $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{BrAs}$. Aus Phenyl- α -naphthylbenzylmethylarsin und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$. Aus A. Prismen, F. 185°. Ll. in h., wl. in k. A., unl. in W. — *Phenyl- α -naphthylbenzylmethylarsonium- α -bromcamphersulfonat*,

$C_{24}H_{36}O_4BrSAs$. Aus Bromid + As-Sulfonat. Aus A. + Essigester, Aceton oder Aceton + Ä. Prismen, F. 187°. — Löslicher in einem Gemisch von Aceton oder A. mit W. als in Aceton oder Ä., obgleich unl. in W. $[M]_D = +300^\circ$; für das Arsoniumion beträgt $[M]_D = +20^\circ$. *d-Arsoniumjodid*, $C_{24}H_{32}JAs$. Aus Sulfonat u. wss. KJ-Lsg. Nadeln, F. 186—187°. L. in k. Chlf. oder in einem k. Gemisch von A. + W., ebenso in h. A. oder Aceton. $[M]_D = +12^\circ$. Beim Umkrystallisieren aus h. Aceton oder A. wird die Verb. *inaktiv*, F. 183—184°. — *d-Bromid*. Farblose Krystalle, F. 187—188°. $[M]_D = +5^\circ$. — Bei der Darst. von quartären Arsoniumverb. entstehen wegen der leichten Dissoziation meistens Gemische. (Journ. Chem. Soc. London 119. 426—37. April. [17/2] Sydney, N. S. W. Univ.) SONN.

Robert Kremann, Egbert Lupfer und Othmar Zawodsky, *Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte*. XXVII. Mitteilung. Die binären Systeme von *m*- und *p*-Amidophenol mit Phenolen, beziehungsweise Nitrokörpern. (XXVI. vgl. KREMANN und MARTEL, Monatshefte f. Chemie 41. 43; C. 1920. III. 693.) Im allgemeinen geben Phenole mit Aminen Verb. derart, daß je eine OH-Gruppe je eine NH₂-Gruppe zu binden vermag. Abweichungen von dieser Regel sind durch Behinderung dieser Valenzbetätigung, die der totalen Affinität der beiden heteropolaren Komponenten entgegenwirken, zu erklären und vielfach auf sterische Ursachen zurückzuführen. Diese sterische Valenzbehinderung muß um so leichter hervortreten, je geringer der Unterschied ihrer Heteropolarität sein wird. — Vf. untersuchten die *Verbindungsfähigkeit von Phenolen* und ihren Derivv. gegenüber *m*-, bezw. *p*-Amidophenol durch Aufnahme der Zustandsdiagramme.

In den Systemen mit *m*-Amidophenol kommt deutlich die gegenüber Anilin verminderte totale Affinität zum Ausdruck. — *m*-Amidophenol-Phenol: Äquimolekulare Verb. (46,7% Phenol) F. 76°. Eutektikum mit *m*-Amidophenol bei 75° und 44% Phenol; mit Phenol bei 15° und 69% Phenol. — *p*-Toluidin β -Naphthol: Äquimolekulare Verb. (43% *p*-Toluidin) F. 81,2°. Eutektikum mit β -Naphthol bei 78° und 34% *p*-Toluidin; mit *p*-Toluidin bei 38,5° und 88% *p*-Toluidin. — Anilin- β -Naphthol: Äquimolekulare Verb. (39,2% Anilin) 82,2°. Eutektikum mit β -Naphthol bei 80,5° und 30% Anilin; mit Anilin bei — 7° und 96% Anilin. — Anilin- α -Naphthol: Verb. 1 Mol. Anilin + 1 Mol. α -Naphthol (39,2% Anilin) F. 32°. Verb. 2 Mol. Anilin + 1 Mol. α -Naphthol (55,7% Anilin) F. 28°. Eutektika der beiden Verb. miteinander bei 26,5° und 51,5%, der einen Verb. mit α -Naphthol bei 31,5° und 36,5%, der anderen Verb. mit Anilin bei — 14° und 89,0% Anilin. — β -Naphthol-*m*-Amidophenol: Äquimolekulare Verb. (57% β -Naphthol) F. 99°. Eutektikum mit β -Naphthol bei 96° und 74% β -Naphthol; mit *m*-Amidophenol bei 97,5° und 41,5% β -Naphthol. — α -Naphthol-*m*-amidophenol: Eutektikum der Komponenten bei 69° und 70% α -Naphthol. Keine Verb.

m-Amidophenol-Brenzcatechin: Eutektikum bei 66° und 54% Brenzcatechin. — *m*-Amidophenol-Resorcin: Eutektikum bei 62° und 55% Resorcin. — *m*-Amidophenol-Pyrogallol: Eutektikum bei 77° und 48% Pyrogallol. — *m*-Amidophenol-Hydrochinon: Verb. *m*-Amidophenol-Hydrochinon im Mol.-Verhältnis 1 : 1 (50,1%) oder 3 : 2 (40% Hydrochinon) mit einem Übergangspunkt zu Hydrochinon bei 107° und 42% Hydrochinon und einem Eutektikum mit *m*-Amidophenol bei 104,5° und 22% Hydrochinon. — *m*-Amidophenol-*o*-Nitrophenol. Eutektikum bei 43,5° und 98% *o*-Nitrophenol. — *m*-Amidophenol *m*-Nitrophenol: Eutektikum bei 66° und 66% *m*-Nitrophenol. — *m*-Amidophenol-*p*-Nitrophenol. Äquimolekulare Verb. (56% *p*-Nitrophenol) F. 85°. Eutektikum der Verb. mit *p*-Nitrophenol bei 81° und 70% *p*-Nitrophenol; mit *m*-Amidophenol bei 83° und 51% *p*-Nitrophenol. Instabiles Eutektikum der beiden Komponenten bei 72° und 61% *p*-Nitrophenol. — Der Einfluß der sterischen Valenzbehinderung nimmt also in der Reihe *o*-, *m*-, *p*-Nitrophenol ab und zwar sowohl gegenüber *m*-Aminophenol als auch gegenüber Anilin. — *m*-Amidophenol-*m*-Dinitro-

benzol: Eutektikum bei 74,5° und 77%, *m*-Dinitrobenzol. — *m*-Amidophenol-*o*-Dinitrobenzol: Eutektikum bei 89,0° und 55%, *o*-Dinitrobenzol. — *m*-Amidophenol-1,2,4-Dinitrotoluol: Eutektikum bei 65° und 90%, 1,2,4-Dinitrotoluol.

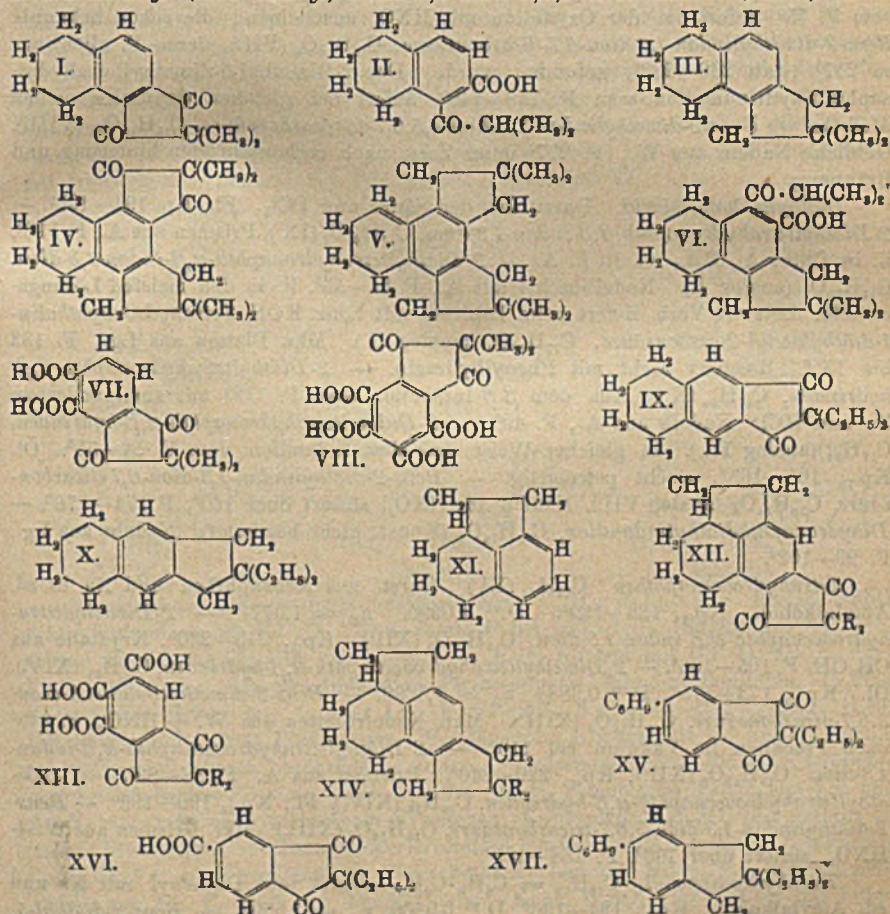
Bei den Systemen mit *p*-Amidophenol war es wegen der Zersetzungserscheinungen bei diesem Stoff nur möglich, von einer tieferschmelzenden Komponente aus durch schrittweisen Zusatz das Zustandsdiagramm bis etwa 40–50% *p*-Amidophenol zu untersuchen. Bei den untersuchten Systemen wurden Verb. nicht beobachtet. Vf. führt dies auf die geringe Löslichkeit des *p*-Amidophenols, nicht auf sterische Hinderung zurück. — *p*-Amidophenol-Phenol: Eutektikum bei 31° und 87% Phenol. — *p*-Amidophenol- α -Naphthol: Eutektikum bei 82° und 86% α -Naphthol. — *p*-Amidophenol- β -Naphthol: Eutektikum bei 106° und 83% β -Naphthol. — *p*-Amidophenol-Resorcin: Eutektikum bei 61° und 75% Resorcin. (Monatshfte f. Chemie 41. 499–542. 29/1. 1921. [8/7.* 1920.] Graz, Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

W. Borsche, Über die Kondensation von 2,4,6-Trinitrophenylhydrazin mit Chinonen. — 2,4,6-Trinitro-4'-oxyazobenzol, $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH} = \text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_7\text{N}_5$. — Eine Lsg. von 4,88 g Pikrylhydrazin in 400 ccm h. A. + 40 ccm rauchender HCl wird nach völligem Erkalten erst mit 2,16 g *p*-Benzochinon in 65 ccm A., dann mit 360 ccm W. vermischt. — Aus verd. Essigsäure dunkelrote, blau schimmernde Nadeln, F. 194–195°. Alkalilauge oder NH_3 löst es purpurrot, konz. H_2SO_4 orangefarben. — Die alkal. Lsg. verändert sich sehr schnell. — Benzoylverb., $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_5$. Aus Eg. lange, flache, orangefarbene Nadeln, F. 191°. — 3'-Methyl-2,4,6-trinitro-4'-oxyazobenzol, $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{OH} = \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_5 + \text{H}_2\text{O}$. — Aus Pikrylhydrazin und Toluchinon. Aus verd. Essigsäure granatrote Täfelchen, F. 196°. Farbe der Lsg. in verd. NaOH blaurot, in konz. H_2SO_4 orangefarben. — 2'-Methyl-5-isopropyl-2,4,6-trinitro-4'-oxyazobenzol, $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\cdot\text{OH} = \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_5$. — Aus der Lösung der Komponenten in Eg. beim Verdünnen. Gelbrote Blättchen, F. 162–163°. In NaOH violett, in H_2SO_4 orangefarben l. — Aus alkohol. wss. Lösung, Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\cdot\text{O}_{18}\text{N}_{10}\text{Cl}$, die auf 1 Mol. Trinitrooxyazoverb. noch je 1 Molekül Pikrylhydrazin u. HCl enthält. Aus verd. A. orangefarbene, irisierende Blättchen, F. 142–144° unter Zers. — 4-[2',4',6'-Trinitrobenzolzazo]-1-naphthol, $(\text{NO}_2)_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_7\text{N}_5$. Aus viel sd. Eg. dunkelrote, blau schimmernde Kryställchen, F. 249° unter Zers. In NaOH blauviolett, in H_2SO_4 mit purpurroter Farbe l. — 2-[2',4',6'-Trinitrobenzolzazo]-1-naphthol, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_7\text{N}_5$. Aus Eg. kuglig vereinigte braune Nadelchen, F. 230° unter Zers. — In NaOH mit violetter, in H_2SO_4 mit olivgrüner Farbe l. — 4,4'-Bis-[2',4',6'-trinitrobenzolzazo]-azoxybenzol, $(\text{NO}_2)_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 = \text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_{13}\text{N}_{12}$. Aus Pikrylhydrazin und Chinonoxim zunächst eine Verb. von Chinonoximpikrylhydrazon mit Pikrylhydrazin, die sich bei 165–166° zers. Bei dem Vers., sie durch sd. Eg. zu zerlegen, verwandelte sie sich in mattbraune Nadelchen, die bei 321° unter Entflammung verpuffen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1287–90. 11/6. [1/4.] Göttingen, Univ.)
SONN.

Karl Fleischer und Fritz Siefert, Über die Einwirkung substituierter Malonsäurechloride auf partiell hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe. IX. Abhandlung. (VIII. vgl. FLEISCHER und STEMMER, LIEBIGS Ann. 422. 265; C. 1921. III. 335.) Durch die vorliegenden Vers. wurden zum ersten Male Indandionderiv. von partiell hydrierten aromatischen KW-stoffen erhalten. Bei der Einw. von Dimethylmalonylchlorid auf Tetrahydronaphthalin lassen sich zwei Isomere vorausschen, es entstand aber nur 2-Dimethyltetrahydronaphth- α,β -indan-1,3-dion (I). Dasselbe liefert bei der hydrolytischen Aufspaltung anscheinend Tetrahydronaphthalin-1-isobutyryl-2-carbonsäure (II). Die Reduktion des Indandions mit amalgamiertem Zn u. HCl liefert das zugrunde liegende Hydrindion (III), aus dem durch erneute Kondensation mit Dimethylmalonylchlorid das Dihydrindandion IV. und durch dessen Red.

das Dihydrinden V. erhalten wurde. Durch Aufspaltung des Dihydrindandions entstand eine Säure (VI.), in der die Stellung von Carboxyl u. Isobuteryl möglicherweise vertauscht sein kann. Bei der Oxydation von I. wurde nur der hydrierte Sechsering zerstört unter B. der Dicarbonsäure VII. Bei der Oxydation des Hydrindendandions IV. entstand zuerst die Tetracarbonsäure VIII. und schließlich *Mellithsäure*.

Im Gegensatz zur Methylreihe entstehen bei der Einw. von *Diäthylmalonylchlorid* auf Tetrahydronaphthalin beide zu erwartenden Verb., nämlich außer der Formel I. analogen auch die Verb. IX., die bei der Oxydation *Pyromellithsäure*, $C_6H_4(COOH)_4$ ^{1,3,4,5}, gibt, während das andere Isomere das der Formel VII. analog gebaute Prod. lieferte. Durch Red. der Indandione wurden die entsprechenden Hydrindene erhalten. Weniger geeignet zur Indandionsynthese erwies sich das *Dihydronaphthalin*, das nur in geringer Menge ein entsprechendes Kondensationsprod. liefert, dessen Konst. nicht festgestellt werden konnte. Für das *Tetrahydroacenaphthen* konnte die Richtigkeit der bisher angenommenen Konst. XI. bewiesen werden. Es liefert mit Dimethyl-, wie mit Diäthylmalonylchlorid nur je ein Indandion, für das die Konst. XII. wahrscheinlich ist, und das bei der Oxydation die *Benz-2-dimethyl- (oder -diäthyl)-indan-1,3-dion-5,6,7-tricarbonsäure* (XIII.), bezw.



schließlich *Benzolpentacarbonsäure* lieferte. Auch hier wurden die Indandione (XII.) zu den entsprechenden Hydrindenen XIV. reduziert. Auch das *Tetrahydrodiphenyl*, $C_8H_9 \cdot C_6H_5$, liefert mit Diäthylmalonylchlorid nur ein Indandion, das die Formel XV. besitzt, da es bei der Oxydation erst die schon bekannte *Benz-2-diäthylindan-1,3-dion-5-carbonsäure* (XVI.) vom F. 136—137° und dann *Trimellithsäure* liefert. Bei der hydrolytischen Aufspaltung entstanden die beiden möglichen Ketocarbonsäuren und bei der Red. das Hydrinden XVII.

Versuche. *2-Dimethyltetrahydronaphth- α,β indan-1,3-dion*, $C_{15}H_{16}O_2$ (I.). Aus Tetralin und Dimethylmalonylchlorid mit $AlCl_3$. Kp.₃₀ ca. 260°. Krystalle aus A. oder Lg., F. 75°. — *Tetrahydronaphthalin-1-isobutyryl-2-carbonsäure*, $C_{11}H_{14}O_3$ (II.). Mkr. Nadeln aus Lg., F. 120°. — *2-Dimethyltetrahydronaphth- α,β -hydrinden*, $C_{15}H_{20}$ (III.). Schwach petrolartig riechende Fl., Kp.₁₈ 156°. — *2-Dimethyl-5-dimethyltetrahydronaphthdihydrinden-4,6-dion*, $C_{20}H_{24}O_2$ (IV.), hellgelbe Krystalle aus A.; F. 148—149°. Diese Verb. gibt beim Erhitzen mit konz. KOH *2-Dimethyltetrahydronaphth- α,β -hydrinden-4(5)-isobutyryl-5(4)-carbonsäure*, $C_{20}H_{28}O_3$ (VI.?). Mkr. Nadelbüschel aus Chlf., F. 181° nach vorherigem Erweichen. — *2-Dimethyl-5-dimethyltetrahydronaphthdihydrinden*, $C_{20}H_{28}$ (V.). Mkr. Prismen aus A., F. 105—106°, wl. in k. CH_3OH , ll. in Ä., Lg. und Aceton. *2-Dimethyltetrahydronaphthindandion* vom F. 75° liefert bei der Oxydation mit HNO_3 anscheinend die schon bekannte *Benz-2-dimethylindan-1,3-dion-6,7-dicarbon-säure*, $C_{18}H_{10}O_6$ (VII.), deren F. allerdings zu 217° (statt 229—233°) gefunden wurde. Das *2-Dimethyl-5-dimethyltetrahydronaphthdihydrindandion* vom F. 148—149° liefert bei gleicher Oxydation neben *Mellithsäure Benz-2-dimethylindan-1,3-dion-4,5,6,7-tetracarbonsäure*, $C_{18}H_{10}O_{10}$ (VIII.). Gelbliche Nadeln aus W., F. 277° unter Zers. nach vorhergehender Sinterung und Bräunung.

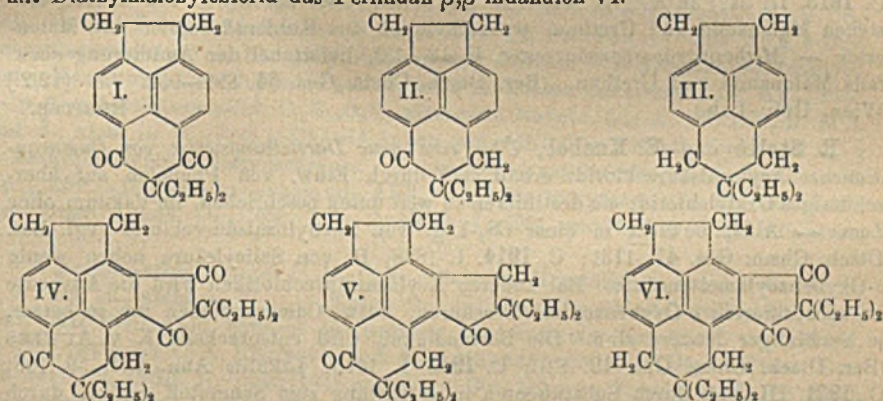
Diäthylmalonylchlorid. Darst. aus der Säure und PCl_5 . Fl., Kp. 194—195°. — *2-Diäthyltetrahydronaphth β,β -indan-1,3-dion*, $C_{17}H_{20}O_2$ (IX.), Prismen aus A., F. 118°, ll. in Chlf., Ä., Bzl., wl. in k. A. — *2-Diäthyltetrahydronaphth- α,β -indan-1,3-dion*, $C_{17}H_{20}O_2$ (analog I.). Nadelbüschel aus A., F. 54—55°, ll. in den meisten Lösungsmitteln. Letztere Verb. liefert beim Erhitzen mit konz. KOH *Tetrahydronaphthalin-1-diäthylacetyl-2-carbonsäure*, $C_{17}H_{22}O_3$ (analog II.). Mkr. Platten aus Lg., F. 133 bis 135°. Reagiert nicht mit Phenylhydrazin. — *2-Diäthyltetrahydronaphth- β,β -hydrinden*, $C_{17}H_{24}$ (X.). Aus dem β,β -Indandion vom F. 118° mit amalgamiertem Zn und HCl. Nadeln aus A., F. 49°. — *2-Diäthyltetrahydronaphth- α,β -hydrinden*, $C_{17}H_{24}$ (analog III.). In gleicher Weise aus dem Indandion vom F. 54—55°. Öl. Kp.₁₂ 163—165°, riecht petrolartig. — *Benz-2-diäthylindan-1,3-dion-6,7-dicarbon-säure*, $C_{15}H_{14}O_6$ (analog VII.), Nadeln aus HNO_3 , sintert über 160°, F. 174—176°. — *Dihydronaphthdiäthylindandion*, $C_{17}H_{18}O_2$ (Konst. nicht bestimmt). Nadeln aus Lg., F. 99—102°.

Tetrahydroacenaphthen, $C_{15}H_{14}$ (XI). Darst. aus Acenaphthen und Na in sd. Amylalkohol. Kp.₂₄ 138—139°. D.²⁰ 1,0290. $n_D = 1,5777$. — *2-Dimethyltetrahydroacenaphth- α,β -indan-1,3-dion*, $C_{17}H_{18}O_2$ (XII.). Kp.₁₁ 215—220°, Krystalle aus CH_3OH , F. 105—106°. — *2-Dimethyltetrahydroacenaphth- α,β -hydrinden*, $C_{17}H_{22}$ (XIV.). Öl. Kp.₁₃ 173—175°, D.²⁰ 0,9834, $n_D = 1,5399$. — *Benz-2-dimethylindan-1,3-dion-5,6,7-dicarbon-säure*, $C_{14}H_{10}O_6$ (XIII.). Mkr. Nadelrosetten aus W. + HNO_3 , F. 245° nach Trocknen im Vakuum bei 110°. — *2-Diäthyltetrahydroacenaphth- α,β -indan-1,3-dion*, $C_{19}H_{22}O_2$ (XII.), Kp.₁₅ 220—240°. Prismen aus A. F. 88—89°. — *2-Diäthyltetrahydroacenaphth- α,β -hydrinden*, $C_{19}H_{26}$ (XIV.), Fl., Kp.₁₆ 190—195°. — *Benz-2-diäthylindan-1,3-dion-5,6,7-tricarbon-säure*, $C_{16}H_{14}O_6$ (XIII.). Mkr. Prismen aus W. + HNO_3 , sintert über 180°, F. 188—189°.

Tetrahydrodiphenyl, $C_{18}H_{14} = C_6H_9 \cdot C_6H_5$. Darst. aus Diphenyl mit Na und sd. Amylalkohol. Kp.₁₄ 124—126°, D.²⁰ 0,9806, $n_D = 1,5598$. — *Benz-2-diäthyl-5-*

tetrahydrophenylindan-1,3-dion, $C_{10}H_{12}O_2$ (XV.). Mkr. prismatische Platten aus A., F. 88°. Beim Erhitzen des vorstehenden Indandions mit konz. KOH entstehen nebeneinander die beiden stellungsisomeren *α-Benzol-1- (oder -2)-diäthylacetyl-5-tetrahydrophenyl-2- (oder -1)-carbonsäuren*, $C_{10}H_{14}O_3 = C_6H_5(C_6H_5)^0[CO \cdot CH(C_2H_5)_2]^1 \cdot (COOH)^2$ und $C_6H_5(C_6H_5)^0(COOH)^1[CO \cdot CH(C_2H_5)_2]^2$, von denen die eine bei 198° (wl. in Lg., grünlichweißes Krystallpulver aus Chlf.), die andere bei 98–100° (ll. in Lg., rein weiß) schm. — *Benz-2-diäthyl-5-tetrahydrophenylhydrinden*, $C_{10}H_{18}$ (XVII.), Kp.₂₇ 220°, D.²⁰ 0,9475, n_D = 1,5274. (LIEBIGS Ann. 422. 272–317. 24/2. 1921. [4/6. 1920] Frankfurt a/M., Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Karl Fleischer und Fritz Siefert, *Über pericyclische Derivate des Acenaphthens*. X. Abhandlung. (IX.: LIEBIGS Ann. 422. 272; C. 1921. III. 320; vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 929; C. 1920. III. 509.) Da KW-stoffe, die in Peristellung des Acenaphthens eine C-Brücke tragen, noch nicht bekannt sind, haben Vf. die Red. des *Periacenaphthdiäthylindandions* (I.) (vgl. FREUND und FLEISCHER, LIEBIGS Ann. 373. 322. 402. 70; C. 1910. II. 314. 1914. I. 549) untersucht. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Indandionen gelingt hier die Red. mit amalgamiertem Zn u. HCl nicht. Mit HJ und P unter Druck gelingt die Red. Doch tritt mitunter Hydrierung im Kern ein. Sicherer ist die Red. durch Kochen mit HJ ohne Druck, die stufenweise verläuft. Zuerst entsteht Ketoindan II. und dann das *Periacenaphth-6-diäthylindan* (III.). Das Monoketon II. liefert bei erneuter Kondensation mit Diäthylmalonylchlorid das *Acenaphthperi-7-diäthyl-8-ketoindan-β,β-4-diäthylindan-3,5-dion* (IV.). Bei der Red. dieser Verb. wird wieder nur eine Ketogruppe angegriffen, indem eine Verb. entsteht, der wahrscheinlich die Konst. V. zukommt. Das *Periacenaphth-6-diäthylindan* (III.) liefert bei erneuter Kondensation mit Diäthylmalonylchlorid das *Periindan-β,β-indandion* VI.



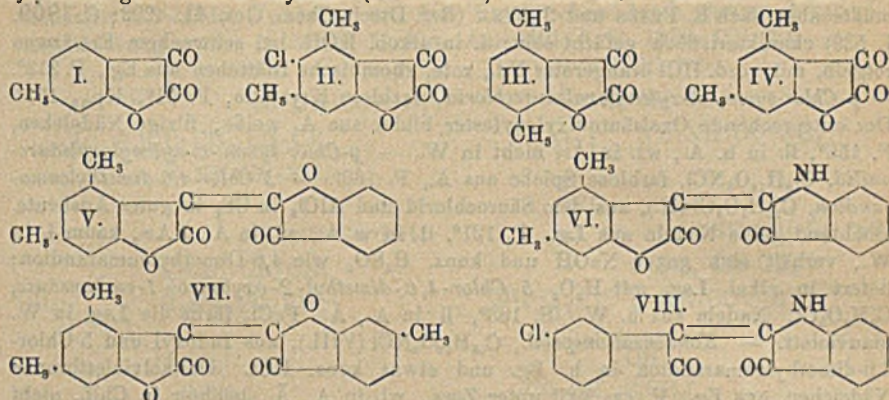
Versuche. *Periacenaphth-6-diäthylindan*, $C_{10}H_{14}$ (III.). Aus *Periacenaphthdiäthylindandion* mit HJ (D. 1,7) u. rotem P bei 160–170°. Spieße aus A., sechsseitige Tafeln aus CH_3OH . F. 93–95°. — Beim Kochen mit HJ (D 2,0, u. rotem P (8 Stdn.) liefert dasselbe Indandion *Periacenaphth-7-keto-6-diäthylindan*, $C_{10}H_{12}O$ (II.). Gelbe Tafeln aus A. oder Lg. F. 92–93°, Kp.₁₅ 245–250°. Konz. H_2SO_4 löst hellrot mit grüner Fluorescenz. Bei längerem Kochen mit HJ und P entsteht schwierig das zuerst beschriebene Indan. — *Acenaphthperi-7-diäthyl-8-ketoindan-β,β-4-diäthylindan-3,5-dion*, $C_{16}H_{28}O_2$ (IV.). Mkr., rhombische Tafeln aus Lg. oder A., F. 146–147° nach vorherigem Erweichen. Konzentrierte H_2SO_4 löst gelbrot mit grüner Fluorescenz. — *Acenaphthperi-7-diäthyl-8-ketoindan-β,β-4-diäthyl-5-ketoindan*, $C_{16}H_{26}O_2$ (V.). Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit HJ u. P. Gelblichweiße Tafeln aus A., F. 112°, erst bei 117° klar. Konz. H_2SO_4 löst hellrot mit bräun-

licher Fluorescenz. — *Acenaphthperi-7-diäthylindan- β,β -4-diäthylindan-3,5-dion*, $C_{28}H_{20}O_2$ (VI.). Hellgelbe Täfelchen aus CH_2OH , F. 93—94°. Konz. H_2SO_4 löst hellrot. (LIEBIGS Ann. 422. 317—25. 24/2. 1921. [4/6. 1920.] Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.)
POSNER.

Ernst Philippi, Julie Hannsch und Anton von Wacek, *Ringschlüsse bei Polycarbonsäuren*. 2. Mitteilung. *Verlauf der Amidierung beim Äthantetracarbonsäureester, Äthanhexacarbonsäureester, Methantri- und Methantetracarbonsäureester*. (1. Mitt. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1300; C. 1920. III. 276). s. *Äthantetracarbonsäureäthylester*, aus *Dicarbintetracarbonsäureester* (vgl. BLANK und SAMSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 860; C. 99. I. 1018) durch $Zn + HCl$ in quantitativer Ausbeute erhalten, liefert beim Erhitzen mit absol.-alkoh. NH_3 oder besser beim Behandeln mit fl. NH_3 bei Zimmertemperatur *Äthantetracarbonsäuretetramid*, $C_8H_{10}O_4N_4$, Krystalle, die leicht 1 Mol. NH_3 abspalten. Wl. in sd. W. unter NH_3 -Abspaltung, sonst unl. Geht beim Trocknen über H_2SO_4 in *2,5-Dioxopyrrolidin-3,4-biscarbonsäureamid*, $C_6H_8O_4N_2$, über. Swl. in h. W., sonst unl. Wird durch Erhitzen im Vakuum auf 200° unter Durchsaugen eines langsamen Luftstromes in 30%ig. Ausbeute in *2,5-Dioxopyrrolidin-3,4-[dicarbonsäureimid] (Äthantetracarbonsäurediimid)*, $C_6H_4O_4N_2$, verwandelt. — *Äthanhexacarbonsäureäthylester* konnte nicht durch Verkopplung zweier Methantricarbonsäurereste dargestellt werden. Durch Anwendung größerer Stromstärken und Abkürzung der Elektrolysendauer konnte mit dem Verf. von MULLIKEN (Amer. Chem. Journ. 15. 527; C. 93. II. 562) eine Ausbeute von 20% erzielt werden. F. 101°. Bleibt bei der Einw. von fl. NH_3 bei Zimmertemp. oder von alkoh. NH_3 bei 150° unverändert. — *Methantricarbonsäureäthylester* wurde nach SCHOLL und EGERER (LIEBIGS Ann. 397. 322; C. 1913. II. 347) in 80%ig. Ausbeute gewonnen. Bei der Einw. von fl. NH_3 entstehen Malonamid und Urethan, wahrscheinlich aus Kohlensäureester und Malonester. — *Methantetracarbonsäureester*, F. 12—13°, liefert bei der Amidierung ebenfalls Malonamid und Urethan. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 895—902. 7/5. [12/2.] Wien, Univ.-Lab.)
RICHTER.

B. Stollé und E. Knebel, *Über eine neue Darstellungsweise von Cumarandionen*. Aryloxalsäurechloride erhält man durch Einw. von Phenolen auf überschüssiges Oxalylchlorid; sie destillieren so weit unten beschrieben, im Vakuum ohne Zers. — $AlCl_3$ bewirkt in einer CS_2 -Lsg. von Phenylloxalsäurechlorid (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1131; C. 1914. I. 1838) B. von Salicylsäure neben wenig o-Oxybenzoylameisensäure. Bei anderen Aryloxalsäurechloriden wird die Ausbeute an substituierten o-Oxybenzoylameisensäuren, bezw. Cumarandionen um so besser, je beständiger letztere sind. Die Beständigkeit wird entsprechend K. v. AUWERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 810; C. 1916. I. 1075; LIEBIGS Ann. 421. 59. 108; C. 1921. III. 624) durch Substituenten in m-Stellung zum Sauerstoff erhöht, durch solche in o- und p-Stellung abgeschwächt. Während bei p-Kresyloxalsäurechlorid die B. von p-Kresotinsäure überwiegt, liefern m-Kresyloxalsäurechlorid, symm. m-Xylenyloxalsäurechlorid und p-Xylenyloxalsäurechlorid fast nur Cumarandione. Dem entspricht die CO- und HCl-Entw. Bei direkter Einw. von Oxalylchlorid auf Phenole bei Ggw. von $AlCl_3$ sind die Rkk. die gleichen, nur die Ausbeuten an o-Oxybenzoylameisensäuren, bezw. Cumarandionen etwas schlechter. Die Konst. letzterer ergibt sich in zweifelhaften Fällen aus der der Oxyssäuren, die bei der Einw. von H_2O in alkal. Lsg. entstehen. So gewinnt man aus 6-Methylcumarandion (I.) (K. FRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 235; C. 1909. I. 539) m-Kresotinsäure, die aus 4,7-Dimethylcumarandion (III) entstehende Säure kann nur 3,6-Dimethyl-1-oxybenzol-2-carbonsäure sein; der F. (195°) zeigt, daß weder der von OLIVERI (Gazz. chim. ital. 12. 166) aus p-Xylenolnatrium bei der Einw. von CO , erhaltenen Säure

(F. 137°), noch der von E. GUNTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1608) aus Bromxylylsäure gewonnenen Oxyssäure (F. ca. 144°) dieselbe Konst. zukommen kann.



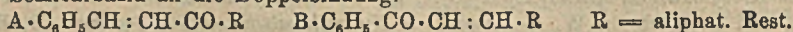
Phenylloxalsäurechlorid, $C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot Cl$, aus Phenol und Oxalylchlorid in Ä. nach 2–3 Tagen, F. 57°, Kp.₁₃ 97°; gibt mit Anilin in Ä. *Phenylloxalsäureanilid*, $C_{14}H_{11}O_3N$, weiße, glänzende Nadelchen aus A., F. 137°, ll. in A. und Ä., nicht in W., entsteht auch aus Oxanilsäurechlorid u. Phenol in h. Bzl. — *Phenylloxalsäure-p-toluid*, $C_{15}H_{13}O_3N$, aus Phenylloxalsäurechlorid u. p-Toluidin. Glänzende Nadelchen aus A., F. 155°, ll. in A. und Ä., nicht in W. — 10 g Phenylloxalsäurechlorid in 50 ccm CS_2 wurden zu einer Aufschlammung von 20 g pulverisiertem $AlCl_3$ in 150 ccm CS_2 getropft, nach 36 Stdn. W. und Ä. zugegeben, Ä. + CS_2 -Lsg. hinterließ 7 g dunkelgelbes Öl, aus dem 4 g Salicylsäure und 2,6 g o-Oxybenzoylameisensäure als Phenylhydrazon isoliert wurden. — *p-Kresylloxalsäurechlorid*, aus p-Kresol und Oxalylchlorid, gelbes, beim Abkühlen erstarrendes Öl, Kp.₁₁ 115°. — *p-Kresylloxalsäureanilid*, $C_{15}H_{13}O_3N$, glänzende Nadeln, aus A. F. 132°, ll. in A. und Ä., nicht in W. — 5 g Chlorid gaben mit $AlCl_3$ 3 g Kresotinsäure und 0,5 g (5-Methyl-2-oxycyclohex-1-en-1-ylidene)ameisensäure. — *m-Kresylloxalsäurechlorid*, hellgelbes Öl, Kp.₁₄ 120°. 10 g davon gaben mit $AlCl_3$ 6 g 6 Methylcumarandion (I.) (K. FRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 235; C. 1909. I. 539) und 0,75 g m-Kresotinsäure, F. 175°.

m-Kresylloxalsäureanilid, $C_{15}H_{13}O_3N$, glänzende Kryställchen aus A. F. 94°, ll. in A. und Ä., nicht in W. — *Symm. m-Xylenylloxalsäurechlorid*, gelbes Öl, Kp.₁₁ 128°. Als Nebenprod. entsteht der neutrale Oxalsäureester des symm. m-Xylenols, F. 157°, während C. A. BISCHOFF und A. v. HEDENSTRÖM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3444; C. 1902. II. 1303) 144° angeben. Den höheren F. zeigt auch die durch Einw. von 2 Mol. symm. m-Xylenol und Oxalylchlorid hergestellte Verb. Seidenglänzende Nadeln, aus A. — *Symm. m-Xylenylloxalsäureanilid*, $C_{16}H_{15}O_3N$, glänzende Blättchen aus A. F. 113°, ll. in A. u. Ä., nicht in W. — 4,6-Dimethylcumarandion, $C_{10}H_8O_3$ (IV.), aus $AlCl_3$ u. symm. m-Xylenylloxalsäurechlorid in CS_2 mit 90% Ausbeute, leuchtendgelbe Nadeln, aus Lg. F. 144°, wl. in Ä., Bzl., PAc., kaum l. in W., leichter in h. A., sublimierbar, l. in konz. H_2SO_4 braunrot; fällt nach vorübergehender Entfärbung aus alkal. Lsg. beim Ansäuern unverändert aus. H_2O oxydiert in alkal. Lsg. zu 4,6-Dimethyl-2-oxycyclohex-1-en-1-ylidene-carbonsäure, F. 166° (D. R. P. 254122; C. 1913. I. 133). — *Kondensationsprod.*, $C_{18}H_{15}O_3S$ (V.), aus 4,6-Dimethylcumarandion in Eg., β Oxythionsaphthen u. etwas konz. HCl auf dem Wasserbade, leuchtendrote, seidige Nadelchen, F. 225°, aus Eg. — *Kondensationsprod.*, $C_{18}H_{15}O_3N$ (VI.), mit Indoxyl. Dunkelviolettbraune Nadeln, F. 255°, aus Eg. — 4,6,4',6'-Tetramethylloxindirubin, $C_{20}H_{18}O_4$ (VII.), bei 4 Stdn. Erhitzen von 4,6-Dimethylcumarandion

und gleicher Menge 4,6-Dimethyleumaranon in Eg. bei Ggw. von etwas konz. HCl, blaßgelbe Nadelchen, F. 233° unter Rotfärbung, aus Eg., ein solches Oxindirubin müßte aber nach K. FRIES und J. FINK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4292; C. 1909. I. 539) charakteristisch gefärbt sein; l. in alkoh. KOH bei schwachem Erwärmen rotgelb, mit verd. HCl orangeroter Nd., rote, rhombische Blättchen aus Eg., F. 213°. — *p*-Chlor-symm.-*m*-xylenyloxalsäurechlorid, farblose Krystalle, F. 51°, Kp.₁₈ 157°. Der entsprechende Oxalsäuredixylenylester bildet aus A. weiße, filzige Nadelchen, F. 156°, ll. in h. A., wl. in Ä., nicht in W. — *p*-Chlor-symm.-*m*-xylenyloxalsäureamid, C₁₈H₁₄O₂NCl, farblose Spieße aus A., F. 160°. — 5-Chlor-4,6-dimethyleumarandion, C₁₀H₇O₂Cl (II.), aus dem Säurechlorid und AlCl₃ in CS₂ in guter Ausbeute, leuchtend gelbe Nadeln aus Lg. F. 121°, ll. in w. A., wl. in Ä., PAe., kaum l. in W., verhält sich gegen NaOH und konz. H₂SO₄ wie 4,6-Dimethyleumarandion; liefert in alkal. Lsg. mit H₂O₂ 5-Chlor-4,6-dimethyl-2-oxybenzol-1-carbonsäure, C₉H₇O₂Cl, Nadeln aus h. W. F. 193°, ll. in A., Ä. FeCl₃ färbt die Lsg. in W. blauviolett. — Kondensationsprod., C₁₈H₁₅O₂NCl (VIII.), aus Indoxyl und 5-Chlor-4,6-dimethyleumarandion in h. Eg. und etwas konz. HCl. Dunkelviolettblaue Nadelchen, aus Eg., F. ca 305° unter Zers., wl. in A., Ä., leichter in Chlf., nicht in W. und NaOH. — *p*-Xylenyloxalsäurechlorid, aus *p*-Xylenol und Oxalylechlorid, hellgelbes Öl, Kp.₁₄ 124°. — *p*-Xylenyloxalsäureamid, C₁₈H₁₅O₂N, glänzende Blättchen aus A. F. 120°, ll. in A., Ä., nicht in W. — 4,7-Dimethyleumarandion, C₁₀H₈O₂ (III.), aus dem Chlorid und AlCl₃. Gelbe Prismen aus Ä. F. 136°, l. in Ä., Lg., Bzl., ll. in h. A., kaum l. in W., l. in konz. H₂SO₄ gelbrot, in Alkali orangegelb unverändert; gibt mit H₂O₂ in alkal. Lsg. 3,6-Dimethyl-2-oxybenzol-1-carbonsäure, seidenglänzende Nadeln, aus W., F. 195°, mit Wasserdampf flüchtig, ll. in Ä. und A. FeCl₃ färbt die Lsg. in W. blauviolett. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1213—20. 11/6. [15/3.])

BENARY.

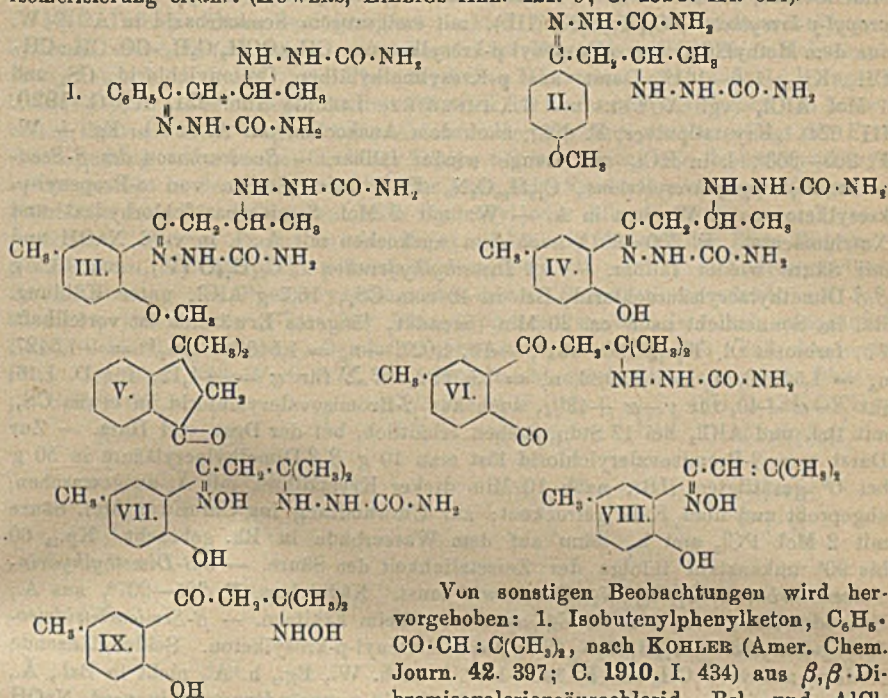
K. v. Auwers, *Über die Einwirkung von Semicarbazid auf ungesättigte Ketone*. Nicht nur ungesättigte Ketone der Fettreihe sind befähigt, neben Semicarbazonen auch Semicarbazidosemicarbazone zu bilden, wie insbesondere RUPE u. HINTERLACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4764; C. 1908. I. 351) fanden, während sie aus Verss. an Ketonen vom Typus A schlossen, daß Ketone mit einer Phenylgruppe Semicarbazid nicht anzulagern vermögen, vielmehr sind die isomeren Ketone vom Schema B befähigt, mit 2 Mol. Semicarbazid zu reagieren. Vermutlich verhindert die Raumerfüllung des an der Äthylengruppe heftenden Phenyls die Anlagerung von Semicarbazid an die Doppelbindung.



Meist verlief die Umwandlung des angewandten Ketons in das Semicarbazidosemicarbazon verhältnismäßig glatt in 1—2 Tagen. Aus dem Propenylphenylketon, dem Propenyl-*p*-anisylketon, dem Methyläther des Propenyl-*p*-kresylketons wurden leicht die Verb. I—III, erhalten, während freies Propenyl-*p*-kresylketon das Deriv. IV wesentlich langsamer und in geringerer Menge lieferte.

Die neuen Verb. haben in Übereinstimmung mit dem RUPESchen basischen Charakter, sie sind in W., zumal in w. W. verhältnismäßig ll., dagegen sind sie meist beständiger als die RUPES, werden bei nicht zu langem Kochen mit A. oder W. nicht angegriffen und aus ihren Lsgg. in Säuren zurückgewonnen. Scheinbar abweichend verhielt sich das Isobutenylphenylketon, das Rk.-Prod. war ein normales Semicarbazon; jedoch erwies sich das vermeintliche ungesättigte Keton als 3,3-Dimethylhydrindon-1 (V.). Dagegen wurde tatsächlich regelwidrig aus Isobutenyl-*p*-kresylketon nur das Anlagerungsprod. VI. auch mit überschüssigem Semicarbazid erhalten. Durch Anhäufung von Substituenten am β -ständigen C-Atom wird somit die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls behindert. Indes gibt die Semicarbazidverb. mit Hydroxylamin das Oxim VII., das ursprüngliche Keton mit salz-

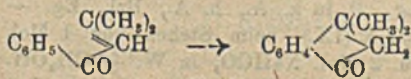
saurem Hydroxylamin das normale Oxim VIII. und mit der freien Base Anlage-
rungsprod. IX. Oxim VIII. wird durch Laugen nicht in das entsprechende Chrom-
anoderiv. verwandelt, während das freie Keton schon durch Spuren Alkali die
Isomerisierung erfährt (AUWERS, LIEBIGS Ann. 421. 9; C. 1920. III. 624).



Von sonstigen Beobachtungen wird hervorgehoben: 1. Isobutenylphenylketon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$, nach KOHLER (Amer. Chem. Journ. 42. 397; C. 1910. I. 434) aus β,β -Dibromisovaleriansäurechlorid, Bzl. und AlCl_3

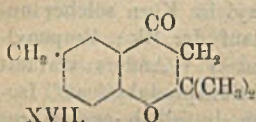
erhältlich beim Entfernen des Br mit KJ , läßt sich nicht nach FRIEDEL-CRAFTS aus Bzl. und Dimethylacrylsäurechlorid rein herstellen, während die Darst. von Isobutenyl-p-kresylketon aus demselben Säurechlorid mit p-Kresolmethyläther gelingt, vielmehr lagert es sich vorwiegend in 3,3-Dimethylhydrindon-1 um (s. nebensteh. Formel).

Als solches erwies sich das Rk.-Prod. auf Grund seiner gesättigten Natur u. seines spektrochemischen Verh., denn die spezifischen Exaltationen waren denen des isomeren 2,2-Dimethylhydrindons ähnlich: das bewies auch die Synthese aus β -Bromisovalerylchlorid und Bzl. Daß Dimethylacrylsäurechlorid mit einem aromatischem KW-stoff hauptsächlich ein Hydrindon, mit einem Phenoläther dagegen ein ungesättigtes Keton gibt, steht im Einklang mit KOHLERS Beobachtungen (Amer. Chem. Journ. 44. 60; C. 1910. II. 570). Die Struktur des Säurechlorids hat aber auch Einfluß, denn Crotonylchlorid kondensiert sich mit Bzl. sowohl wie mit Phenoläthern zu ungesättigten Ketonen. — 2. Der Kp. des α,β -Dibrombutter-säurechlorids wurde abweichend von KOHLER gefunden. Kp._{15} 82—83° (nach KOHLER Kp._{20} 112°), ferner der F. des Dibrombutyrophenons 98—99° (nach KOHLER 112°). — Semicarbazon des β -Semicarbazidopropylphenylketons, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_6$ (I), aus Propenylphenylketon in A. + W. mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Semicarbazidchlorhydrat u. $2\frac{1}{2}$ Mol. Natriumacetat. Durch Auskochen mit A. gereinigt. F. 191—192°, farbloses Krystallpulver, ll. in Eg. und h. W., sonst kaum l. Beim Eindampfen der Lsg. in W. weiße, krystallinische Kruste, F. 195—197°, ll. in HCl beim Befeuchten mit



A. — Semicarbazon des β -Semicarbazidopropyl-*p*-anisylketons, $C_{18}H_{20}O_8N_6$ (II.), aus *p*-Crotonylanisol, analog. Beim Verdunsten der Lsg. feinkrystallinischer Nd. mit verd. A. gewaschen, F. 159—160°, ll. in w., mäßig in k. W., ll. in A., Eg., verd. Mineralsäure, schwer in Ä. — Semicarbazon des Methyläthers vom β -Semicarbazidopropyl-*p*-kresylketon, $C_{14}H_{22}O_8N_6$ (III.), mit essigsauerm Semicarbazid in A. + W. aus dem Methyläther des *o*-Propenyl *p*-kresylketons, $(CH_3)_2CHOCH_2C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH_3$, Kp.₁₈ 156—161°, Darst. aus *p*-Kresylmethyläther, Crotonylchlorid, CS_2 und 1 Mol. $AlCl_3$ (vgl. AUWERS und LÄMMERHIRT, LIEBIGS Ann. 421. 31; C. 1920. III. 624). Krystallpulver, F. 203°, nach dem Auskochen mit A. aus h. Eg. + W. F. 205—206°, l. in HCl, mit Lauge wieder fällbar. — Semicarbazon des β -Semicarbazidopropyl-*p*-kresylketons, $C_{18}H_{20}O_8N_6$ (IV.), beim Stehen von *o*-Propenyl-*p*-kresylketon ca. 2 Wochen in A. + W. mit 2 Mol. Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat. F. 200—201°, nach dem Auskochen mit A., l. in verd. NaOH und mit Säure wieder fällbar. — 3,3 Dimethylhydrindon-1, $C_{11}H_{12}O$ (V.), aus 13,5 g β , β -Dimethylacrylsäurechlorid, Bzl. in 40 cem CS_2 , 16,7 g $AlCl_3$ unter Kühlung. Rk. im Sonnenlicht nach ca. 20 Min. beendet, längeres Erwärmen ist vorteilhaft. Fl., farbloses Öl. Kp.₁₈ 130—131°, $-d_{20}^{20}$ 1,027, $-n_D^{20}$ = 1,54026, $-n_D^{30}$ = -1,5427, n_D = 1,54026, n_B = 1,55936, n_V = 1,57182, $E \Sigma$ für α = +1,12, für D. 1,16, für β - α +40, für γ - α +42%, auch aus β -Bromisovalerylchlorid in etwas CS_2 , mit Bzl. und $AlCl_3$ bei 12 Stdn. Stehen erhältlich, bei der Dest. viel Harz. — Zur Darst. von β -Bromisovalerylchlorid löst man 10 g β , β -Dimethylacrylsäure in 50 g bei 0° gesättigtem HBr, nach 10 Min. dicker Krystallbrei, mit Ä. ausgewaschen, abgepreßt und über Kalk getrocknet; zur Umwandlung ins Chlorid 3 Mol. Säure mit 2 Mol. PCl_5 erst k., dann auf dem Wasserbade in Rk. gebracht. Kp.₁₈ 60 bis 90° unkonstant infolge der Zersetzlichkeit der Säure. — 3,3-Dimethylhydrindonsemicarbazon, $C_{11}H_{15}ON_3$, Darst. wie sonst. Nadelchen, F. 205—207°, aus A., Bzl. oder Essigester, l. in k. Eg., sonst erst beim Erhitzen. — β -Semicarbazidoisobutyl-*p*-kresylketon, $C_{14}H_{18}O_8N_6$ (VI.), aus Isobutenyl-*p*-kresylketon. Seidenglanzende Nadeln, aus verd. CH_3OH , F. 148—149°, l. in h. W., Eg., h. A., nicht in Bzl., Ä., bleibt bei tagelangem Stehen mit Semicarbazid unverändert, gibt in verd. NaOH mit salzsaurem Hydroxylamin das Oxim des β -Semicarbazidoisobutyl-*p*-kresylketons, $C_{14}H_{20}O_8N_4$ (VII.), beim Ansäuern mit Eg. aus A. feine Kryställchen, F. 202—203°, ll. in k. Eg., A., wl. in Ä., Bzl. — Oxim des Isobutyl-*p*-kresylketons, $C_{13}H_{17}O_3N$ (VIII.), beim Kochen von 1 Mol. Keton mit 2 Mol. Hydroxylaminsalz in A. 8 Stdn. Glasglänzende Prismen, F. 130,5—131,5°, aus Lg., ll. in k. Ä., h. A., Bzl., Eg. — β -Hydroxylaminoisobutyl-*p*-kresylketon, $C_{14}H_{17}O_3N$ (IX.), beim Stehen von 1 Mol. Keton mit 2 Mol. salzsaures Hydroxylamin u. 2 Mol. $NaHCO_3$ in W. + CH_3OH . Derbe, farblose Krystalle aus CH_3OH . F. 139—140°, ll. in h. A., Bzl., wl. in Ä., Lg. — Propenylphenylketon und seine Bromid. Darst. des Ketons nach KOHLER aus Bzl. und Crotonylchlorid. Kp.₁₈ 123—123° (KOHLER gibt Kp.₂₀ 135° an). $d_{18,3}^{18,3}$ = 1,0298, $-d_{20}^{20}$ = 1,028, $-n_D^{20}$ = 1,56091, $-n_D^{30}$ = 1,55465, n_B = 1,57896, n_V = 1,59544 bei 18,3° $-n_D^{30}$ = 1,5601. $E \Sigma$ für 1,04, für D. 1,10, für β - α 50%, für γ - α 57%. Die Werte der spezifischen Exaltationen ähneln denen des vom spektroskopischen Standpunkt vergleichbaren Benzophenons, beide Verbb. enthalten eine gekrenzte Konjugation; da jedoch die des Benzophenons eine Störung mehr enthält, sind dessen $E \Sigma$ -Werte etwas niedriger; viel größer sind dagegen die spez. Exaltationen des isomeren Benzalacetons mit gehäufte Konjugation. — Das Keton liefert in trockenem Schwefelkohlenstoff mit Brom glatt α , β -Dibrombutyrophenon. F. 98—99° (KOHLER 112°). Dem gleichen F. zeigte ein Präparat, das nach KOHLER aus Crotonsäure, Brom, Darst. des α , β -Dibrombuttersäurechlorids u. Kondensation mit Bzl. und $AlCl_3$ hergestellt wurde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 987 bis 1000. 5/5. [12/2.] Marburg, Chem. Inst.)

hydrazin an das Phenylhydrazon des Ketons. Durch den Luftsauerstoff wird VII. zum Azoderiv. VIII. oxydiert. VII. wird ferner durch schwache Säuren, wie Eg. unter Zerreißung der Seitenkette in das bekannte Phenylhydrazon des o-Aceto-p-kresols (IX.) verwandelt. Anlagerungsprodd., wie VII., sind bisher nicht bekannt, da sonst entweder die n. Phenylhydrazone der Ketone oder Pyrazoline daraus erhalten wurden. Die B. der 3 Verb. ist so verständlich, kocht man in reiner Alkohollsg., so resultiert je nach der Dauer des Erhitzens und dem Maße des Luftzutritts VII. oder VIII., bezw. Gemische beider, in einer Lsg. von A. mit Essigsäure hängt es von der Temp. ab, ob VII. oder IX. sich bildet. Ob bei der Zerreißung der Kette Phenylhydrazin austritt oder eine Atomverschiebung und damit verbundene Spaltung stattfindet, ist noch unbestimmt.



Entsprechende Verss. mit *p*-Brom- und *p*-Nitrophenylhydrazin ergaben für ersteres analoge Prodd., nur wurde das Anlagerungsprod. weniger leicht gespalten, dagegen liefert freies *p*-Nitrophenylhydrazin die Verb. X. und XI.; X. trat mit salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin nicht in Rk., XI. geht damit in XII. über; die Indifferenz von X. erinnert an die der analogen Semicarbazidverb. gegenüber Semicarbazid (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 987; vorsteh. Ref.). Freies *p*-Nitrophenylhydrazin in sd. A. führt zu XIII. Das normale *p*-Nitrophenylhydrazon (XIV.) wird aus dem Isobutenyl-*p*-kresylketon mit *p*-Nitrophenylhydrazin-Chlorhydrat in k. A. oder bei gelindem Erwärmen erhalten, beim Kochen jedoch entstehen zwei Verb., erstens wahrscheinlich das Pyrazolin (XV.), und zweitens das bekannte Chromanonderiv. (XVI.). XV. wurde auch beim Stehen des *p*-Nitrophenylhydrazons in wss. Acetonlsg. mit NaOH erhalten, mit sd. Eg. aus dem Hydrazon bald XV., bald XVI. — Der hier festgestellte reaktionshinderliche Einfluß eines β ständigen gem. Dimethyls entspricht der geringeren Reaktionsfähigkeit des 2,2,6-Dimethylchromanons (XVII.) mit Ketonreagenzien (LIEBIGS. Ann. 421. 22; C. 1920. III. 624) im Vergleich zur δ -Methyl- und 2,6-Dimethylverb.; im Gegensatz zu diesen läßt sie sich ferner nicht nach GRIGNARD in Rk. bringen. — 5-Methyl-1,3-diphenylpyrazolin (II.) scheidet sich beim Stehen von Propenylphenylketon u. Phenylhydrazin in gleichen Raunteilen A. + Eg. schon binnen kurzem ab, F. 104–105° (nach KOHLER 108°), aus A., l. in konz. H₂SO₄ tiefblau. — *p*-Nitrophenylhydrazon des Propenylphenylketons, C₁₆H₁₅O₂N₃, C₆H₅C(:N·NH·C₆H₄NO₂)CH:CH·CH₃, aus dem Keton in A. mit salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin. Rötlichbraune Prismen, F. 151 bis 152°, gibt bei der Red. *p*-Phenylendiamin. — Isobutenylphenylketon u. Phenylhydrazin aus α,β -Dibromisovalerophenon und KJ nach KOHLER, geben in äquivalenten Mengen in k. A. vermutlich Phenylhydrazon (III.) beim Kochen des Ketons in 3 Tln. Eg. und 1 Teil A. mit doppelt-mol. Menge Phenylhydrazin Öl, das nach Dest. im Vakuum fest wurde, nach Verreiben mit A. und Abpressen F. 60°, vermutlich 5,5-Dimethyl-1,3-diphenylpyrazolin, zeigt die Pyrazolinrk. — 5-Methyl-1-phenyl-3-*p*-anisylpyrazolin, C₁₇H₁₈ON₂ (IV.), aus Crotonylanisol mit Phenylhydrazin mit k. oder w. A. + Eg. Farblose, glänzende Blättchen aus A., F. 137–138°, l. in k. Bzl und Cblf. mit blauer Fluorescenz, Lsgg. in A. u. Eg. fluorescieren nicht; in konz. H₂SO₄ mit FeCl₃ starke Blauviolett-färbung. — 5-Methyl-1-phenyl-3-*p*-kresylpyrazolin, C₁₇H₁₈ON₂ (V.), bei mehrstdg. Erhitzen von Propenyl-*p*-kresylketon mit Phenylhydrazin in A. + Eg. schwach gelblich gefärbte, seidenglänzende Nadelchen, F. 122,5–123°, ll. in A., FeCl₃ färbt die Lsg. in konz. H₂SO₄ tiefblau. — Phenylhydrazon des β -Phenylhydrazinoisobutyl-*p*-kresylketons, C₂₄H₂₈ON₂ (VII.), beim Stehen von 1 Mol. Isobutenyl-*p*-kresylketon (VI.), 2 Mol. Phenylhydrazin in A. + Eg., Abscheidung nach $\frac{1}{4}$ –1 Stde., schwach gelbliche Prismen aus Schwerbenzin + Bzl, F. 139–141°, entsteht auch ohne Eg. mit h. A. — Phenylhydrazon des

β -Benzolazoisobutyl-*p*-kresylketons, $C_{24}H_{30}ON_4$ (VIII.), aus VII. beim Stehen der Lsg. in A. an der Luft, rascher beim Schütteln der Lsg. in Bzl. mit Sauerstoff, am besten durch gelinde Oxydationsmittel, z. B. kurzes Kochen in A. mit $FeCl_3$; auch mit H_2O_2 oder HgO ; orangegelbe Nadeln, aus verd. A., F. 123—124°, ll. in Ä., Eg. Bzl. — Phenylhydrazon des *o*-Aceto-*p*-kresols (IX.), aus Isobutenyl-*p*-kresylketon bei mehrstdg. Kochen in konz. A. mit 2 Mol. Phenylhydrazin und gleichem Vol. Eg., auch beim Kochen des Bideriv. mit A. + Eg., dagegen nicht aus der Azoverb. — *p*-Bromphenylhydrazon des β -(*p*-Bromphenylhydrazino)isobutyl-*p*-kresylketons, $C_{24}H_{28}ON_4Br_2$, aus VI. in A. mit *p*-Bromphenylhydrazin. Hellgelbe Prismen aus Bzl., F. 168,5—170,5°, wl. in Ä., A. — *p*-Bromphenylhydrazon des β -(*p*-Brombenzolazo)isobutyl-*p*-kresylketons, $C_{24}H_{24}ON_4Br_2$, aus der Hydrazoverb. in h. A. mit $FeCl_3$, orangefarbene Nadeln, F. 145—146°. — *p*-Bromphenylhydrazon des *o*-Aceto-*p*-kresols, $C_{16}H_{15}ON_2Br$, beim Kochen der Hydrazoverb. mit A. + Eg., auch aus *o*-Aceto-*p*-kresol mit *p*-Bromphenylhydrazin, F. 185—186°, aus Eg. schwach gelb gefärbte Prismen. — β -*p*-(Nitrophenylhydrazino)isobutyl-*p*-kresylketon, $C_{18}H_{21}O_4N_3$ (X.), aus 1 Teil Isobutenyl-*p*-kresylketon und 2 Tln. *p*-Nitrophenylhydrazin in k. A. aus Bzl. bräunlichgelbe Prismen, F. 158°, einmal wurden gelbe Prismen, F. 125—126°, erhalten; wird von $FeCl_3$ in h. A. sofort oxydiert zum β -(*p*-Nitrobenzolazo)isobutyl-*p*-kresylketon, $C_{18}H_{19}O_4N_2$ (XI.), orangefarbene Prismen, F. 76—77°, aus PAe., sonst ll. — *p*-Nitrophenylhydrazon des β -(*p*-Nitrobenzolazo)isobutyl-*p*-kresylketons, $C_{24}H_{24}O_5N_4$ (XII.), bei 3-stdg. Kochen von XI. mit *p*-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat in verd. A. Dunkelrote Kryställchen, F. 213—215°. — *p*-Nitrophenylhydrazon des *o*-Aceto-*p*-kresols (XIII.), bei 3-stdg. Kochen von Isobutenyl-*p*-kresylketon mit 2 Mol. *p*-Nitrophenylhydrazin in A. resultierten braunrote Krystalle, aus A. + Aceton F. 222 bis 223°, wahrscheinlich identisch mit Prod. aus *o*-Aceto-*p*-kresol und *p*-Nitrophenylhydrazin, F. 246—247°, Mischprobe 230°. — *p*-Nitrophenylhydrazon des *o*-Isobutenyl-*p*-kresylketons, $C_{18}H_{19}O_3N_2$ (XIV.), aus dem Keton mit 2 Mol. salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin in verd. A. bei 30—40°. Bräunlichrote Nadeln, aus Schwerbenzin + Bzl. F. differierte 163—165°, 164—168°, 166—170°. — 5,5-Dimethyl-1-(*p*-nitrophenyl-3-*p*-kresylpyrazolin, $C_{18}H_{19}O_3N_2$ (XV.). Kocht man bei vorstehendem Vers., so erfolgt Abscheidung von Krystallen. Aus Eg. leuchtend gelbe Nadeln, F. 210 bis 211°, wl. in A., Ä., ll. in h. Bzl. und Eg. Aus der bei der Rk. erhaltenen Mutterlauge schied sich bei weiterem Kochen eine rot gefärbte Verb., F. 202°, aus, identisch mit dem *p*-Nitrophenylhydrazon des 2,2,6-Trimethylchromanons (XIV.). XV. und XVI. werden beim Kochen mit Eg. nicht verändert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1000—24. 7/5. [12/2.] Marburg, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

F. M. Rowe, *Einige Eigenschaften von Nitroaminen und ihren Derivaten*. Das erste Einwirkungsprod. von Alkalihydroxyden auf 4,4'-Dinitrohydrazobenzol ist 4-Nitro-4'-nitrosohydrazobenzol und das Endprod. Bisnitrobenzolazoobenzol, das N-Analogue des Stilbengelbs. Zur Herst. der Dinitroazobenzolsulfosäure wurde *p*-Nitranilin-*o*-sulfosäure mit NaOCl behandelt. Es trat keine Rk. ein, auch durch direkte Sulfonierung war die Disulfosäure nicht herzustellen. Vers., die durch Kondensation von 2-Chlor-5-nitrobenzolsulfosäure mit Hydrazin erhaltene Verb. weiter mit Chlornitrobenzolsulfosäure zu kondensieren, schlugen fehl, es ließ sich nur *p*-Nitrophenolsulfosäure isolieren. Zur Unters. dieser auffallenden Widerstandsfähigkeit gegen die Entstehung von Verbb. mit zum basischen N *o*-ständiger SO_2H -Gruppe wurde die Herst. von 4,2',4'-Trinitrohydrazobenzol-2-sulfosäure u. von 4,4'-Dinitrohydrazobenzol-2-sulfosäure unter verschiedenen Bedingungen versucht, aber ohne Erfolg. 2,4,2',4'-Tetranitrohydrazobenzol ließ sich aus Hydrazin und *o,p*-Dinitrochlorbenzol nicht erhalten, die Kondensation bleibt beim Dinitrophenylhydrazin stehen. Oxydation von Dinitranilin in wss. Lsg. mit NaOCl lieferte keine Azoverb., Oxydation mit neutralem Hypochlorit in Tetrachloräthan lieferte 2,4,2',4'-

Tetranitroazobenzol, welches sich zum entsprechenden *Tetranitrohydrazobenzol* reduzieren ließ. *4,4'-Dinitroazobenzol* läßt sich zu der Tetranitroverb. nicht nitrieren, man erhält stets *2,4,4'-Trinitroazoxybenzol*. Dagegen läßt sich *2,2'-Dinitroazobenzol*, in welchem die widerstrebenden o-Stellungen bereits besetzt sind, leicht zum *Tetranitroazobenzol* nitrieren. Die durch eine zu dem basischen Stickstoff o-ständige NO_2 - oder SO_3H -Gruppe bewirkte Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation oder Kondensation beruht wahrscheinlich auf einer Ringkondensation, möglicherweise entsteht bei Einw. von Dinitrochlorbenzol auf Dinitrophenylhydrazin das *Nitroazimidol*. Solche Ringbildung ist unmöglich, wenn der o-Substituent Halogen ist. o-Chlor-p-nitranilin gab bei Oxydation mit Hypochlorit normal *Dichlordinitroazobenzol*. Primäre und sekundäre o- und p-Nitroamine geben in Benzollsg. mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ tiefgefärbte unl. Salze der chinoiden Nitronsäure, m-Verbb. nicht. Oxydation isomerer Nitrotoluidine, Chlornitraniline und Nitronaphthylamine führte zu denselben Endprodd., *Benzisoxodiazoloxiden*. Diese werden durch alkal. NH_4OH in die entsprechenden Chinondioxime übergeführt, welche beizenfärbende Eigenschaften haben. Die Chinondioxime gehen durch Oxydation mit alkal. Hypochlorit in *Isoxodiazoloxylde* über, bei Hydrolyse liefern sie *Isoxodiazole*, Oxydation von 2,4-Dinitranilin zeigte, daß die p- NO_2 -Gruppe nicht unversehrt erhalten werden kann. Oxydiert man eine wss. Suspension, so wird der Benzolkern vollständig zerstört, man erhält viel Chlorpikrin. Oxydiert man in alkoh. Lsgg., so erhält man das *Isxodiazoloxyl*, daneben wird aber die p- NO_2 -Gruppe durch CH_3O oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ersetzt, und Cl tritt ein. 2,4-Dinitro- α -naphthylamin verhält sich nicht so, der Ring wird unter Chlorpikrinbildung aufgespalten. Amino-, Acetylamo-, Azo-, Hydroxyl- und Sulfogruppen, ebenso Nitrogruppen in wss. Lsg., die in p Stellung zur NH_2 -Gruppe in einem substituierten o-Nitroamin stehen, machen den Ring gegen Hypochloritoxydation unbeständig. Cl oder CH_3 setzen die Beständigkeit nicht herab, die Rk. kann auf *2-Nitro-3-aminoacenaphthien* ausgedehnt werden. Nitrieren von Benzisoxodiazoloxyl liefert das *Dinitrobenzisoxodiazoloxyl* und nicht ein *Dinitrohydroxybenzisoxodiazol*. (Journ. Soc. Dyers Colourists 37. 145 bis 149. Mai.)

SÜVERN.

Pariselle, Über die Hydrate des Pyridins. Vf. hat die Angaben von GOLDSCHMIDT und CONSTAM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2976), GOUY (Ann. Chim. et Phys. [8] 9. 75; C. 1906. II. 1547), HENRY (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 27. 464), DUNSTAN, THOLE und HUNT (Journ. Chem. Soc. London 91. 83. 1728; C. 1907. I. 1009. II. 2060) u. BAUD (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 96; Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 1022; C. 1909. I. 660; 1910. I. 33) nachgeprüft und in keinem Fall bestätigt gefunden. Trotz der beim Mischen von Pyridin und W. auftretenden Wärmeentw. scheint daher kein beständiges Hydrat zu existieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 673—76. 14/3. [28/2*].)

RICHTER.

Ernst Königs und Walter Jaeschke, Synthese von γ -alkylierten Pyridinen. Der *Chlordipicolinsäureester* setzt sich mit Na-Malonester in Toluollsg. (unter Ausschluß von A.) um zu γ -*Dipicolinsäuremalonester*, und dieser liefert durch Verseifen und Abspalten der 4 Carboxylgruppen γ -*Picolin*. — γ -*Chlordipicolinsäureester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NCl}$. γ -*Chlordipicolinsäuredichlorid* (aus Chelidamsäure u. PCl_5) in Chlf.-Lsg. wird vorsichtig mit absol. A. versetzt. Aus h. Toluol sehr lange Nadeln, F. 92—94° (korr.). Ll. in A., Chlf., Bzl, Toluol, weniger in Ä., swl. in W. — γ -*Dipicolinsäuremalonester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$. Es muß die doppelte Menge der berechneten an Na-Malonester angewandt werden. Aus wenig h. A. feine, biegsame Nadeln, F. 70—72° (korr.). Spielend l. in Ä. und Toluol, ll. in A., unl. in W., l. in wss. Alkalien. — γ -*Methylpyridin- α,α' -dicarbonsäure*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N} + \text{H}_2\text{O}$. — 2 g Ester werden mit 20 cem 12%ig. HCl 14 Stdn. im Einschlußrohr auf 110° erhitzt. Aus ziemlich viel h. W. feine Spieße; sie zers. sich bei etwa 245° (korr.). In sd. A. leichter l.

als in W. — γ -Propylpyridin, $C_8H_{11}N$. — B. durch Dest. von gereinigter Propylpyridinpolycarbonsäure, F. 250—255° (korr.); (aus Äthylmalonsäurediäthylester und γ -Chlordipicolinsäureester, klares, kaum gelbgefärbtes Öl, Kp. 184—186° (korr.). Ll. in A. u. Ä., mäßig l. in W. Es besitzt einen intensiven, pyridinähnlichen Geruch. — Chlorhydrat, $C_8H_{11}NCl$. Aus h. was. A. lange, dicke Spieße, F. 215° (korr.). — Chloraurat, $C_8H_{11}N, HAuCl_4$. Gelber, kristallisierter Nd., F. 113—115° (korr.). — Pt-Salz, $(C_8H_{11}N_2)H_2PtCl_6$. Bräunlichgelber Nd., F. 204° (korr.). — Pikrat. Feine, seidenglänzende Nadeln, F. 153° (korr.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1351—57. 11/6. [23/2.] Breslau, Univ.) SONN.

Ernst Königs und Georg Kinne, Über γ -Pyridylmercaptan und γ -Pyridinsulfonsäure. — γ -Mercaptopicolinsäureester, $C_{11}H_{13}O_4NS$. — B. durch Erwärmen von γ -Chlordipicolinsäureester mit KSH-Lsg. auf dem Wasserbad. Aus A. feine, seidenglänzende Nadeln, F. 176° (korr.). Äußerst wl. in den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von A. — γ -Mercaptodipicolinsäure, $C_7H_9O_4NS$. Das in der Mutterlauge von vorst. Verb. gelöste K-Salz wird in das Pb-Salz übergeführt und dieses mit H_2S zerlegt. Aus W. farblose Nadeln, F. 243° (korr.). Mäßig l. in W. und A., swl. in den anderen üblichen Lösungsmitteln. Mit $FeSO_4$ -Lsg. gibt sie eine blutrote Färbung. — γ -Pyridylmercaptan, C_8H_9NS . Aus γ -Chlorpyridin und KSH-Lsg. bei 140°. Aus h. Bzl. gelblichweiße Nadeln, F. 177° (korr.). Ll. in W., A. u. Eg., mäßig l. in Bzl., Chlf. u. Aceton. Au-Salz, $(C_8H_9NS, HAuCl_4)_2$. Au. Nicht deutlich kristallisierter Nd., F. 210° (korr.). Pt-Salz, $[(C_8H_9NS)_2, H_2PtCl_6]_2Pt$. Ockerfarbige Krystalle, F. über 335°. — γ -Pyridyldisulfid, $C_{10}H_9N_2S_2$. Pyridylmercaptan in n.-NaOH wird mit J in KJ-Lsg. oxydiert. Aus Bzl. mit Lsg. lange, weiße Nadeln gefällt, F. 155° (korr.). Ll. in A. u. Bzl., weniger in Ä., kaum in W., PAe. u. Chlf. Au-Salz, $C_{10}H_9N_2S_2, (HAuCl_4)_2$. Grünlichgelbe Krystalle, F. 201° (korr.). — Pt-Salz, $C_{10}H_9N_2S_2H_2PtCl_6$. Goldgelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen gegen 275° (korr.) dunkler färben, ohne zu schmelzen. — γ -Pyridinsulfonsäure, $C_8H_9O_3NS$. B. durch Oxydation von Mercaptan mit HNO_3 (D. 1,2). Aus sd. A. weiße Nadeln, F. 134—135° (korr.) Sll. in W., mäßig l. in A., swl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Ba-Salz, $(C_8H_9O_3NS)_2Ba$, weiße Nadeln. Ag-Salz, $C_8H_9O_3NSAg$. Amorpher, weißer Nd., überaus wl. in W. u. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1357—62. 11/6. [23/2.] Breslau, Univ.) SONN.

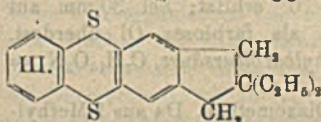
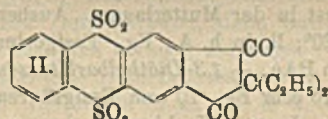
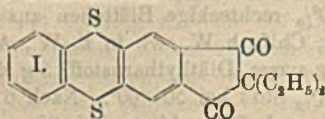
David Templeton Gibson und Alexander Killen Macbeth, Die Einwirkung von Alkylnitrat auf Piperidin. Ein Alkylnitrat setzt sich bei gewöhnlicher Temp. im Laufe einiger Tage, schneller beim Erwärmen mit Piperidin um zu Alkylpiperidin und salpetersaurem Piperidin, das sich in fester Form abscheidet. — n-Butylpiperidin, Öl, Kp. 170—172°. — Pt-Doppelsalz des Chlorhydrats, F. 218°. — Aus Äthylnitrat und Diäthylamin erhielten Vf. in gleicher Weise Triäthylamin und $(C_8H_9)_2NH, HNO_3$. (Journ. Soc. Chem. London 119. 438—42. April. [31/1.] St. Andrews, Univ.) SONN.

S. Gabriel und Wilh. Gerhard, Derivate einiger o-Nitroketone. 1. o-Nitroacetophenon, Darst. nach GEVEKOHT (BELLSTEIN [3. Aufl.] III. 122) aus o-Nitrobenzoylmalonester, von diesem als Fl. beschrieben, läßt sich bei Anwendung reinen über das K-Salz gereinigten Esters kristallisiert erhalten. F. 28—29°, aus A. Ausbeute 70%. ω -Dibrom-o-nitroacetophenon, $NO_2C_6H_4CO \cdot CHBr_2, C_8H_5NO_3Br_2$, bei der Einw. von Brom in Eg.; rhombische Tafeln und Blättchen aus A, F. 84—85°. — ω -Phthalimido-o-nitroacetophenon, $C_{16}H_{10}O_5N_2, NO_2C_6H_4CO \cdot CH_2N : C_6H_4O_2$, aus ω -Bromnitroacetophenon u. Phthalimidkalium bei 1 Std. Kochen in Aceton; feine Krystallnadeln aus Eg., F. 204—205°. Eine Abspaltung des Phthalylrestes mit Salzsäure oder Salzsäure + Eg. war nicht möglich; daher wurde erst reduziert zum ω -Phthalimido-o-aminoacetophenon, $C_{16}H_{12}N_2O_2, NH_2C_6H_4CO \cdot CH_2N : C_6H_4O_2$, in h. Eg. mit $ZnCl_2$ und HCl. Citronengelbe Rhomboeder, resp. rhombische Tafeln,

seidenglänzende Nadeln, F. 204–205°. — 4-Oxy-3-nitrochinaldinoxid (V.), $C_{10}H_8O_3N_2$, aus der Oxybase, in verd. H_2SO_4 mit konz. HNO_3 , gelber Krystallbrei, zers. sich bei ca. 227°, dagegen entsteht in Eg. mit Salpetersäure 3-Nitro-4-oxychinaldin. Na-Salz, $C_{10}H_7N_2O_2Na$, ziegelrote Nadeln; *Methyläther*, $C_{11}H_{10}O_4N_2$, aus diesem mit Methylsulfat, F. 192° aus h. 50%ig. Essigsäure; 4-Oxy-3-aminochinaldinoxid. $C_{10}H_{10}N_2O_2$ (VI.), aus V. mit $SnCl_4$ und rauchender HCl . Citronengelbe Blättchen und Nadeln, färben sich von ca. 240° an dunkel und schmelzen bis ca. 258°. Kaum l. in Chl_f und CS_2 , wl. in h. A.; l. in Säuren und Alkalien. *Jodhydrat*. $C_{10}H_{10}O_2N_2 \cdot HJ + 2H_2O$, gelbliche Nadeln; *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{10}N_2O_2 \cdot HCl + H_2O$, farblos, von 212° ab rot, später schwarz werdend. — Bei der Red. von V. mit h. HJ und rotem P bildet sich 3-Amino-4-oxychinaldin; *Acetylderivat*, $C_{12}H_{12}N_2O_2$, daraus mit Essigsäureanhydrid, nicht l. in NH_3 und verd. Säure, aber in KOH . Stäbchen, verflüchtigen sich, schnell erhitzt, vor dem Schmelzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1067–78. 7/5. [1/4.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

Henry Bassett und Thomas Arthur Simmons, *Das System Pikrinsäure-5-Phenylacridin*. Vff. bestimmen das Schmelzdiagramm von Pikrinsäure Phenylacridin. Beim Vermischen k. konz. alkoh. Lsgg. von Pikrinsäure (5 Mol.) und Phenylacridin erhielten sie ein neues Pikrat aus 2 Mol. Pikrinsäure und 1 Mol. Phenylacridin. F. 185–186° nach Erweichen bei 178°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 416–17. April. [1/2] Reading, University College.) SONN.

Karl Fleischer und Johann Stemmer, *Über Indandionderivate des Thianthrens*. VIII. (VII.: vgl. LIEBIGS Ann. 422. 231; C. 1921. III. 313.) Im Thianthren wurde zum ersten Male eine heterocyclische Substanz gefunden, die zur B. von Indandionderiv. befähigt ist. Mit Diäthylmalonylchlorid entstand von den beiden möglichen Derivv. nur eines, dem mit Vorbehalt Formel I. zuerteilt wird. Es konnte zu dem entsprechenden Thianthrendisulfondiäthylindandion (II.) oxydiert u. zu dem Thianthrendiäthylhydrinden (III.) reduziert werden. Letzteres ließ sich zum Thianthrendisulfondiäthylhydrinden oxydieren, aber nicht von neuem mit Diäthylmalonylchlorid kondensieren.



Versuche. Thianthren. Aus Chlorschwefel,

Bzl. und $AlCl_3$. Krystalle aus Bzl., F. 153–154°. — Thianthrendiäthylindandion, $C_{19}H_{18}O_2S_2$ (I.?). Aus Thianthren und Diäthylmalonylchlorid. Citronengelbe, schiefwinklige Prismen aus Bzl. + Lg., F. 135–136°, ll. in Bzl., Chl_f , h. A. u. h. Eg., blauschwarz l. in konz. H_2SO_4 , auf Zusatz von verd. HNO_3 rot. — Gibt in h. Eg. mit H_2O , Thianthrendisulfondiäthylindandion, $C_{19}H_{18}O_4S_2$ (II.). Gelbliche Nadeln aus Eg., F. 213–215°, zwl. in A., ll. in Chl_f , Bzl. und h. Eg. — Thianthrendiäthylhydrinden, $C_{19}H_{20}S_2$ (III.). Aus Thianthrendiäthylindandion mit amalgamiertem Zn und HCl . Gelbes, dickes Öl, Kp_{16} 277–278°. Beim Kochen mit HJ und P scheint nur eine Ketogruppe des Thianthrendiäthylindandions reduziert zu werden; es entsteht anscheinend eine Verb. $C_{19}H_{18}OS_2$ (Krystalle aus Lg., F. 104–106° nach vorheriger Sinterung), die aber nicht rein erhalten wurde. — Thianthrendisulfondiäthylhydrinden, $C_{19}H_{20}O_2S_2$ (analog II., bezw. III.). Aus Thianthrendiäthylhydrinden mit H_2O_2 in Eg. Farblose Nadeln aus Eg., F. 191–192°, ll. in Chl_f und h. Bzl., wl. in A. — Dimethylthianthren, $C_{14}H_{14}S_2$. Aus Chlorschwefel, Toluol und $AlCl_3$. Rotes Öl, Kp_{17} 244°. Ein Kondensationsprod. mit Diäthylmalonylchlorid konnte nicht isoliert werden.

(LIEBIGS Ann. 422. 265—72. 24/2. 1921. [4/6. 1920.] Frankfurt a/M., Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Heinrich Biltz und Herbert Wittek, Über alkylierte und acylierte Barbitursäuren. I. Darstellung von Barbitursäure und *N*-Alkylbarbitursäure. Vff. beschreiben ein Verf. zur Darst. von Barbitursäuren, das dem von GRIMAUX (C. r. d. l'Acad. des sciences 88. 85; Bull. Soc. Chim. Paris 31. 146) aus Malonsäure, Harnstoff und Phosphoroxchlorid nahesteht, aber Essigsäureanhydrid an Stelle von Phosphoroxchlorid verwendet. Dies ist schon von J. R. WOOD und ANDERSON (Journ. Chem. Soc. London 95. 979; C. 1909. II. 26) versucht worden; sie stießen indes auf Schwierigkeiten. Diese werden überwunden, wenn man einen Überschuß von Harnstoff vermeidet, ferner, wenn das Essigsäureanhydrid vorsichtig und nach und nach zu dem in Eg. gelösten Gemisch von Malonsäure und dem betreffenden Harnstoff gegeben wird. Die Anhydridmenge entspricht etwa dem bei der Kondensation abgespaltenen W. — *Barbitursäure*, aus 6 g Harnstoff, 12 g Malonsäure in 25 ccm w. Eg.; bei 60—70° wird $\frac{1}{2}$ Std. lang 25 ccm Essigsäureanhydrid zuge tropft, dann langsam im Laufe von 3 Stdn. bis auf 90° mit der Temp. gegangen und 3 Stdn. bei 90° gehalten; Hauptmenge krystallisiert beim Erkalten aus, der Rest wird beim Einengen auf Zugabe von wenig W. gewonnen; Ausbeute über 70%. — *1-Methylbarbitursäure*, analog aus 5 g Methylharnstoff, 3 g Malonsäure, 12 ccm Eg. und 25 ccm Essigsäureanhydrid. Nach dem Eindunsten unter vermindertem Druck zum Sirup, Verrühren mit A. und Erwärmen, beim Abkühlen hellgelblicher Krystallbrei, Ausbeute ca. 70%. — *1,3-Dimethylbarbitursäure*, aus 5 g symm. Dimethylharnstoff, 7 g Malonsäure, 12 ccm Eg., 25 ccm Essigsäureanhydrid; farblose seidenglänzende Prismen. Ausbeute fast 75%. — *1-Äthylbarbitursäure*, $C_9H_9O_3N$ noch nicht bekannt, aus 10 g Äthylharnstoff, 12,5 g Malonsäure, in 25 ccm Eg. unter Erwärmen auf 70—80°, langsames Zutropfen von 25 ccm Essigsäureanhydrid ($\frac{1}{2}$ Std.), und Steigerung der Temp. bis 90° während 8 Stdn. Nach Zusatz von 5 ccm W. wurde die dunkelrote Lsg. im Vakuum eingedampft, Rückstand in 20 ccm w. A. aufgenommen; fast farbloses, ziemlich reines Rohprod. fällt aus, Rest in der Mutterlauge. Ausbeute ca. 70% rechteckige Blättchen aus A. F. 119—120°; ll. in h. A., Eg., Essigester, Aceton, Chlf., h. W., wl. in k. W., A., Ä., kaum in PAe. — *1,3-Diäthylbarbitursäure* aus 5 g symm. Diäthylharnstoff, 5 g Malonsäure, 10 ccm Eg., 10 ccm Essigsäureanhydrid ($\frac{1}{2}$ Std.) bei 50—60°. Nach 6 Stdn. Erhitzen 5 ccm W. hinzugegeben und $\frac{1}{2}$ Std. auf 70° erhitzt; bei 30 mm auf dem Wasserbade dest., dann Diäthylbarbitursäure, als farbloses Öl überdest. Kp.₁₉ 167°, erstarrt langsam, F. 52° aus PAe. — *Trimethylbarbitursäure*, $C_7H_{10}O_3N_3$ =

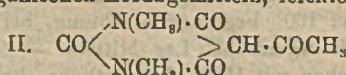
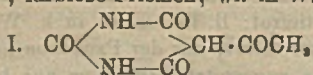
$$OC \begin{array}{l} \diagup N(CH_3)CO \\ \diagdown N(CH_3)C(OCH_3) \end{array} > CH$$
, entsteht aus Barbitursäure mit Diazomethan. Da aus 1-Methyl-

barbitursäure und aus 1,3-Dimethylbarbitursäure der gleiche Stoff resultiert, enthält er 2 Methylgruppen an den zwei N-Atomen, das dritte am O der Enolform. — Fein pulverisierte Barbitursäure wird mit Diazomethan in Ä. stehen gelassen, bis keine Entfärbung mehr zu beobachten ist, nach dem Verdunsten Rückstand verrieben u. nochmals mit Diazomethan behandelt; nach dem Verdunsten Rückstand in doppelter Menge Chlf. gelöst u. mit PAe. gefällt. Lange, farblose, spießige Nadeln, F. 165°, ll. in W., A., Eg., Chlf., Bzl., Essigester, Aceton, wl. in Ä., PAe.

II. *Abkömmlinge der 1-Äthylbarbitursäure.* Die jetzt zugängliche Säure (s. oben) wurde durch folgende Abkömmlinge charakterisiert: *1-Äthylviolursäure*, $C_9H_9O_4N_3$, 5 g fein zerriebene 1-Äthylbarbitursäure mit 10 ccm W. und 4,8 g Kaliumnitrit in Portionen unter Schütteln versetzt, es erfolgt Rk. unter Violettfärbung. Man erwärmt kurz auf dem Wasserbad, dabei und beim Kühlen Abscheidung eines tiefroten K-Salzes, wird mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 zerlegt, Mischung erwärmt,

daraus kristallisiert die Säure in farblosen vierseitigen Prismen, mit 1 Mol. Krystallwasser, wird im Exsiccator völlig bei 120–125° abgegeben. F. 183° unter Aufschäumen u. Tiefrotfärbung; wl. in k. W., A., Ä., Chlf., leichter in h. W., kaum in PAe. — *Äthylviolursaurer Harnstoff*, aus der Säure beim Kochen mit Harnstoff in W., kristallisiert beim Erkalten der tiefroten Lsg. Aus A. feine Nadelchen, F. 148° (Zers.), ll. in h. A. und W., wl. in k. *1-Äthyl-5,5-dichlorbarbitursäure*, $C_6H_6O_3N_2Cl_2$, beim Chlorieren in W. aus verd. A. farblose, glänzende Prismen, 1 Mol. W. enthaltend, das größtenteils im Exsiccator, völlig bei 115° weggeht. F. der Anhydroverb. 143–144° klar, bei 141° trübe Schmelze; reichlich l. in A., Ä., Eg., Aceton, wl. in W. und PAe. *1-Äthyl-5,5-dibrombarbitursäure*, $C_6H_6O_3N_2Br_2$, mit Br in W. unter Eiskühlung, dann Erwärmen auf 50°. Aus warmem A. auf Zusatz von W. zu der w. Lsg. F. 123–124°, wasserfrei; Monohydrat bei W.-Zugabe zu der zimmerwarmen Lsg. in A. Prismen. F. 86°, verliert das W. schnell bei 80–90° und 25 mm, langsam an der Luft, schneller im Exsiccator, ll. in A., Ä., Aceton, Chlf., h. Bzl., W. — *1-Äthylbrombarbitursäures Ammonium*, aus der Dibromverb. mit konz. w. NH_3 heftige Rk. unter Bromoformabspaltung, kurze Zeit auf 70–80° erhitzt; farblose Spieße, zers. sich gegen 150°. *1-Äthyl-5-brombarbitursäure*, $C_6H_7O_3N_2Br$, beim Verrühren des Ammoniumsalzes mit 2-n. Salzsäure, aus A.-W. Dihydrat, derbe Prismen, F. ca. 85–87°, im Exsiccator entwässert, F. 96°, zu trüber Schmelze, die bei ca. 103–104° klar wird; ll. in A., Aceton, Eg. Essigäther, w. Bzl., ll. in h. W., wl. in Ä. — *1-Äthyl-5-chlorbarbitursäure*, $C_6H_7O_3N_2Cl$, aus Äthylbrombarbitursäurem Ammonium mit sd. konz. HCl. Beim Erkalten Prismen eines Dihydrats, sintert von 90° ab, F. 146° zu trüber Schmelze, die bei 151° klar wird, ll. in A., Eg., Aceton, h. W. unter Zers., wl. in Bzl., k. W., kaum in Ä., PAe. — *1-Äthyluramil*, $C_8H_9O_3N_3$, aus Äthylviolursäure mit konz. HJ bei –20°; es entsteht ein dunkelbrauner Brei von Äthyluramil und Jod, es wird mit Phosphoniumjodid entfärbt, mit A. versetzt, im Kältegemisch Krystalle; aus konz. HCl + A. farblose Blättchen. F. 230° (Zers.) unter starker Rötung; wird feucht an der Luft, bald rot, trocken haltbarer, ll. in h. W. und Laugen dunkelrot, wl. in k. W. u. organischen Lsg.-Mitteln. — *1-Äthylpseudoharnsäure*, $C_7H_{10}O_4N_4$, aus Kaliumcyanat und Äthyluramil bei $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen auf 100°, zunächst Tiefrotfärbung, dann Entfärbung, etwas hellbraunes K-Salz abgeschieden; mit konz. HCl zerlegt; auf Zugabe von A. und Kühlen Abscheidung der Harnsäure; lanzettliche Blättchen. aus h. W. F. 218° (Zers.), bei 100° beginnende Rötung, bei 200° tiefrot; ll. in h., wl. in k. W., A., kaum l. in organischen Lsg.-Mitteln. — *1-Äthylharnsäure*, aus der Pseudoharnsäure, beim Kochen mit HCl. Lanzettliche, beiderseits zugespitzte Blättchen aus h. W., bei 335° schwache Bräunung, bei 350° Zers., l. in 390 Tln. h. und ca. 350 Tln. W. bei Zimmertemp., wl. in A., Eg., kaum l. in Bzl., Ä. PAe. — III. *Acetylbarbitursäure und ihre N-Alkylderivate* entstehen, wenn bei der Einw. von Malonsäure und dem betreffenden Harnstoff Essigsäureanhydrid in erhöhter Konz. verwandt wird; auch aus den Barbitursäuren sind sie beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid erhältlich. Die Acetylbarbitursäure ist schon von GRIMAUX als Nebenprod. bei der Darst. von Barbitursäure (l. e.) beobachtet worden. M. CONRAD und M. GUTHZEIT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2845) sprachen sich für die Konst. I aus: diese ist richtig, da sämtliche Acetylbarbitursäuren Ketonnatur besitzen. Sie ließen sich in Oxime, Semicarbazone, Hydrazone und Phenylhydrazone überführen. Die saure Natur ist bedingt durch das enolisierbare Wasserstoffatom in 5 Stellung; denn auch die an den N-Atomen substituierten Verb. (II) zeigen Säureeigenschaften. — *5-Acetylbarbitursäure*. I. Zu einer k. Lsg. von 10 g Malonsäure in 30 cm Essigsäureanhydrid werden in kleinen Anteilen 5 g Harnstoff und dann einige Tropfen konz. H_2O gegeben, sofortige Rk.; dann im Laufe von 24 Stdn. von 100° auf 135° erhitzt und noch 3 Stdn. gelinde gekocht. Aus der dunkelroten Lsg. beim

Erkalten gelbrote bis hellbraune Krystallmasse. Zur Reinigung in 2-n. Ammoniaklsg. aufgenommen, Lsg. mit Tierkohle rasch aufgekocht und k. mit HCl angesäuert. F. 296—300° (Zers. und Dunkelbräunung). Auch aus Barbitursäure bei gelindem Kochen (2 Stdn.) mit 10-facher Menge Essigsäureanhydrid. Durch Versifung das Acetyl abzuspalten, gelingt nicht; gibt mit Brom in W. 5,5-Dibrombarbitursäure. — *Acetylbarbitursäureoxim*, $C_8H_8O_4N_2$, aus I in Ammoniaklsg. mit salzsaurem Hydroxylamin, Erhitzen bis zur Lsg. und 2 Stdn. auf dem Wasserbade, mit Tierkohle entfärbt. Dünne Blättchen. F. 243° (Zers.); wl. in h. W., A., Eg., kaum l. in Bzl., Chlf., PAe. — *Phenylhydrazon*, $C_{13}H_{12}O_2N_4$, bei 2 stdig. Erhitzen mit Phenylhydrazin und Eg. im Wasserbade. Farblose Nadeln. F. 308—310° (Zers.), wl. in W. und organischen Lösungsmitteln. — *1-Methyl-5-acetylbarbitursäure*, aus Malonsäure, Essigsäureanhydrid u. Methylharnstoff wie oben. Rhombische Blättchen, F. 207° (Zers.), aus Eg., wl. in W. u. A. Aus Methylbarbitursäure bei 4 stdig. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, gibt in W. mit Brom 1-Methyl-5,5-dibrombarbitursäure. — *1-Methyl-4-acetylbarbitursäureoxim*, $C_7H_7O_4N_2$, beim Erwärmen der Säure in A. mit alkoh. Hydroxylamin. F. 211—212° (Zers.), wl. in organischen Lösungsmitteln. — *Phenylhydrazon*, mit Phenylhydrazin in Eg., $C_{13}H_{14}O_2N_4$, Nadelchen aus A., F. 223° unter Dunkelrotfärbung u. Zers.; wl. in h. W., Bzl., Ä., leichter l. in h. A., Aceton. — *1-Methyl-5-acetylbarbitursäurehydrazon*, $C_7H_{10}O_2N_4$, in Eg., mit Hydrazinhydrat bei $\frac{1}{2}$ stdig. Erhitzen. Lange, spießige Nadeln aus h. W., F. 254° (Zers.), ll. in h. Eg., wl. in k. und den üblichen Lösungsmitteln. *1,3-Dimethyl-5-acetylbarbitursäure*, $C_9H_{10}O_4N_2$ (II), aus symm. Dimethylharnstoff, Malonsäure, Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konz. H_2SO_4 . Farblose rhombische Blättchen, F. 195°, ll. in h. A., Eg., Bzl., wl. in k. A., Ä., h. W., auch aus 1,3-Dimethylbarbitursäure bei 4 stdig. Erhitzen mit Eg.-Anhydrid, gibt mit Brom 1,3-Dimethyl-5,5-dibrombarbitursäure. — *Ammoniumsalz*, $C_8H_9O_4N_2NH_4$, farblose Nadelchen, F. ca. 167°. — *1,3-Dimethyl-5-barbitursäureoxim*, $C_9H_{11}O_4N_2$, mit Hydroxylamin in A. Aus W. mit Tierkohle flache Prismen, F. 145° (unscharf), ll. in A., Eg., h. W., wl. in Bzl., k. W., Ä. — *Phenylhydrazon*, $C_{14}H_{16}O_2N_4$, beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Eg., 1 Std. Blättchen aus A., F. 182°, ll. in h. A., Eg., Bzl., wl. in k. A., W., Ä. — *Semicarbazon*, $C_8H_{13}O_4N_3$, aus h. Lsg. von 1,3-Dimethyl-5-acetylbarbitursäure in A. mit salzsaurem Semicarbazid u. Kaliumacetat, mit NH_3 alkal. machen und 20 Min. Kochen. F. 241°, farblose Prismen; wl. in W. u. organischen Lösungsmitteln, leichter in Eg.



1-Äthyl-5-acetylbarbitursäure, $C_9H_{10}O_4N_2$, aus Monoäthylharnstoff, Malonsäure, Essigsäureanhydrid u. einigen Tropfen konz. H_2SO_4 . Feine Nadelchen aus A., F. 162—163°, ll. in h. A., Bzl., Chlf., wl. in k. W., k. A., Ä., auch bei 4 stdig. Kochen von 1-Äthylbarbitursäure mit Essigsäureanhydrid; gibt in W. mit Brom unter Kühlung 1-Äthyl-5,5-dibrombarbitursäure. — *Oxim*, $C_8H_{11}O_4N_2$, mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. NaOH bei 1-stdig. Erwärmen. Aus verd. A. mit Tierkohle Nadelchen, F. 188—190° (unscharf), ll. in A., Eg., wl. in W. — *Phenylhydrazon*, $C_{14}H_{16}O_2N_4$, Darst. wie bei der Dimethylverb. Farblose, sechseckige Blättchen aus A., F. 210—211° (Zers. u. Rötung), ll. in h. Eg., wl. in k. W. und sonstigen Solvenzien. — *Semicarbazon*, $C_9H_{13}O_4N_3$, wie bei der Dimethylverb. Farblose Nadelchen, durch Fälln. aus Ammoniaklsg., F. 242—245° (unscharf, Zers.) — *1,3-Diäthyl-5-acetylbarbitursäure*, $C_{10}H_{14}O_4N_2$, aus symm. Diäthylharnstoff, Malonsäure, Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konz. H_2SO_4 . Nach Zugabe von Bariumcarbonat (doppelte Menge wie Schwefelsäure) im Vakuum dest. helgelbes Öl, Kp_{15} 168—170°, das beim Abkühlen erstarrt. Feine Nadeln beim Fälln. mit Säure aus alkal. Lsg. F. 61—62°, ll. in A., Eg., Bzl., Ä., h. W., wl. in k. W., gibt mit Brom in W.

1,3-Diäthyl-5,5-Dibrombarbitursäure. — *Oxim*, Darst. wie bei Äthylacetylbarbitursäure. Dünne, rhombische Täfelchen aus h. W. F. 159°, ll. in A., Ä., Eg, h. W., wl. in k. W. — *Phenylhydraxon*, $C_{16}H_{20}O_5N_4$, mit Phenylhydrazin in Eg. Aus verd. A. mit Tierkohle Blättchen, F. 125°, ll. in organischen Solvenzien, weniger in Ä., wl. in W., PAe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1035—58. 7/5. [19/2.]) BENARY.

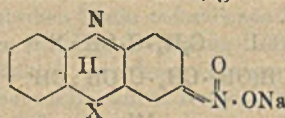
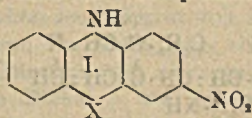
J. Halberkann, *Essigsäurederivate des p-Anisidins*. N-Methyl-p-anisidin läßt sich nicht durch Erhitzen von p-Anisylglycin gewinnen, wie nach Verss. von BIRSCHOFF beim p-Äthoxyphenylglycin und Phenylglycin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1789; 25. 2271) zu erwarten war. Zur Darst. von p-Anisylglycin ist direktes Verschmelzen von Chloressigsäure mit Anisidin nicht ratsam, vielmehr empfiehlt sich folgendes Verf. [(Methoxy-4-phenyl-amino)-essigsäure, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH = C_9H_{11}O_3N$, zu p-Anisidin, u. Natriumacetat in Ggw. W. werden auf dem Wasserbade 14,5 g Chloressigsäure gegeben und $\frac{1}{2}$ Std. erhitzt; dann überschüssiges KOH zugefügt, p-Anisidin ausgeäthert, mit HCl übersäuert, tertiäres Amin ausgeäthert, mit KOH kongo-neutralisiert; die Hauptmenge der Verb. fällt dann aus, Rest im Filtrat. Verzweigte Nadeln, aus Essigester + Bzn. F. 154—157° unter Zers. je nach Erhitzungsgeschwindigkeit (W.-Abgabe); färbt sich in Lsg., am Lichte oder beim Erhitzen auf 100° gelb bis braun, ll. in Eg., verd. Säure u. Alkali, Aceton, A., h. W., wl. in Ä., Bzl., nicht in CS_2 , PAe. Bromwasser färbt die Lsg. in W. blaviolett mit stark blauer Fluorescenz, die durch NH_3 in Grün übergeht unter Rot-, bezw. Mißfarbigwerden. $FeCl_3$ gibt blaviolette, später violette Farbe; reduziert Ag und Hg-Salze unter Blaviolett- bis Violett färbung beim Erwärmen; zeigt die Rk. auf Glykokoll mit Natriumhypobromit; wird in Lsg. mit Spuren Kupfersulfat intensiv grün, NH_3 färbt diese erst rosa, dann tiefviolettblau. — *Kupfersalz*, $(C_9H_{10}O_3N)_2Cu$, beim Kochen der Lsg. mit angeschlammtem Kupfercarbonat, matt dunkelgrünes Pulver. *Zinksalz*, $(C_9H_{10}O_3N)_2Zn$, farblose Nadelchen. Die Angaben von VATER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 29. 294) über das Glycin sind demnach irrig. — [(Methoxy-4-phenyl)-acetyl-amino]-essigsäure, $CH_3O \cdot C_6H_4N(CO \cdot CH_2)CH_2 \cdot COOH = C_{11}H_{13}O_4N$, beim Kochen mit der doppelmolekularen Menge Essigsäureanhydrid, farblose, verzweigte Nadeln, aus A. F. 185°, ll. in Alkali, Eg., Aceton, wl. in A., Ä., Bzl., Chlf., nicht in CS_2 , PAe., verd. Säure; gibt keine Färbungen, wie das Glycin; reduziert nicht. — [(Methoxy-4-phenyl)-amino]-essigsäureäthylester, $C_{11}H_{15}O_3N$, beim Erwärmen von p-Anisidin, chloressigsäurem Äthyl ($\frac{1}{2}$ Mol.) u. Essigester 5 Stdn. auf dem Wasserbade; allmählich Tiefrotfärbung, Abscheidung von salzsaurem p-Anisidin, mit Ä. versetzt, filtriert, Ä. mit Sodalsg., dann verd. HCl ausgezogen, daraus nach Sodazusatz mit Ä. extrahiert, Rückstand rotbrauner Kristallbrei, auf Ton farblose Prismen, aus W. oder Lg., rechteckige Platten, aus A. F. 57—58°, ll. in organischen Lösungsmitteln, wl. in W. u. PAe., gibt ähnliche Färbungen wie die Säure [(Methoxy-4-phenyl)-acetyl-amino]-essigsäureäthylester, $C_{13}H_{17}O_4N$, beim Erwärmen des Esters mit doppelmolekularer Menge Essigsäureanhydrid, farbloses Öl, ll. in organischen Lsg.-Mitteln. — [Methoxy-4-phenyl-amino]-essigsäureamid, $CH_3O \cdot C_6H_4NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2 = C_9H_{11}O_3N_2$, aus dem Ester mit NH_3 in A. bei 100° im Rohr. Farblose Nadeln, aus PAe. F. 146—147°, ll. in den meisten organischen Fl., violette rote Eisenchloridfärbung in A. u. W. — (Chloressigsäure)-(methoxy-4-phenyl)amid, $CH_3O \cdot C_6H_4NH \cdot CO \cdot CH_2Cl = C_9H_{10}O_3NCl$, beim Zutropfen von Chloracetylchlorid in Bzl. zu p-Anisidin in Bzl. unter Kühlung u. Rühren. Fällt aus dem Filtrat nach dem Einengen auf Zugabe von PAe., mit W. nach Zusatz von HCl bis zur kongosauren Rk. geschüttelt; farblose Blättchen oder Nadeln, aus A. F. 121°, ll. in Aceton, Chlf., h. A. u. Bzl., wl. in Ä., kaum in CS_2 , W. u. PAe., verd. Säure, erzeugt starkes Jucken und Nießreiz. — Triglykolamidsäuretris(methoxy-4-phenyl)-amid, $(CH_3O \cdot C_6H_4NH \cdot CO \cdot CH_2)_3N = C_{27}H_{39}O_9N_4$, aus der Chlorverb. mit der 5-fachen Menge Ammoniaklsg. (D. 0,910) auf dem Wasserbade unter Rückfluß. Nach 3 Stdn. in A.

aufgenommen, einige cem Ammoniakfl. zugegeben u. A. wieder vertrieben. Beim Erkalten Abgeschiedenes aus wenig A. Rechteckige Täfelchen. F. 205°, ll. in Aceton, Chlf., Eg., wl. in A., Bzl., nicht in Ä., PAe., W., verd. Säure u. Alkali. Lsg. in A. färbt Eisenchlorid rot. — *Diglykolamidsäure bis-(methoxy-4 phenyl)-amid*, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2\text{NH} = \text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_3$, in der ersten A.-Mutterlauge vorst. Verb. Mit W. farblose Blättchen. F. 141°. FeCl_3 erzeugt in A. rote Färbung, Kupfersulfat grüne, letztere wird durch NaOH blau. — Primäres Amin entsteht bei der Darst. nicht, dagegen nach neueren Verss. mit NH_3 in der Kälte. — *(Methoxy-4-phenyl)-aminoessigsäure-(methoxy-4'-anilid)*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 = \text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$, aus mol. Mengen p-Anisidin u. p-Anisidinoessigsäure bei 2 Stdn. Erhitzen auf 135°; Krystallkuchen mit Ä. zerrieben und mit Ä. und Sodalsg. geschüttelt, Ungelöstes mit A. gewaschen. Aus Bzl. oder W. farblose, glänzende rechteckige Blätter. F. 134°, ll. in Aceton, Chlf., Essigester, Eg. (bald blauviolett, dann violettrot, schließlich mißfarbig), wl. in k. A., swl. in Ä., Bzl., CS_2 , nicht in Bzn., gibt mit FeCl_3 und Bromwasser Färbungen; entsteht auch beim Schmelzen von Chloracetanilid mit 2 Mol. p-Anisidin während 2 Stdn. erst bei 120°, dann kurze Zeit bei 140°. — *(Methoxy-4-phenylacetylamin)-essigsäure-(methoxy-4'-anilid)*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 = \text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$, beim Erhitzen von mol. Mengen p-Anisidin u. N-Acetyl-p-anisidinoessigsäure ca. 1 Stde. auf 174–180°. Der braune Kuchen wird mit Ä. ausgekocht, Ä. mit Sodalsg. u. HCl ausgeschüttelt, Rückstand aus sd. W., dann 50% A. oder Chlf. + Bzn. krystallisiert. Büschelförmige Nadelchen, F. 138°, wl. in Ä., CS_2 , unl. in verd. Säure, Alkali, PAe., kaum in k. W., sonst ll. — *(Methoxy-4-phenyl)-bis(methoxy-4'-phenylaminoacetyl)-amin*, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 = \text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{N}_3$, B. neben dem Amid beim Verschmelzen der Komponenten in der Bzl.-Mutterlauge nach dem Einengen auf Zusatz von Bzn. glänzende, rhombische Blättchen. F. 185°, ll. in Chlf. u. Eg. (violettblau, dann über Violettrot mißfarbig rötlichbraun), schwerer in A., Aceton, Bzl., wl. in verd. Säuren, swl. in Ä., W., nicht in Alkalien. In A. mit FeCl_3 olivbraune Färbung, nach Verdünnen mit W. violettrot, Lsg. in H_2SO_4 wird durch FeCl_3 tiefrot. — *Bis-(methoxy-4'-phenyl)-1,4-diketo 2,5-(diazin-1,4-hexahydrid)*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} < \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 = \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$, bei der Einw. von 2 Mol. Natriumäthylat in k. A. auf Chloracetanilid, besser durch 1 Stde. Erhitzen von Anisidinoessigsäure auf 155–160° unter Durchleiten von Stickstoff. Glänzende, rhombische Blättchen, aus A. F. 256°; swl. in A., Aceton, Bzl., Essigester, wl. in k. Chlf., Eg., h. leichter, nicht in Ä., PAe., CS_2 . — *N-(Methoxy-1-phenyl)-N-(methoxy-4'-phenylaminoacetyl)-aminoessigsäure*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 = \text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}_2$, beim Kochen des 2,5-Diketopiperazins mit A. u. n-KOH 3 Stdn. auf dem Wasserbade, Abdest. des A., Eindampfen nach Zugabe von W., Zusatz von n. HCl u. Ausäthern. Aus 60% A. derbe, gespaltene Doppelbüschel oder achseckige Prismen; sintert bei schnellem Erhitzen gegen 110°, gibt W. ab, wird bei 128° fl., ohne klar zu schmelzen, erstarrt dann wieder u. schm. bei 256°, ll. in Ä., A., Aceton, Chlf., Alkalien, Säuren, wl. in Bzl. in sd. W., nicht in PAe., CS_2 ; färbt sich in Lsg. braun bis rot, geht schon beim Kochen in Bzl. wieder in das Piperazin über, in H_2SO_4 mit FeCl_3 rote Färbung. — *(Methoxy-1-phenylamino)-essigsäure-(methylmethoxy-4'-phenylamid)*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 = \text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$, in der A.-Mutterlauge bei der Darst. des 2,5-Diketopiperazins aus Anisidinoessigsäure. Beim Einengen, Schütteln mit Sodalsg. u. Schütteln der Ungelösten mit verd. Salzsäure; auch beim Erhitzen mol. Mengen p-Anisidinoessigsäure und N-Methyl-p-anisidin 3 Stdn. auf 145° neben vorwiegend Diketopiperazin; aus A. vierkantige, zweiseitig zugespitzte Nadeln. F. 119–120°; beste Darst. durch langsames Erhitzen von 2 Mol. p-Anisidin mit N-Methyl- ω -chloracetanilid bis 115°, dann 1 Stde. bei dieser

Temp. — *Chloressigsäure-(methylmethoxy-4-phenylamid)*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, aus Chloracetylchlorid u. N-Methyl-p-anisidin (2 Mol.) in Bzl. analog der nichtmethylierten Verb. Farblose Tafeln, aus Bzl. mit viel PAe., ll. außer in PAe. und W. — *N-(Methoxy-4-phenyl)-diglykolamidsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_5 + \text{H}_2\text{OCH}_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, ist bei der Darst. der Monoessigsäureverb. in Ä.-Extrakt aus der stark salzsauren Fl. enthalten. Extrakt mit salzsäurehaltigem W. gereinigt, wird mit verd. KOH ausgeschüttelt u. mit HCl übersäuert. Allmählich unter Rosafärbung zerfließliche Säulen. F. 95–96° (W.-Abgabe), Sintern bei 89°. F. der über H_2SO_4 getrockneten Verb. 122–123° u. Zers., ll. in Aceton, Eg., Alkalien, A., Essigester, wl. in Ä., swl. in W., Bzl., Chlf. nicht in CS_2 , Bzn. Lsg. in Eg. färbt sich langsam blau, dann violett, in Chlf. rot, sonst bräunlich, in W. violett; Reduktion u. Färbungen ähnlich der Monoessigsäureverb., färbt Lsg. von Triketohydrinden gelb. — *N-(Methoxy-4-phenyl) diglykolamidsäure-bis-(methoxy-4'-anilid)*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2 = \text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{N}_3$, bei allmählichem Erhitzen der Diessigsäure mit 2 Mol. p-Anisidin bis 170°. Die harte Rk.-Masse wird mit h. A. aufgeweicht, mit Sodalsg., dann HCl geschüttelt. Verfilzte Nadelchen, aus Bzl. F. 184 bis 185°, ll. in Aceton, Chlf., Eg., h. A., schwer in k. swl. in Ä., nicht in W., PAe., CS_2 . — *(Methylmethoxy-4-phenylamino) essigsäuremethoxy 4'-anilid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_3 = \text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)$, bei der Darst. obiger Verb. in dem Salzsäureextrakt. F. 129–130°, aus Ä., entsteht auch beim Erhitzen von 2 Mol. Anisidinoessigsäure u. Chloracetylanisidin auf 130°, wl. in Ä., h. W., nicht in Alkalien u. PAe., sonst ll. — *N-(Methoxy-4-phenyl)-(diglykolamidsäure)-methoxy-4'-anilid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_3 = \text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})\cdot\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, beim Erhitzen von 2 Mol. Anisidinoessigsäure u. 1 Mol. Chloracetanisidid 1 Stde. auf 130° bei Ggw. eines indifferenten Gases, dann kurz auf 140°. Lsg. in wenig A. wird in Sodalsg. gegossen, mit Ä. extrahiert (enthält obige Methylverb.), dann angesäuert. Aus 70% ig. A. Tafeln, F. 147° u. Zers., Sintern ca. 140°, färbt sich in Lsg. braun. B. auch beim Verschmelzen mol. Mengen p-Anisidin u. Anisidindiessigsäure bei 120°; ll. in Aceton, A., swl. in Bzl., Ä., Chlf. u. PAe. — *Bis-(methoxy-4'-phenyl)-1,4-diketo 3,5-diazin-1,4-Hexahydrid*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N} < \begin{matrix} \text{CH}_2\cdot\text{CO} \\ \text{CH}_2\cdot\text{CO} \end{matrix} > \text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 = \text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$, aus der vorigen Verb. bei 2 Stdn. Kochen mit 4-facher Menge Essigsäureanhydrid. Aus A. Nadeln. F. 152°, ll. in Aceton, Chlf., Bzl. u. Eg., wl. in Ä., A. u. CS_2 , kann in W. u. PAe. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 wird durch FeCl_3 tiefgrün gefärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1152–67. 11/6. [11/3.] Hamburg, Chem. Abt. d. Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankh.)

BENARY.

F. Kehrman und Henri Goldstein, *Absorptionsspektren einiger Nitroderivate des Carbazins, Phenazoxins und Thiodiphenylamins*. Die Nitroverb. des Typus I. [$\text{X} = >\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2, >\text{O}, >\text{S}, >\text{N}\cdot\text{CH}_3$] lösen sich in alkoh. Alkalien mit intensiver Färbung unter B. von p-chinoiden nitrousauren Salzen II. (vgl. KEHRMANN;



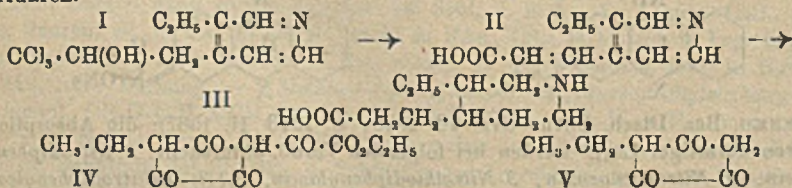
NOSENKO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46 2820; C. 1913 II. 1587); die Absorptionsspektren derartiger Lsgg. werden bei folgenden Verb. untersucht: 3-Nitrodiphenylcarbazin, 3-Nitrophenazoxin, 3-Nitrothiodiphenylamin, 3,1(?)-Dinitrodiphenylcarbazin, 3,1-Dinitrophenazoxin, 3,1-Dinitrothiodiphenylamin, 3,6-Dinitrodiphenylcarbazin, 3,6-Dinitrophenazoxin, 3,6-Dinitrothiodiphenylamin, 1,3,6-Trinitrodiphenylcarbazin, 1,3,6-Trinitrophenazoxin, 1,3,6-Trinitrothiodiphenylamin, 1,3,6,8-Tetranitrodiphenylcarbazin, 1,3,6,8-Tetranitrophenazoxin, 1,3,6,7-Tetranitrophenazoxin, 1,3,7-Trinitro-

phenazoxin, 1,3,5,7-Tetranitrophenazoxin, in den Phenylen dinitriertes 1,3,6,8-Tetra-nitrodiphenylcarbazin, 1,3-Dinitromethyläthydrophenazoxin.

Für die Chromogene I. vertiefen sich die Farben der alkal. Lsgg. in der Reihenfolge $X = >C(C_6H_5)_2, >O, >S$; bei gleicher Substituierung sind die Derivv. des Thiodiphenylamins am stärksten, die des Carbazins am schwächsten gefärbt. Ersatz des S durch N-CH₃ bewirkt eine weitere Farbvertiefung. Bei gleicher Stellung der NO₂-Gruppen zeigen die Absorptionsspektren in den 3 Reihen $X = >C(C_6H_5)_2, >O, >S$ eine analoge Form. Einführung einer 2. Nitrogruppe vertieft die Farbe bei p-Stellung, schwächt sie oft ab in anderer als p-Stellung zum Ring-N. Weitere Nitrierung der p,p-Dinitroderivv. bewirkt in allen Fällen Farbaufhellung. Die alkoh. alkal. Lsg. der Mono- und asym. Dinitrodiphenylcarbazine werden erst in der Wärme rot; in der Kälte ist die B. der nitronsauren Salze kaum bemerkbar. (Helv. chim. Acta 4. 26—31. 1/2. 1921. [1/12. 1920.] Lausanne, Organ. Univ.-Lab.) HÖHN.

Priyadararjan Ráy und Pulin Vihari Sarkar, Verbindungen von Hexamethylentetramin mit Komplexsalzen und -säuren. (Vgl. RÁY und SARKAR, Journ. Chem. Soc. London 117. 321; C. 1920. III. 277). Na₂Fe(CN)₆(NO), C₆H₁₃N₄, 11H₂O. Schwachbraune Krystalle. Ll. in W. — K₂Fe(CN)₆, C₆H₁₃N₄, 9H₂O. Goldgelber, krystallinischer Nd. — Bei der Einw. von Hexamethylentetramin auf K₄Fe(CN)₆ entsteht ein schwach citronengelber, krystallinischer Nd. von der Zus. K₄Fe(CN)₆, 1½H₂O. — K₂CO(CN)₆, C₆H₁₃N₄, 6½H₂O. Weißer, krystallinischer Nd. — Mit Kaliumchromicyanid entsteht ein schwachbrauner Nd., wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Verbb. — Mit Natriumkobaltinitrit bildet sich ein tiefgelber Nd., wahrscheinlich von der Zus. 2Na[Co(NO₂)₂(H₂O)₂], 3C₆H₁₃N₄, 6H₂O. Wl. in W., durch verd. Säuren leicht zers. 3CdJ₂, 2C₆H₁₃N₄. Weißer, krystallinischer Nd. — 3H₄Fe(CN)₆, 4C₆H₁₃N₄, 13H₂O. Weißer, krystallinischer Nd., zers. sich allmählich in feuchter Luft. Mit überschüssigem Hexamethylentetramin entsteht eine gelbe Lsg., die beim Eindunsten im Vakuum über H₂SO₄ gelbe Krystalle, 3H₄Fe(CN)₆, 5C₆H₁₃N₄, 4½H₂O, liefert. — 3H₃Fe(CN)₆, 4C₆H₁₃N₄, 16H₂O. Hellgelbe Krystalle, trocken ziemlich beständig. — 3H₂Co(CN)₆, 4C₆H₁₃N₄, 9H₂O. Weißer, krystallinischer Nd. — 2CdJ₂, 2HJ, 3C₆H₁₃N₄. Weißer, krystallinischer Nd. — 2HgJ₂, 2HJ, 3C₆H₁₃N₄. Citronengelber, krystallinischer Nd. — 2Cr(SCN)₃, 3HSCN, 5C₆H₁₃N₄. Amethystfarbener, krystallinischer Nd., zers. sich beim Aufbewahren. — SnCl₄, HCl, C₆H₁₃N₄. Weißer Nd. — 2SnCl₄, HCl, 3C₆H₁₃N₄, 4H₂O. Weißer, krystallinischer Nd. — 4H[Cr(SCN)₃(NH₃)₂], 3C₆H₁₃N₄. Schwach rötlicher, krystallinischer Nd. (Journ. Chem. Soc. London 119. 390—96. April. [10/1.] Calcutta, College of Science.) SONN.

Ernst Königs und Walter Ottmann, Über eine Teilsynthese des Homocincholoipons und einige Cyclopentantrionderivate. Vff. haben β-Collidin mit Chloral kondensiert; das Chloralcollidin (I) ließ sich glatt zur β-[β'-Äthyl-γ'-pyridyl]acrylsäure (II) verseifen und diese durch Red. nach LADENBURG in das Homocincholoipon (III) überführen.



2-Äthyl-3-[β-oxo-γ,γ'-trichlor n-propyl]-pyridin (I), C₁₀H₁₃ONCl₃. 25 g β-Collidin werden vorsichtig mit ½ g ZnCl₄ und 30 g Chloral versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5 Tage bei 35° sich selbst überlassen, das dunkelbraune Öl dann mit Ä. behandelt, der Rückstand mit 5%ig. HCl ausgezogen. — Unl. in W., mäßig l. in Ä.,

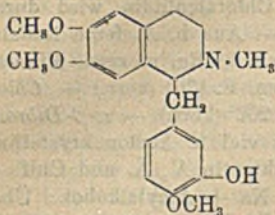
ll. in A., Aceton, Eg., Essigester, Bzl. u. Chlf., sowie in verd. Mineralsäuren. Aus A. sechseckige Tafeln, F. 137° (korr.). — *Chlorhydrat*. Rhombische Tafeln, F. 105°. — *Au-Salz*, $C_{10}H_{11}ONCl_2$, $HAuCl_4$. Aus konz. HCl lange Tafeln, F. 173° (korr.). — β -[β' -Äthyl- γ' -pyridyl]-acrylsäure (II), $C_{10}H_{11}O_2N$. Chloralcollidin wird durch 2-stdg. Erwärmen mit alkoh. KOH auf 60° verseift. — Aus h. A. feine Nadeln, F. 247° (korr.), wl. in Chlf., Ä. u. W., leichter in A., sl. in Eg. u. verd. Mineralsäuren. — *Chlorhydrat*. Strahlig angeordnete Nadelchen, F. 176° (korr.). — *Chloraurat*, $C_{10}H_{11}O_2N$, $HAuCl_4$. Gelbe, schmale Prismen, F. 202° (korr.). — α - β -Dibrom- β -[β' -äthyl- γ' -pyridyl]-propionsäure, $C_{10}H_{11}O_2NBr_2$. Aus viel h. Aceton krystallinisches Pulver, F. 148° (korr.). — Swl. in W., etwas leichter in A, Ä. und Chlf. — *Homocincholoipon* (III), $C_{10}H_{11}O_2N$. Durch Red. mit Na + Amylalkohol. Über das *Au Salz* gelbe Blättchen, F. 178° (korr.), gereinigt. Strahlig angeordnete Nadelchen, F. 225° (korr.). Ll. in W., A. u. Essigester, unl. in Ä. — *Chloraurat des Äthylesters*, $C_{10}H_{23}O_2N$, $HAuCl_4$. Gelb, krystallinisch, F. 123° (korr.). — *3-Äthyl-1,2,4-cyclopentantrion-5-oxalsäureäthylester* (IV), $C_{11}H_{13}O_6$. B. durch Kondensation von Methylpropylketon mit Oxalester. — Derbe, gelbgefärbte Prismen, F. 120—121° (korr.). Ll. in Eg., Essigester und h. A., weniger l. in Ä. u. h. W. In Alkalien löst es sich mit dunkelroter Farbe. — *3-Äthyl-1,2,4-cyclopentantrion-5-oxalestersäure*, $C_9H_9O_6$. Durch Kochen (10 Min.) mit 5-n. HCl. Meist sternförmig angeordnete gelbe Nadeln, F. 185° (korr.). Ll. in Alkalien, h. W., A. u. Essigester, weniger in Ä. — *3-Äthyl-1,2,4-cyclopentantrion* (V), $C_7H_9O_3 + 2H_2O$. Die Oxalsäure wird mit konz. HCl 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Aus h. W. feine Nadeln, F. 96° (korr.). Die wasserfreie Verb. erweicht beim Erhitzen gegen 68° u. schm. unter Aufschäumen bei 173° (korr.); sie ist recht hygroskopisch. Sl. in wss. Alkalien, ll. in A. u. h. W., wl. in Ä. — *Monoxim*, $C_7H_9O_2N$. Aus W. feine Nadeln, F. 140° (korr.). Ll. in h. W. u. A., weniger in Ä. (Ber. Dtach. Chem. Ges. 54. 1343 bis 1350. 11/6. [23/2.] Breslau, Univ.)

SONN.

A. Kalähne und W. Federlin, *Die Lichtstrahlung des Chininsulfats bei Abgabe und Aufnahme des Krystallwassers*. Das Chininsulfat hat die Eigenschaft, beim Erhitzen auf 100—180°, wobei es 4,81% vom Gewichte des nicht entwässerten Salzes an Wasser abgibt, zu leuchten und das umgebende Gas zu ionisieren, und dieselben Erscheinungen sind beim Abkühlen zu beobachten, wobei das W. wieder aufgenommen wird (LE BON, C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 891. 1900; FANNY C. GATES, Physical Reviews 18. 135. 1904; A. KALÄHNE, Ann. der Physik 18. 450. 1905; C. 1906. I. 59.) Der Vf. hat die Strahlung in der Weise untersucht, daß er sie auf eine photographische Platte wirken ließ und die eingetretene Schwärzung schätzungsweise durch Vergleich mit einer am SCHEINERsehen Sensitometer hergestellten Stufenskala ermittelte. Dabei ergab sich, daß die photographische Wrkg. der bei der Wasseraufnahme stattfindenden Strahlung das 7- bis 9-fache von der bei Wasserabgabe ausgelösten ist. Durch Bedecken der zwischen dem leuchtenden Präparat und der photographischen Platte befindlichen Blende mit Lichtfiltern, von denen jedes einen Quadranten der Blendenöffnung bedeckte (Glas mit Gelatineüberzug, Glas mit äsculingetränkter Gelatine, Glimmerplatte von 0,035 mm Dicke — ein Quadrant bleibt unbedeckt), wurde festgestellt, daß sehr kurzwellige ultraviolette Strahlen von dem Präparat nicht ausgesandt werden, daß aber ein erheblicher Teil der Strahlung aus langwelligem Ultraviolett besteht. Verss. mit dem HARTMANNschen Mikrophotometer bestätigten diese Versuchsergebnisse. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 20. 199—205. März 1921. [Dezember 1920]. Danzig, Photophys. Lab. d. physik. Inst.) BÖTTGER.

Ernst Späth, *Die Konstitution des Laudanins*. Während GUIDO GOLDSCHMIDT (Monatshefte f. Chemie 13. 695; C. 92. II. 831) bei der Oxydation von Laudanin nur Metahemipinsäure isolierte, ergab die Oxydation von Äthyl-, bezw. Carbäthoxy-

landanin mit KMnO_4 Äthylisovanillinsäure, bezw. Carbäthoxyisovanillinsäure, welche letztere durch Verseifung in Isovanillinsäure übergeführt wurde. Dadurch wird bewiesen, daß sich die phenolische Hydroxylgruppe des Laudanins in 3-Stellung des Benzylrestes befindet, und dem Laudanin neben-

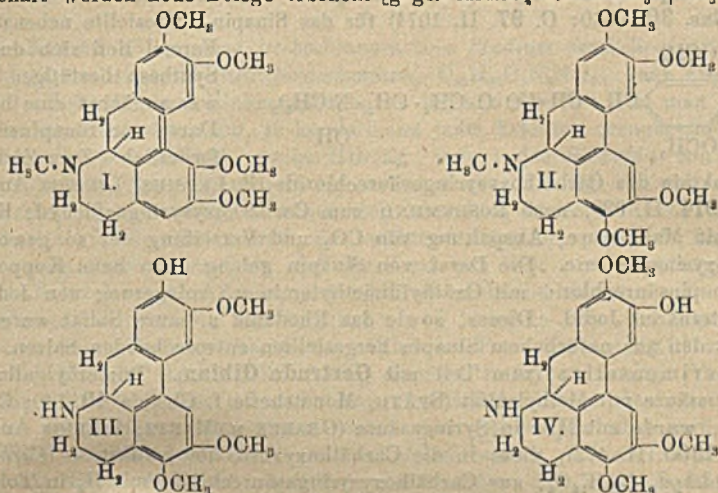


stehende Formel zukommen muß. Mit Diazomethan gibt Laudanin rac. Laudanosin. — Äthyllaudanin, aus Laudanin in A. mit Nitrosoäthylurethan u. 5% KOH in A. unter Eiskühlung; amorphe, harzige M. in Übereinstimmung mit O. HESSE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 65. 44; C. 1902. I. 479). — Isovanillinsäure-äthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$, aus der Säure in A. mit Salzsäuregas, F. 51–52°. — 3-Äthoxy-4-methoxybenzoesäureäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$, bei 2 1/2-stdg. Erhitzen des Isovanillinsäureesters mit Natriumalkoholat und Jodäthyl im Rohr auf 100°; aus verd. A., F. 62°, gibt beim Verseifen mit KOH die Äthylisovanillinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$, F. 166°. Die gleiche Säure wurde erhalten, als Äthyllaudanin in verd. H_2SO_4 bei Zimmertemp. mit KMnO_4 in W. tropfenweise versetzt wurde; nach der Extraktion mit Ä. und Reinigen F. 164 bis 165°. Carbäthoxylandanin, bei 10 Min. langem Schütteln von Laudanin mit dem 5-fachen der berechneten Menge Chlorkohlensäureäthylester u. verd. Alkali, Harz, wurde in Eg. bei Ggw. von verd. H_2SO_4 bei langsamem Zugeben von KMnO_4 -Lsg. oxydiert; ausgeäthert, Rückstand fällt aus alkal. Lsg. als weiße, flockige M. beim Ansäuern aus, identisch mit Carbäthoxyisovanillinsäure (3-Carbäthoxy-4-methoxybenzoesäure), $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6$, Darst. aus Isovanillinsäure in n. NaOH bei 5 Min. Schütteln mit Chlorkohlensäureäthylester; aus Aceton + W., F. 186–187°. Zum Vergleich wurde noch die isomere Carbäthoxy-3-methoxybenzoesäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6$, aus Carbäthoxyvanillinsäure, hergestellt. Glänzende Krystalle, F. 149–150°. — Laudanin gibt mit Nitrosomethylurethan u. methylalkoh. KOH rac. Laudanosin. (Monatshefte f. Chemie 41. 297–304. 2/11. [17/6.] 1920. Wien, Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

K. Gorter, Über das Laurotetanin, das tetanisierende Alkaloid verschiedener Lauracen. Vf. bestätigt die von FILLIPPO (Arch. der Pharm. 236. 601; C. 99. I. 121) angegebene Zus. $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$ für die über H_2SO_4 getrocknete Base, doch verliert diese im Vakuum über P_2O_5 noch $1\text{H}_2\text{O}$, so daß die richtige Formel für die wasserfreie Verb., bestätigt durch Analysen des Phenylthioharnstoffs und verschiedener Salze, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$ ist. Von den 4 O-Atomen sind drei bereits von FILIPPO in OCH_3 -Gruppen nachgewiesen worden, das vierte befindet sich in phenolischem OH, so daß die Formel zu $\text{C}_{10}\text{H}_{21}(\text{OH})(\text{OCH}_3)_3\text{NH}$ aufgel. werden kann. Methylierung mit naszierendem Diazomethan führt zu einem Methyläther, wobei das NH nicht in Rk. tritt, mit Diazomethan in äth. Lsg. das N-Methylaurotetanin, dessen Methyläther dem Dimethyläther des Corytuberins und dem Glaucin isomer ist und mit letzterem weitgehende Ähnlichkeit aufweist, deshalb auch als Isoglaucin bezeichnet wird. Auch Laurotetanin selbst zeigt große Übereinstimmung mit Glaucin in Rkk. und pharmakologischen Eigenschaften. Isoglaucin ist vom Glaucin wesentlich nur durch etwas niedrigen F. und $[\alpha]_D$, namentlich aber durch B. eines Trihydrats verschieden. Da GADAMER (Arch. der Pharm. 249. 680; C. 1912. I. 150) für Glaucin die Konst. I. erwiesen hat, und da Laurotetanin bei Oxydation mit KMnO_4 1,2-Dimethoxybenzol-3,4,5-tricarbonensäure liefert, muß Isoglaucin Formel II. haben, während für Laurotetanin die Wahl zwischen III. und IV. bleibt.

Laurotetanin, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, farblose, prismatische Krystalle aus Aceton, F. 125° unter Aufschäumen und Verlust von W., die geschm. M. steigt an der Wand der Capillare, um erst gegen 134° (von FILIPPO angegebener F.) sich zum Tropfen zu vereinigen. $[\alpha]_D^{25} = 98,5^\circ$ (0,965 g in 100 ccm A.). Ll. in A., Chlf., Essigester, weniger l. in Ä. und Bzl., wl. in k. Aceton, swl. in W., ll. in fixen

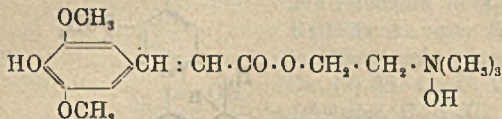
Alkalien, nicht in K_2CO_3 - und NH_3 -Lsg. In alkoh. Lsg. gibt es mit $FeCl_3$ violette Färbung, in verd. wss. Lsg. des Chlorhydrats flüchtige grüne, in Rot übergehende Färbung. An der Luft färben sich die freie Base und ihre Salze (auch der Methyläther) leicht braun. Für die schon von FILIPPO angegebene reduzierende Eigenschaft werden neue Belege erbracht [gegen $KMnO_4$ und $FeCl_3 + K_3Fe(CN)_6$],



gegen Reduktionsmittel ist das Alkaloid sehr beständig. — Salze: $C_{19}H_{31}O_4N \cdot HCl \cdot 6H_2O$, F. 48° . — $C_{19}H_{31}O_4N \cdot HBr \cdot 6H_2O$, verliert schon zwischen Filtrierpapier im Laufe einiger Tage $3H_2O$. — $C_{19}H_{31}O_4N \cdot HJ \cdot 5H_2O$, verliert das Kristallwasser an der Luft zur Hälfte. — $(C_{19}H_{31}O_4N)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 12H_2O$, Warzen, verliert an der Luft $7H_2O$ unter Übergang in $(C_{19}H_{31}O_4N)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 5H_2O$, das auch direkt aus der wss. Lsg. in konz. Nüdelchen erhalten werden kann. — Pikrat, $C_{19}H_{31}NO_4 \cdot C_6H_5(NO_2)_3 \cdot OH + 1\frac{1}{2}H_2O$, orangefarbene Nadeln (aus W.), F. 148° (Zers.). — *Dibenzoyllaurotetanin*. Das von FILIPPO beschriebene Prod. vom F. 194° muß ein N-Monobenzoylderiv. gewesen sein. Vf. erhielt die Verb. $C_{19}H_{19}O_4N(C_7H_5O)_3$ durch Erhitzen der Base mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid auf 160° , seidige Nüdelchen (aus 95% ig. A.), F. 169 — 170° , unl. in verd. HCl , ll. in Aceton, Bzl., Essigester, wl. in Ä., l. in w. Lg. — *Methyläther des Laurotetanins*, $C_{20}H_{33}ON_4$ (vgl. oben), amorph, rechtsdrehend. — *Sulfat*, rautenförmige Kristalle (aus W.), wl. *Chlorhydrat*, $C_{20}H_{33}O_4N \cdot HCl \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$, Blättchen (aus W.), F. 245° . *Oxalat*, Nadeln (aus W.), F. 233° (Zers.). — *Phenylthioharnstoff*, Nadeln (aus A.), F. 154 — 155° . — *Isoglaucin*, $C_{31}H_{25}O_4N$ (vgl. oben), scheidet sich nach Reinigung über das 1-Ditartrat bei Zusatz von überschüssigem NH_4Cl zur verd. Lsg. mit $3H_2O$ in rautenförmigen Kristallen vom F. 63° ab, die das Kristallwasser bei 80° über P_2O_5 im Vakuum verlieren; die wasserfreie Base kann nur aus völlig wasserfreiem Ä. bei langsamem Verdunsten im Paraffin-essiccator in Bündeln von Prismen erhalten werden, F. 90° , $[\alpha]_D^{27} = +109,0^\circ$ ($c = 2,15$). Im Vakuum unzern. destillierbar, gibt alle Farbkrk. des Glaucins. — $C_{31}H_{25}O_4N \cdot HCl \cdot 5H_2O$, bei Zusatz von HCl zur konz. Lsg. der Base, konzentrische Nadeln. $C_{31}H_{25}O_4N \cdot HCl \cdot 2H_2O$, bei Zusatz von Essigester zur alkoh. Lsg. des vorigen, Nadeln. F. wasserfrei 239° (Zers.), ll. in Chlf. — *Bromhydrat*, Prismen (aus W.), F. 252° unter Grünfärbung. — *1-Ditartrat*, Blättchen vom F. 204° mit $3H_2O$, von denen es bei 80° im Vakuum über P_2O_5 nur 2, das letzte unter sonst gleichen Bedingungen erst bei 110° verliert. Weniger ll. als das 1-Ditartrat des Glaucins. — *Jodmethylat*, derbe Prismen (aus Essigester), F. 229° zu dunkelgrüner M., in CH_3OH leichter l. als das Deriv. des Glaucins. — *1,2-Dimethoxybenzol-3,4,5-tricarbon-*

säure, $C_{11}H_{10}O_8$, aus Laurotetanin neben Oxalsäure bei Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg., Prismen, F. 165° unter B. von Anhydrid, Ca Salz enthält $3H_2O$. Liefert bei ca. 250° CO_2 u. *Metahemipinsäureanhydrid*. (Bull. du Jardin botan. de Buitenzorg [3] 3. 180—98. Mai. Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

Ernst Späth, *Die Synthese des Sinapins*. Die von GADAMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2330; C. 97. II. 1074) für das Sinapin aufgestellte nebenstehende



Formel ließ sich durch die Synthese bestätigen. Dazu war zunächst eine bequeme Darst. von Sinapinsäure erforderlich. Zum Ziel führte

die Reduktion des Carbäthoxysyringasäurechlorids (R. LEPSIUS, LIEBIGS Ann. 406. 17; C. 1914. II. 929) nach ROSENMUND zum Carbäthoxysyringaldehyd, Kondensation mit Malonsäure, Abspaltung von CO_2 und Verseifung der so gewonnenen Carbäthoxysinapinsäure. Die Darst. von Sinapin gelang dann beim Kuppeln von Acetylsinapinsäurechlorid mit Oxäthyl dimethylamin u. Anlagerung von Jodmethyl zum quaternären Jodid. Dieses, sowie das Rhodanid u. saure Sulfat waren identisch mit den aus natürlichem Sinapin hergestellten entsprechenden Salzen.

Experimentelles (zum Teil mit Gertrude Gibian). Trimethylgallussäure, aus Gallussäure mit Methylsulfat (SPÄTH, Monatshefte f. Chemie 40. 140; C. 1920. III. 770), wurde mit HBr in Syringasäure (GRAEBE u. MARTZ, LIEBIGS Ann. 340. 220; C. 1905. II. 472), diese in die Carbäthoxyverb. übergeführt. — *Carbäthoxysyringaldehyd*, $C_{11}H_{14}O_6$, aus Carbäthoxysyringasäurechlorid mit H_2 in Toluol bei $120\text{--}125^\circ$ bei Ggw. von 5% Pd-BaSO₄, Schütteln mit Bisulfit u. Zerlegen mit konz. HCl; F. $100\text{--}101^\circ$; aus A. + W., rein weiß; gibt beim Kochen mit dem Doppelten der berechneten Menge n. NaOH in 5 Min. Syringaldehyd. — *4-Carbäthoxy-3,5-dimethoxybenzalmalonsäure*, $C_{15}H_{16}O_9$, bei 16-stdg. Erhitzen von 8,9 g Carbäthoxysyringaldehyd, 18 g Malonsäure, 18 g im Wasserbade. Weißes Krystallpulver, aus verd. A., F. $216\text{--}217^\circ$. Ausbeute 90%; verwandelt sich bei 2—3 Min. Erhitzen im Vakuum auf $220\text{--}230^\circ$ in *Carbäthoxysinapinsäure*, $C_{14}H_{16}O_7$, F. 174° , aus verd. A.; letztere geht beim Kochen mit n. NaOH in 2—3 Min. in Sinapinsäure, F. 190 bis 191° , aus h. W., über. — Acetylsinapinsäure am besten beim Vermischen von Sinapinsäure mit Eg.-Anhydrid u. 1. Tropfen konz. H_2SO_4 . F. $188\text{--}193^\circ$, nach dem Lösen in Essigester u. Fällen mit PAe. (nach GADAMER, Arch. d. Pharm. 235. 103; C. 97. I. 821, F. $180\text{--}186^\circ$). — *Acetylsinapinsäurechlorid*, $C_{12}H_{13}O_6Cl$, beim schwachen Erwärmen der Säure in Toluol mit PCl_5 und Zugabe von niedrig sd. PAe. nach erfolgter Lsg., F. $142\text{--}144^\circ$. — *Sinapinsäureester des Oxäthyl dimethylamins*, $C_{16}H_{21}O_6N$, aus dem Säurechlorid in Toluol und wasserfreiem Oxäthyl dimethylamin. Nach 12 Stdn. wurde das Acetyl des Kupplungsprod. bei 5 Min. langem Schütteln der Lsg. mit eiskalter 5%ig. NaOH abgespalten, die gelbe alkal. Lsg. mit gepulvertem $KHCO_3$ versetzt u. ausgeäthert. Gelbes Krystallpulver, F. $127,5\text{--}128,5^\circ$, nach dem Lösen in h. Chlf. u. Füllen mit Ä. — Das Kupplungsprod. selbst wurde als *Goldsalz*, $C_{17}H_{23}O_6N$, $HAuCl_4 \cdot H_2O$, gelbe, amorphe M., bestimmt. — *Sinapinjodid*, aus vorstehendem Sinapinsäureester in wenig Chlf. u. Zugabe von überschüssigem Jodmethyl; erst harzige, dann krystallinische Abscheidung. Rückstand in h. W. gel., filtriert, mit KJ versetzt, beim Erkalten Krystalle, F. $185\text{--}186^\circ$; den gleichen F. zeigte ein aus natürlichem Sinapinrhodanid in h. KJ hergestelltes Sinapinjodid (nach GADAMER F. $178\text{--}179^\circ$); *Sinapinrhodanid*, aus dem synthetischen Jodid in h. Lsg. mit konz. Rhodanammoniumlg., F. $180\text{--}181^\circ$, wie der des natürlichen. — Sinapinsäure löst sich schwach gelblich, Sinapinsäureäthyl- u. -dimethylaminoäthylester u. Sinapinrhodanid mit intensiv gelber Farbe in verd. NaOH-Lauge. Zu erklären ist dies durch die Verschiebung, die die Absorptionsbanden des im Ultraviolett

absorbierenden Bzls. durch verschiedene Substituenten gegen Rot erfahren. Daß der Sinapinsäureester eine intensivere Gelbfärbung wie die Säure erzeugt, beruht nach BALY u. K. SCHÄFER (Journ. Chem. Soc. London **93**. 1806; C. **1909**. I. 169) darauf, daß das Carbonyl des Esters ungesättigter ist, wie das der freien Säure. (Monatshefte f. Chemie **41**. 271—85. 2/11. [14/5.] 1920. Wien, Chem. Inst. der Univ.)

BENARY.

W. Küster, *Einige neue Beobachtungen beim Studium des Bilirubins*. Vortrag. Das gut kristallisierende *Bilirubinammonium*, $C_{33}H_{36}O_6N_4NH_3$, kann zur direkten Darst. des *Bilirubins* aus Rindergallensteinen benutzt werden. Löst man es in der 15-fachen Menge Pyridins auf, so kristallisiert beim Erkalten orangegefärbtes Bilirubin aus. In seinem Verh. gegen HBr-Eg. weicht das *Bilirubin* von dem von H. FISCHER beim Hämatorporphyrin beobachteten ab. HBr-Eg. löst zwar Bilirubin unter starker Violettfrärbung, es bildet sich aber kein basischer Stoff, denn beim Eingießen in W. tritt ein Ausfall ein, während Hämatorporphyrin in Lsg. bleibt. Die Analysen weisen darauf hin, daß die Konz. von HBr von Bedeutung ist. Bei zu hoher Konz. kann eine Spaltung des Bilirubinmoleküls eintreten. Die eine Versuchsreihe gab Werte, die auf Addition von 3 Molekeln HBr und Ersatz zweier Bromatome durch Hydroxyl hinweisen. Wird das Prod. durch CH_3OH zerlegt, so verbleibt 1 Molekül HBr im Rk.-Prod., daneben findet zweimalige Veresterung statt; das Bilirubin ist also ebenfalls eine zweibasische Säure. Das eine Br-Atom wird erst von Laugen unter Ersatz durch eine OH-Gruppe abgespalten. Wird dieser Stoff oxydiert, so bildet sich nur *Hämaminsäure*, reduziert man ihn aber vorher mit Natriumamalgam, so bildet sich daneben das *Imid der Methyläthylmaleinsäure*. Bilirubin zeigt somit ein ganz anderes Verh. als das Hämatorporphyrin, auch bei einem zweiten Prozeß. In HCl unter Zusatz von Eg. gel. (gemeinsam mit W. Hermann) wird Bilirubin durch H_2O_2 zu einer zweibasischen Säure, F. 160° , „Hexachlorrubilinsäure“, $C_{18}H_{20}O_6N_2Cl_6$, aufgespalten. Der neue Befund beweist, daß das vierkernige Pyrrolderiv., Bilirubin, in zweierlei Richtung zerfallen kann. Bei der Red. bleibt ein saurer Kern und ein basischer durch das Methylen verbunden, bei der Oxydation verbleiben zwei saure Kerne im Rk.-Prod., während die basischen zerstört werden. Es ist zwar noch nicht gelungen, die Hexachlorrubilinsäure, die ein Molekül leicht verliert, und deren sämtliche Cl-Atome durch Laugen leicht abgespalten werden, in Hämaminsäure überzuführen. Doch ist es vielleicht nicht zu gewagt, die Schlußfolgerung zu ziehen, daß im Bilirubin im Gegensatz zu den Porphyrinen drei Pyrrokerne an einem O-Atom haften. (Ztschr. f. angew. Ch. **34**. 246—47. 7/6. [21/5.*] Stuttgart.)

JUNG.

E. Doumer und Edmond Doumer, *Einwirkung des Natriumchlorids auf die Oberflächenspannung wässriger Lösungen von glykocholsaurem Natrium*. Bringt man NaCl-Lsgg. in eine wss. Lsg. von Na-Glykocolat, so ändert sich die Oberflächenspannung proportional der Quadratwurzel aus der zugesetzten Menge NaCl. (C. r. soc. de biologie **84**. 595—97. 19/3. [12/3.*] Lille.)

SCHMIDT.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

Georges Dupont, *Beitrag zur Kenntnis der sauren Bestandteile des Fichtenharzes: Dextropimarsäure und Lävopimarsäure*. Die rohe Pimarsäure wurde aus Galipot nach dem Verf. von VESTERBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 2167) bereitet, jedoch wurde die freie Säure zur Vermeidung von Isomerisationen aus dem Na-Salz durch CO_2 oder sehr verd. Essigsäure abgeschieden; zur Isolierung der reinen Dextropimarsäure eignet sich entgegen VESTERBERG A. nicht, sehr gut dagegen Essigsäure, welche die Lävopimarsäure isomerisiert. Aus 41 g Rohsäure

mit $[\alpha]_{578} = -100,4^\circ$ wurden 6 g Dextropimarsäure erhalten. Blättchen aus A., F. 211–212°. In 5%ig. Lsg. in Chlf. ist $[\alpha]_{578} = +75,4^\circ$; $[\alpha]_{510} = +86,8^\circ$; $[\alpha]_{488} = +168,5^\circ$; in A. $[\alpha]_{578} = +163,5^\circ$. Aus den Mutterlaugen wurde die *Abietinsäure* von SCHKATELOW isoliert. Derbe Tafeln, F. 163–165°; $[\alpha]_{578} = -72,4^\circ$. Lävopimarsäure läßt sich leicht in reinem Zustande erhalten, wenn man die Rohsäure aus verd. A. kristallisiert. Blättchen, F. 150–152° unter Zers.; in 5%ig. alkoh. Lsg. ist $[\alpha]_{578} = -282,4^\circ$; $[\alpha]_{540} = -329,6^\circ$; $[\alpha]_{480} = -681,0^\circ$. Durch Dispersionsmessungen an den verschiedenen, beim Umkrystallisieren der Rohsäure aus A. erhaltenen Fraktionen nach der Methode von DARMOIS (Thèse de Doctorat, Paris 1910) wurde festgestellt, daß Dextro- und Lävopimarsäure ihre einzigen Bestandteile sind. Die Rohsäure ($[\alpha]_{578}$ in A. = $-153,4^\circ$) enthält daher 63% Lävopimarsäure und 37% Dextropimarsäure. Es dürfte kein Zufall sein, daß nach DARMOIS im Terpentinöl gleichen Ursprungs 62% Pinen und 38% Nopinon enthalten sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 923–25. 11/4.* 1184–86. 9/5.*) RICHTER.

L. L. Harter, *Amylase von Rhizopus tritici und seine Ausscheidung und Wirkung*. Das Mycel dieses Pilzes scheidet ein Enzym aus, das Stärkekleister energisch hydrolysiert und auch die Stärke roher Kartoffeln, wenn auch langsamer in Zucker verwandelt. Bei 9–35° kann das getrocknete Mycel unbeschadet seiner Wirksamkeit mehrere Monate aufbewahrt werden. Bei 60° wird es innerhalb 100 Stdn. vollkommen abgetötet. Durch Zusatz von Dextrose wird die Hydrolyse verzögert. Neben Zucker findet auch B. von Dextrinen statt. (Journ. Agricult. Research 20. 761–86. 15/2. Bureau of Plant Industry.) BERJU.

T. L. Pranker, *Statocyten des Weizenhalms*. Der Weizenhalm besitzt zwei Typen von Statocyten. Die kleineren enthalten bewegliche Stärkekörner, die größeren einen einzigen beweglichen Krystall von Calciumoxalat. Beide kommen nur in den Knoten vor. Die Fallgeschwindigkeit des Krystalls ist viel größer, als die der Stärkekörner. (Botan. Gaz. 70. 148–52. 1920.) NIENBURG.**

R. H. Shaw und E. A. Wright, *Vergleichende Untersuchungen über die Zusammensetzung der Sonnenblumen und des Körnergetreides während ihrer verschiedenen Stadien des Wachstums*. Unterss. des Gehaltes an Trockensubstanz, Gesamt- und Albuminoidprotein, reduzierenden und nichtreduzierenden Zucker und Stärke während verschiedener Entwicklungsstufen vom Beginn der Blüte ab bis zur vollen Reife in den ganzen Pflanzen. (Journ. Agricult. Research 20. 787–93. 15/2. Bureau of Animal Industry.) BERJU.

Tubawurzel. Es werden die bisherigen Mitteilungen über die Bestandteile der Wurzel von *Derris elliptica* Benth. aus der Literatur zusammengestellt. (Chemist. Druggist 94. 41. 23/4.) MANZ.

E. J. van Itallie, *Viscum album, eine ursonhaltige Pflanze*. Zwei Varietäten von *Viscum*, die eine von Apfelbäumen, die andere von Pappeln wurden mit A. ausgezogen und beim Stehen des Auszuges eine krystallinische, in Ä. l. Abscheidung beobachtet, die, aus C, H und O bestehend, vom F. $\pm 280^\circ$ zur Neutralisation von 500 mg 20,3 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH brauchte, was der Formel $(C_{10}H_{10}O)_2$ entspricht. Die Drehung des K-Salzes betrug ca. $+60^\circ$. Auch durch Ausziehen mit CH_3OH und Übersättigen des Auszuges mit CH_3COOH entstand reichlicher Nd. von Urson. Die beerentragende Varietät vom Apfelbaum ergab mehr Ausbeute als die von der Pappel, weshalb besonders die Beeren ursonreicher zu sein scheinen, wie es durch NOOYEN bereits in bezug auf *Vacciniumbeeren*, bezw. -blätter gefunden wurde. (Pharm. Weekblad 58. 824–25. 11/6. Amsterdam, Lab. voor Artsenijbereidkunde.) GROSZFELD.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Emil Abderhalden und Andor Fodor, *Forschungen über Fermentwirkung*. VII. Mitteilung. *Der Einfluß von Zusätzen (Toluol, Chloroform, Thymol und ferner von Neutralsalzen) auf den fermentativen Abbau von Dipeptiden durch Hefauszug*. (VI. vgl. FODOR, *Fermentforschung* 3. 193; C. 1920. I. 471.) Es sollte festgestellt werden, ob das Wirkungsoptimum sich durch Veränderung bestimmter Bedingungen, die Einfluß auf den kolloidalen Zustand haben, verändern läßt. Die Vers., angestellt nach der früher (*Fermentforschung* 1. 552; C. 1917. I. 311) beschriebenen Mikromethode, erstreckten sich wesentlich auf: 1. Einfluß von NaCl-Zusätzen in verschiedenen, je nach dem Alter wechselnden Zuständen von Hefemacerationsaft. — 2. Anionenwrkg. auf Säfte, deren Zustand nahezu gleich war. — 3. Lage der optimalen [H⁺] in Ggw. von Neutralsalzen (K-Salzen). — 4. Einfluß der oben genannten Antiseptica. — Die Ergebnisse sprechen für die Abhängigkeit der Beeinflussung von derjenigen des kolloidalen Zustandes. Die organischen Antiseptica bewirken keinerlei Änderung in der Wirksamkeit der Fermenteilchen. Auf Erhöhung von p_{H^+} reagieren die Säfte im Zustande steigender Aktivität beim Lagern sogleich mit Herabsetzung der Wirksamkeit, während ältere Säfte standhalten, ja sogar mit Aktivitätssteigerung antworten. Der Endeffekt von Salzzusatz ist komplexer Natur und hat als Voraussetzung sowohl lytrophe, als auch unmittelbar auf das Kolloid wirkende Faktoren. Bei der eingehaltenen Versuchsanordnung ergaben Zusätze von 0,66 Äquivalent Neutralsalz pro l zuerst meist geringe Förderung, der jedoch alsbald eine Hemmung der Wrkg. folgte. KJ u. KONS hemmen in den erwähnten Konz. schon sehr stark, KCl, KBr, KNO₃ u. K₂SO₄ bedeutend erst in höheren Konz. Die Lage der optimalen [H⁺] erfährt in Ggw. von Neutralsalzen unter Umständen eine Verschiebung nach der sauren Seite um beinahe eine Zehnerpotenz. (*Fermentforschung* 4. 191 bis 208. 25/1. 1921. [10/7. 1920.] Halle a. S., *Physiol. Inst. d. Univ.*) SPIEGEL.

A. Fodor, *Studien über Fermentwirkung*. VIII. Mitteilung. *Darstellung von Fermentsolen aus Hefephosphorprotein. Die Aktivität des Sols als Funktion des Kolloidzustandes*. (VII. vgl. ABDERHALDEN u. FODOR, *Fermentforschung* 4. 191; vorst. Ref.) Die Ergebnisse dieser Unters., die an eine frühere (*Fermentforschung* 3. 193; C. 1920. I. 471) anknüpft, faßt Vf. folgendermaßen zusammen: 1. Aus Hefemacerationsauszügen läßt sich mittels verd. Säure Hefephosphorprotein ausflocken, das in ausgewaschener Form bei Verreiben mit W. je nach der [H⁺] der gefüllten Lsg. verschieden beständige Sole liefert, denen fermentative Eigenschaften gegenüber Polypeptiden zukommen. — 2. Fermentative Wrkg. und ultramkr. wahrnehmbarer Grad der Dispersität gehen miteinander parallel. Bei der Ausflockung aus Hefesaft unter Säureüberschuß wird nicht allein das Sol unbeständig, sondern zeigt sich auch ein geringerer Dispersitätsgrad neben einer minimalen Fermentwrkg. — 3. Alkali allein oder alkal. reagierendes Na-Phosphat erhöhen den Dispersitätsgrad und die Aktivität, doch tritt über eine gewisse Menge hinaus starke Hydratation ein, wobei die ultravisiblen Teilchen verschwinden. Zusatz von Neutralsalz (KCl) bewirkt in geringen Mengen Aktivitätserhöhung, in größeren Konz. aber Flockung. In beiden Fällen muß somit die fermentative Wrkg. eine optimale Konz. passieren. Durch starken Säureeinfluß, ferner Behandlung mit A. mehr oder weniger inaktiv gewordenen Hefephosphorprotein läßt sich reaktivieren, und zwar unter Regeneration des erhöhten Dispersitätsgrades. Alkali allein wirkt dabei im Falle weitgehender Denaturierung nicht nennenswert, wohl aber in Gemeinschaft mit KCl. Bei nur partiell inaktivierter Substanz ist der Unterschied zwischen dem Gemisch u. der Lauge allein nicht so bedeutend. (*Fermentforschung* 4. 209—29. 25/1. 1921. [15/7. 1920.] Halle a. S., *Physiol. Inst. d. Univ.*) SPIEGEL.

H. Hérissé, *Über die Hydrolyse des α -Methyl-d-mannosids durch die löslichen Fermente.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 23. 409—17. 16/5. — C. 1921. I. 840.) R.

Hugo Hahn, *Exakter Nachweis der Tyrosinase und weiteres zur Kenntnis der Tyrosinase-reaktion.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 105. 169; C. 1920. III. 354.) Der exakte Nachweis läßt sich dadurch führen, daß man die Tyrosinase durch Dialyse in ihre Komponenten zerlegt u. die nicht dialysierbare α -Tyrosinase, mit Tyrosinlsg. vermischt, durch verschiedene Salze aktiviert. Soweit sich bisher mit dieser Probe beurteilen läßt, sind die Tyrosinasen aus Kartoffel, rotem Täubling (*Russula fragilis*) und aus dem Mehlwurm (*Tenebrio molitor*) einander gleich. — Die zeitlichen Verhältnisse beim Auftreten der Rk. mit Salzzusatz vor oder nach Vermischen mit Tyrosin bestätigen die Ansicht, daß die B. des Melanins nicht etwa schon durch die α -Tyrosinase erfolgt u. durch die Salze lediglich infolge Änderung des dispersoiden Zustandes kenntlich gemacht wird, daß vielmehr die Salze neben dieser Funktion auch diejenige der Aktivierung besitzen. Vielleicht erfolgt diese in der Weise, daß zunächst eine Addition der Salze an das Tyrosin stattfindet, wodurch erst die Oxydation durch Luft-O₂ mit Hilfe der Phenole in Analogie mit der WURSTERSCHEN Rk. ermöglicht wird. (Fermentforschung 4. 301—15. 2/6. 1921. [25/11. 1920.] Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) SPIEGEL.

Matilda Moldenhauer Brooks, *Vergleichende Studien über Atmung. XV. Die Wirkung von Gallensalzen und Saponin auf die Atmung.* Die Atmungsgeschwindigkeit des *Bac. subtilis* wird durch Na-Taurocholat in einer Konz. von 0,0000125 molar vermehrt, in einer Konz. von 0,001 molar und höher verlangsamt. NaCl wirkt Na-Taurocholat antagonistisch, am meisten in molarer Konz. 14,375:1. — Saponinlsg. von 0,00005 bis 0,001 molar setzen die Atmungsgeschwindigkeit herab, geringere Konz. sind wirkungslos. (Journ. Gen. Physiol. 3. 527—32. 20/3. [15/1.] Cambridge, HARVARD Univ.) ARON.

O. L. Inman, *Vergleichende Studien über Atmung. XVI. Wirkung hypotonischer und hypertotonischer Lösungen auf die Atmung.* (XV. vgl. BROOKS, Journ. Gen. Physiol. 3. 527; vorst. Ref.) In stark hypertotonischen um stark hypotonischen Lsgg. von Meerwasser nimmt die Atmungsgeschwindigkeit der Meeresalge *Laminaria agardhii* rasch ab. Hypertotonische Lsgg. von NaCl, CaCl₂ und von Mischungen beider Salze im Verhältnis 50:1 setzen die Atmungsgeschwindigkeit von *Weizenkeimlingen* herab. (Journ. Gen. Physiol. 3. 533—36. 20/3. [15/1.] Cambridge, HARVARD Univ.) ARON.

S. C. Langdon und W. R. Gailey, *Kohlenoxyd ein Atmungsprodukt von Nereocystis Luetkeana.* In den Pneumatocysten des Riesentang Nereocystis fanden Vf. durchschnittlich 4% CO. Die B. erfolgt nur bei Ggw. von O₂, im Dunkeln, wie im Licht, nicht in zerfallenden oder getöteten Pflanzen. (Botan. Gaz. 70. 230—39. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 291—92. Ref. NIENBURG.) SPIEGEL.

P. Markwort, *Der Einfluß des Kochsalzes auf das Wachstum, die Beschaffenheit der Zuckerrübe und ihren Wasserverbrauch.* Die Erörterung des hierüber vorliegenden Schrifttums läßt erkennen, daß danach das NaCl vielfach einen günstigen Einfluß auf das Pflanzenleben ausübt, die Rolle, die das Na aber dabei spielt, ob es hauptsächlich mittelbar wirkt oder das K zum Teil unmittelbar vertreten kann, ist indes anscheinend noch nicht genügend geklärt. Um hier zur Klarstellung der Verhältnisse beizutragen, hat Vf. Feld- und Gefäßverss. angestellt zu dem Zwecke, die Einw. des Na auf das Wachstum und die Beschaffenheit der Zuckerrübe und auf den Wasserverbrauch der Rübe festzustellen. Die Anstellung der Verss. u. die Ergebnisse werden eingehend erörtert und die erhaltenen Werte in Tabellen zusammengefaßt. Bei den Feldverss. wurden 7 verschiedene Düngungen mit je 5 Parallelparzellen angewendet, und zwar 1. ungedüngt, 2. gedüngt

mit NaCl, 3. Volldüngung (40^o/_oig. Kalisalz, 18^o/_oig. Superphosphat, 35^o/_oig. NH₄·NO₃), 4. bis 6. Volldüngung je mit NaCl, Na₂SO₄ (wasserhaltig), u. CaCl₂, 7. Volldüngung (wie 3. nur N als 15,4^o/_oig. Chilesalpeter). Bei den Gefäßverss. wurde dieselbe Düngungsfolge angewendet, hinzu treten noch Verss. mit Cl- und K-freier Grunddüngung. Die wesentlichen Ergebnisse sind: Na-Salze haben auf schwerem und leichterem Boden auf Menge u. Güte der Zuckerrübe fördernd gewirkt, wenn nicht zuviel K u. reichlich Na durch die Düngung zur Verfügung stand. Das Glaubersalz u. der Chilesalpeter haben vermutlich in stärkerem Maße fördernd gewirkt als das CaCl₂, so daß nicht dem Cl, sondern dem Na des NaCl die günstige Wrkg. zuzuschreiben wäre, doch liegen hierzu noch keine abschließenden Ergebnisse vor. Die Wrkg. des Na ist mehrfach. Es steigert zum Teil die wasserhaltende Kraft des Bodens durch Herabsetzung der Verdunstung, u. ferner wandert bei der Düngung von Na-Salzen des Na fast ausschließlich in die Blätter, wo es bei einem gewissen geringeren K-Gehalt deren Bedarf an K derart herabsetzt, daß erhebliche Mengen K der Wurzel vermehrt zugeführt werden können, die die Ausbildung der Wurzel deutlich fördern und vermutlich auch eine Erhöhung des Zuckergehaltes bewirken. Es scheint, daß die Knochenweiche in den Rübenwirtschaften auch durch Mangel an Na hervorgerufen werden u. durch eine entsprechende Na-Düngung behoben werden kann. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1921. 167—239. April. Uelzen.) RÜHLE.

Ethel Mellor, *Über die Flechten auf Fensterglas*. Auf Kirchenfenstern findet sich häufig Flechtenwachstum. Vf. hat eine Anzahl so vorkommender Arten bestimmt, die teils vereinzelt, teils zu mehreren sich finden. Wie weit die Färbung der Fenster das Flechtenwachstum beeinflußt, läßt sich nicht sicher bestimmen. Die Oberfläche des Glases wird durch die Flechten stark angegriffen, vielleicht infolge der von ihnen gebildeten CO₂. (C. r. soc. de biologie 84. 650—51. 16/4.* Paris, Lab. von Prof. MATRUCHOT.) SPIEGEL.

John A. Stevenson, *Die Rostfleckenkrankheit (mottling disease) des Zuckerrohrs*. Vf. erörtert die klimatischen und sonstigen Verhältnisse, die das Auftreten der Krankheit begünstigen u. die Mittel, ihr zu begegnen. Als solches wird empfohlen die Verwendung von Samen von völlig gesunden Pflanzen und strenges Ausrotten aller kranken Pflanzen, sowohl auf den der Samenzucht dienenden Anlagen wie der Zuckerrohrpflanzungen überhaupt. Bei starker Ausbreitung der Krankheit ist auch sachgemäße Bearbeitung des Bodens erforderlich. (Sugar. 23. 92—95. Februar. Porto Rico. Agric. Expt. Stat.) RÜHLE.

F. M. Schertz, *Eine chemische und physiologische Studie der Blattvergilbung*. Mangel an Mg und Ca hat nach Unterss. an *Coleus Blumer* keine Bedeutung für die Vergilbung. In allen vergilbten Blättern wurde mehr Fe gefunden als in grünen. Mangel an P verursacht stärkeren Laubfall als solcher an Fe, Mg, Ca oder Nitrat. Überfluß von P vermag ihn aber bei Mangel an N nicht zu verhindern. Zufuhr und Entziehung von N zeigen in wenigen Tagen ihre Wrkg. durch Änderung der Blattfärbung. (Botan. Gaz. 71. 81—130; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 291. Ref. NIENBURG.) SPIEGEL.

J. Politis, *Über den Ursprung der Anthocyanpigmente der Früchte aus den Mitochondrien*. Untersucht wurden *Vitis vinifera* L., *Solanum Melongena* L. und *Convallaria japonica* L. Die B. des Anthocyan vollzieht sich innerhalb zahlreicher Mitochondrien oder innerhalb eines Cyanoblasten, der sich in jeder Zelle nur einmal findet. Beide Bildungsweisen können auch nebeneinander bestehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1061—63. 25/4.)* SCHMIDT.

Arthur Ernest Everest und **Archibald John Hall**, *Anthocyanine und Anthocyanidine*. Teil IV. *Beobachtungen über Anthocyanfarbstoffe in Blüten und über die Bildung von Anthocyanen in Pflanzen*. (III. vgl. EVEREST, Proc. Royal Soc.

London 90. Serie B. 251; C. 1918. II. 961.) Gegenüber den Schlußfolgerungen von K. und J. SHIBATA und KASIWAGA (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 208; C. 1919. III. 541) teilen Vff. neben eingehender Kritik weitere Beobachtungen zur Stütze der Ansichten von WILLSTÄTTER u. EVEREST mit. Es zeigte sich unter anderem, daß bei Zusatz einer Spur von Salzen verschiedener Metalle zu entfärbten Laggen von Violamin oder Cyaninchlorin im Falle von Fe, Cu und Sn sich allmählich ein volles intensives Blau entwickelte und bestehen blieb, im Falle von Na, Ca und Mg dagegen keinerlei Neufärbung eintrat. Vff. nehmen an, daß Fe usw. die blaue Farbe durch Rk. mit Phenolgruppen bilden, die Beständigkeit dieser Färbung aber auf Bindung des Metallsalzes an den Oxoniumkomplex beruht, wofür Beispiele angeführt werden.

In Knospen zahlreicher Pflanzen, deren Blüten bei voller Entw. deutlich anthocyanhaltige Blumenblätter besitzen, ließ sich ein früheres Stadium mit gelben oder farblosen Blumenblättern nachweisen, in dem sich Flavanole fanden. Niemals werden dagegen in Blüten, die bei voller Entw. Flavanole enthalten, vorher Anthocyane gefunden. (Proc. Royal Soc. London 92. Serie B. 150—62. 2/5. [2/2.] SPIEGEL.

Edmond Gain, *Widerstandsfähigkeit ölhaltiger Samen gegen längeres Erhitzen*. Während Cerealiensamen schon in wenigen Minuten bei 50° eine beträchtliche Einbuße ihres Keimvermögens erleiden, war dies bei verschiedenen Ölsamen selbst in 2 Monaten bei 50° und in 1 Monat bei 60° nicht der Fall. (C. r. soc. de biologie 84. 887—88. 14/5. [7/5.*] Nancy.) SPIEGEL.

T. H. C. Benlans, *Fortgesetzte Studien über die Prinzipien der Gramfärbung mit besonderer Berücksichtigung der Bakterienzellmembran*. Unterss. verschiedener Art, deren Ergebnisse mit der Annahme in Einklang stehen, daß die n. Leistungen der Membran, die den Eintritt großmolekularer Farbstoffe hindern, auch im fixierten Zustande noch eine Rolle spielen. (Journ. of Pathol. and Bacteriol. 23. 401—12. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 360—61. Ref. KUCZYNSKI.) SPIEGEL.

Hans Much, *Künstliche Virulenz und Chemie*. Durch gleichzeitige Injektion von Kulturen apathogener Luftkeime (*Bac. mycoides*) und geringer Mengen von Milchsäure (1—0,01%ig, je 0,2 ccm) wurden Mäuse regelmäßig nach 2—4 Tagen zum Sterben gebracht. Weder die Säure, noch das Bacterium allein vermochten die Tiere zu schädigen. Ebenso verhielten sich Proteuskeime. Derselbe Erfolg trat ein, wenn die Milchsäure vorher neutralisiert wurde. Ein erheblicher Unterschied zwischen freier und neutralisierter Milchsäure wurde nur gefunden, wenn die Bacillen nicht sofort, sondern erst 5 Stdn. nach der Säure gegeben wurden. Dann blieb das Tier, das vorher 1 ccm 1%ig. Milchsäure bekommen hatte, am Leben, während das andere, das vorher 1 ccm neutralisierte Milchsäure erhalten hatte, starb. Blieben Bacillen mit Milchsäure 24 Stdn. im Brutschrank, und wurden sie dann abzentrifugiert, so besaß die erhaltene Fl. keine Giftwrkg. Gleichsinnig verlief der Vers. bei Verwendung abgetöteter Proteusbacillen. Es handelt sich mithin um eine an den lebenden Bacillus geknüpfte künstliche Virulenz. Es wurde ferner festgestellt, daß Zusatz von Milchsäure zu Bouillon darin gezüchtete Heubacillen mäusevirulent machte, während Heubacillen durch gleichzeitige Milchsäuregabe nicht mäusevirulent werden. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 621—22. 2/6. Hamburg.) BORINSKI.

René Pierret, *Beitrag zum Studium der vaccinierten Nährböden*. Das Nichtgedeihen von Bakterien auf Nährböden, in denen die gleiche Art vorher gezüchtet war, tritt bei reichlicher Aussaat von Typhus-, Paratyphus A und B- und Colibacillen auf Schrägagar schon nach 24 Stdn. ein, und die Behinderung erstreckt sich nach Züchtung einer der genannten Arten auch auf die 3 anderen, während andere Keime (Milzbrand, Staphylokokken) auf so vaccinierten Nährböden noch, wenn auch weniger üppig, gedeihen. Nach 48-stünd. Kultur ist der Nährboden so

verarmt, daß auch die Entw. anderer Mikroben stärker behindert wird, und die Spezifität nicht mehr deutlich hervortritt. Wird bebrüteter Agar mit frischem gemischt, so verschwindet die Gruppenwrkg., und bleibt nur noch die artspezifische bestehen. Für Ruhrbacillen eine ähnliche „Covaccination“ zwischen SHIGASchen, FLEXNERSchen und HISSSchen Bacillen, ferner zwischen Staphylococcus aureus, Staph. albus und Tetragenus, sowie zwischen Milzbrand u. Pyocyanus, hier aber erst nach 48 Stdn. Gewisse chromogene Mikroben können dagegen auf ihren alten Kulturböden unverändert reichlich gedeihen. (C. r. soc. de biologie 84. 903 bis 904. 14/5. [9/5.*] Lille.)

SPIEGEL.

H. C. Brown, *Beobachtungen an citrathaltigen Nährböden*. Zusatz von 1% Natriumcitrat zu Peptonbouillon wirkt wachstumsschädigend auf Typhus-, Gärtner-, Paratyphus A-, Ruhrbacillen, Vibrio Metchnikow und Finkler Prior, Pestbacillen, B. proteus, B. subtilis, Staphylokokken, Streptokokken, Meningokokken, Pneumokokken, Micrococcus melitensis und paramelitensis; wachstumfördernd auf Cholera-, Paracholera-, El Tor-, sowie einige andere Vibrien, ferner auf Paratyphus B- und Friedländerbacillen, sowie auf B. lactis aerogenes und verschiedene Darmbakterien. Änderung der [H] des Nährbodens ist dabei nicht das Ausschlaggebende. Zusatz von Bleiacetat zu 48stündigen Kulturen gibt bei schlecht gewachsenen Spezies ein reichliches Präzipitat, während bei gut wachsenden Bakterien, die das Natriumcitrat angreifen, der Nd. nur gering ist. Einige Bakterienarten bilden in der kohlenhydratfreien Citratbouillon Gas (Friedländerbacillen, Paratyphus, A-Bacillen, Bac. cloacae). In festen Nährböden wirkt Citratzusatz ebenso wie in flüssigen. Optimale Bebrütungsdauer 48 Stdn.; bei stärkerer Bebrütung kann das Wachstum auf dem Citratnährboden zunächst gehemmt sein. Empfohlen wird der Citratzusatz für die Herst. von Cholerainpfstoff zur Erlangung einer größeren Ausbeute, sowie zur Differenzierung der Bakterien der Paratyphusgruppe. (Lancet 200. 22 bis 23.)

SCHIFF.**

F. d'Herelle, *Zur Geschichte des Bakteriophagen*. HANKIN (Ann. Inst. Pasteur 1896) hat baktericide Wrkgg. des W. gewisser indischer Flüsse gegen Bakterien im allgemeinen und besonders gegen Choleravibrien beschrieben, die nach Ansicht des Vfs. zweifellos durch den Bakteriophagen verursacht sein müssen. Zweifelhafte ist dies dagegen bzgl. der von TWORT in der kürzlich von BORDET u. CIUCA (C. r. soc. de biologie 84. 745; C. 1921. III. 116) zitierten Arbeit beschriebenen Erscheinungen. (C. r. soc. de biologie 84. 863—64. 14/5.*)

SPIEGEL.

Roger J. Williams, *Vitamine und Hefewachstum*. Vf. hat aus den von OSBORNE und MENDEL benutzten Stoffen die Vitamine mit W. extrahiert und nach seiner eigenen Methode (Journ. Biol. Chem. 42. 259; C. 1920. IV. 259) diese Extrakte auf Hefekulturen einwirken lassen. Er kommt im allgemeinen zu denselben Resultaten wie OSBORNE u. MENDEL bei ihren Fütterungsvers. Wo die Resultate abweichen, glaubt Vf. ein drittes Vitamin C von sekundärer Bedeutung annehmen zu müssen, das das Hefewachstum beeinflußt. (Journ. Biol. Chem. 46. 113—18. März 1921. [7/12. 1920.] Eugene, Univ. of Oregon.)

SCHMIDT.

E. C. Grey und E. G. Young, *Die Enzyme des B. coli communis*. Teil V. *Anaerobes Wachstum mit folgender anaerober und aerober Gärung. — Die Wirkung der Lüftung während der Gärung*. (IV. vgl. GREY, Proc. Royal Soc. London. Serie B. 91. 294; C. 1920. III. 640.) Die anaerobe Vergärung von Glucose durch B. coli verläuft verschieden, je nachdem die Organismen vorher mit oder ohne O₂ gezüchtet waren. Im letzten Falle liefert sie sehr wenig oder gar keine Milchsäure und sehr verminderte Mengen Bernsteinsäure, dagegen große Menge Essigsäure. Läßt man aber während der Gärung O₂ Zutreten, so wird Milchsäure gebildet. Der Zutritt von O₂ bei der Gärung mit B. coli im allgemeinen führt zu Vermehrung von Milch-, Essig- und Bernsteinsäure, Verminderung von H₂, CO₂ u.

Ameisensäure, während die Menge A. unverändert bleibt. Dabei ist der O-Gehalt der Oxydationsprodd. niedriger als in den Prodd. der anaeroben Gärung. In beiden Fällen ist mehr O vorhanden als im Ausgangsmaterial. Der Überschuß scheint aus dem W. zu stammen, und die Rolle des zugeführten O, zum Teil darin zu bestehen, daß die Beteiligung des W. an der Rk., die sich andererseits bei anaerober Gärung in der Autoreduktion äußert, herabgesetzt wird. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 92. 135—50. 2/5. [1/2.]) SPIEGEL.

Josef Igersheimer und **Hans Schloßberger**, *Tuberkulosestudien. V. Zur Pathogenität der säurefesten Bakterien, im besonderen der Passagestämme säurefester Bacillen (nach Untersuchungen am Auge)*. (IV. vgl. KOLLE, SCHLOSSBERGER und PFANNENSTIEL, Dtsch. med. Wchschr. 47, 437; C. 1921. III. 117.) Bestätigung der von den Genannten nachgewiesenen Möglichkeit, durch Tierpassagen wenig pathogene säurefeste Bacillen, sogenannte saprophytische, verschiedenster Art in ihrer Pathogenität so zu steigern, daß sie ähnlich wie die Tuberkelbacillen auf Meerschweinchen wirken, durch Unterss. am Auge. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 526—27. 12/5. Frankfurt a./M., Staatl. Inst. f. exp. Therapie und GEORG SPEYER-Haus. Göttingen, Univ.-Augenklin.) BORINSKI.

Bruno Lange, *Weitere Untersuchungen über einige den Tuberkelbacillen verwandte säurefeste Saprophyten*. Unterss. an mit Trompetenbacillen, Schildkröten- und Blindschleichtuberkelbacillen geimpften Meerschweinchen und Kaninchen ergaben zwar nicht selten eine Verschleppung der Bakterien in von der Impfstelle entfernt gelegene Lymphdrüsen und Organe, niemals aber eine deutliche Vermehrung im Warmblüterkörper. Aus Krankheitsherden von Meerschweinchen und weißen Mäusen gewonnene Kulturen von Trompetenbacillen und Schildkrötentuberkelbacillen erwiesen sich gegenüber den genannten Versuchstieren durchaus nicht virulenter als die Ausgangskulturen. Verss., durch irgendeine Versuchsanordnung mit Kaltblütertuberkelbacillen Meerschweinchen gegen KOCHSches Altuberkulin überempfindlich zu machen, verliefen negativ (vgl. IGERSHEIMER u. SCHLOSSBERGER, Dtsch. med. Wchschr. 47. 526; vorst. Ref.). (Dtsch. med. Wchschr. 47. 528. 12/5. Berlin, Hyg. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

A. Besredka, *Züchtung der Tuberkelbacillen in Eigelb*. Da der früher angegebene Eiernährboden (vgl. BESREDKA u. JUPILLE, Ann. Inst. Pasteur 28. 576; C. 1915. I. 1006) Schwierigkeiten ergab, verwendet Vf. jetzt einen solchen, der lediglich aus Eigelb u. W. besteht. 350 ccm werden mit 1 l neutralem, destilliertem W. versetzt, dann vorsichtig mit der zur völligen Klärung eben erforderlichen 1%ig. NaOH-Lsg., mit destilliertem W. zu 7 l aufgefüllt u. nach Verteilung auf Kulturgefäße 20 Minuten bei 110° sterilisiert. In diesem Nährboden bildet der Tuberkelbacillus Tuberkulin in einer Menge, die derjenigen in Bouillon vergleichbar ist. (Ann. Inst. Pasteur 35. 291—93. Mai.) SPIEGEL.

A. Klarenbeek, *Experimentelle Untersuchungen mit einer Spirochäte, die sich spontan beim Kaninchen findet und dem Treponema pallidum gleicht*. (Vorläufige Mitteilung.) Bei anscheinend gesunden, nur mit Entzündungen des Anus und der Vulva, bezw. des Anus und des Präputiums behafteten Kaninchen wurden in Fl. unterhalb der Krusten zahlreiche Spirochäten gefunden, die in Form, färberischem Verh. und bei den bisherigen Infektionsverss. durchaus dem Treponema pallidum (der Syphilisspirochäte) gleichen. (Ann. Inst. Pasteur 35. 326—31. Mai. Utrecht, Inst. der Parasiten u. Infektionskrankh.; Klinik f. kleine Haustiere.) SPIEGEL.

M. Weinberg und **J. Otelesco**, *Bacterium proteus auf Kriegswunden*. Vf. haben von Kriegswunden B. proteus isoliert, dessen Stämme nur z. T. Indol bildeten, sonst sich aber weder serologisch, noch kulturell voneinander unterschieden. Werden sie einem Meerschweinchen subcutan oder intramuskulär injiziert, so erzeugen sie ausgedehntes blutiges Ödem, an dem die Tiere schnell zugrunde gehen.

Im Gegensatz zu anderen Autoren haben Vf. das Bacterium auch im Blut nachweisen können. (C. r. soc. de biologie 84. 535—36. 19/3.*) SCHMIDT.

M. Rhein. *Über die Bildung von Phenol durch den Tetanus- und Pseudotetanusbacillus.* Sowohl in den Kulturen von Tetanus- wie von Pseudotetanusbacillen konnte Vf. durch verschiedene Rkk. Phenol nachweisen, was für den Tetanusbacillus schon bekannt war. (C. r. soc. de biologie 84. 561—63. 19/3. [11/3.]* Straßburg, Institut d'Hygiène.) SCHMIDT.

A. de Magelhaes, *Bacillus faecalis alcaligenes, isoliert aus dem Blut eines Patienten mit typhusähnlicher Erkrankung.* Vf. hat den Bacillus aus dem Blut eines Patienten isoliert, der an typhoïder Erkrankung litt, und beschreibt die schon von anderen Autoren geschilderten Eigenschaften. (C. r. soc. de biologie 84. 591—92. 19/3. [9/3.]* Lissabon, Inst. de Bactériol. Cámara Pestana.) SCHMIDT.

C. Kling, H. Davide und F. Liljenquist, *Ätiologie und Epidemiologie der Encephalitis lethargica.* In Bestätigung früherer Angaben berichten Vf. über Erfahrungen bei einer Epidemie in Lappland, über die Übertragbarkeit auf Kaninchen, die bei diesem Tiere beobachteten, mit denen am Menschen übereinstimmenden Krankheitssymptomen u. anatomischen Veränderungen. Das Virus passiert Berkefeldfilter, hält sich in Glycerin wenigstens 23 Tage und ist unkultivierbar. Es konnte in den Nasopharyngealsekreten und Stühlen der Kranken nachgewiesen werden, hält sich in diesen wenigstens 35 Tage. (C. r. soc. de biologie 84. 815—16. 7/5.* Stockholm, Bakteriolog. Staatslab.) SPIEGEL.

C. Levaditi, P. Harvier und S. Nicolau, *Über die Gegenwart eines Virus, das beim Kaninchen Keratoconjunctivitis und Encephalitis hervorruft, im Speichel gesunder Personen.* Ganz ähnliche Erscheinungen, wie mit dem filtrierbaren Encephalitisvirus (vgl. LEVADITI und HARVIER, C. r. soc. de biologie 84. 300; C. 1921. I. 580) wurden mit frischem Speichel völlig gesunder, niemals vorher an Encephalitis erkrankter Personen erhalten. (C. r. soc. de biologie 84. 817—18. 7/5.* Paris, Inst. Pasteur. Cluj [Rumänien], Lab. f. exp. Med.) SPIEGEL.

M. Hobmaler, *Die Empfindlichkeit kleiner Versuchstiere für Maul- und Klauenseuche.* Jedes lebende Maul- und Klauenseuchevirus ist für das Meerschweinchen infektiös. Ein Teil der Stämme erzeugt Fußblasen, ein anderer nur die abortive Form der Maul- und Klauenseuche. Das Maul- und Klauenseuchevirus läßt sich in den Verss. nicht beliebig lange im Meerschweinchenkörper fortführen. Die Inkubationszeit ist in der Regel 2—3 Tage, beträgt aber nicht selten eine Woche und darüber. Meerschweinschen, Kaninchen, Ratte (und Huhn) sind für Maul- und Klauenseuche empfänglich und erkranken in akuter und abortiver Form. Die Hautknötchen, welche nach intracutaner Impfung virulenter Stämme bei Meerschweinchen, Kaninchen und Ratte entstehen, enthalten das Virus der Maul- und Klauenseuche in lebender Form und lassen sich bei ihrer Rückimpfung auf das Meerschweinchen in Allgemeinerkrankung mit Blasenb. an den Füßen überführen. Heilsera und in nicht wesentlich vermindertem Grade auch Normalsera üben einen hemmenden Einfluß auf die Entw. der Maul- und Klauenseuche beim Meerschweinchen aus. Dieser äußert sich in Verlängerung der Inkubationszeit u. Verminderung oder Unterdrückung der Blasenb. (Dtsch. med. Wechschr. 47. 616—18. 2/6. Berlin, Inst. f. Infektionskrankh. „ROBERT KOCH“.) BORINSKI.

H. v. Meyenburg, *Zur Kenntnis der pathogenen Wirkung des Soorpilzes im Magen.* Von vier extirpierten Magengeschwüren war eins von Pilzen frei, bei den drei anderen gelang der Nachweis von Soor durch das Kulturverf., dagegen konnte der Pilz im Schnitt nicht gefunden werden. Die von ASKANAZY (Revue médicale de la Suisse, romande, August 1920) erwähnte Beobachtung einer Magenphlegmone, in deren Bereiche neben anderen Mikroorganismen auch das Oidium angetroffen wurde, konnte Vf. bei der Sektion „eines Falles“ von Puerperalsepsis gleichfalls

machen. Es besteht anscheinend ein Unterschied zwischen der Infektion der Magenwand mit Schimmelpilzen einerseits und mit dem Soorpilz andererseits. In letzterem Falle entsteht ein chronisches Ulcus, in ersterem Falle ein akutes Geschwür, daß sich unter frühzeitiger Abstoßung des Schorfes bald reinigt und wohl auch verhältnismäßig leicht ausheilt. (Münch. med. Wchschr. 68. 633—34. 27/5. Lausanne, Patholog. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

H. v. Euler, *Zur Kenntnis der Enzymbildung bei Penicillium glaucum*. (Nach Verss. von E. Borgenstam.) Die Inversionsfähigkeit von *Penicillium glaucum* BREFELD nimmt vom 4. Wachstumstage an stark ab. Die Conidien zeigten bei einem Vers. nur $\frac{1}{3}$ der Inversionsfähigkeit des conidienfreien Mycels. Ein Temp.-Optimum der B. von Saccharase scheint unterhalb 16° einzutreten. Die Inversionsfähigkeit bei Züchtung auf Rohrzucker, Galaktose, Glucose und Maltose verhielt sich wie 73:54:13:12; in gleicher Reihenfolge liegen die Aciditätszunahmen. Für den hauptsächlich untersuchten Stockholmer Stamm I ergab sich der Wert für $If = 0.015$. Der Saccharasegehalt von Unterhefe, Oberhefe, *Penicillium glaucum* u. *Aspergillus niger* verhält sich nach den bisherigen Unterss. wie 100:60:10:2. (Fermentforschung 4. 242—57. 25/1. 1921. [20/10. 1920.] Stockholm, Biochem. Lab. der Hochschule.)

SPIEGEL.

K. Trautwein, *Beitrag zur Physiologie und Morphologie der Thionsäurebakterien* (Omelianski). Aus Abwasserfiltrat des Elberfelder Klärbeckens wurde auf Agarplatten mit Zusatz mineralischer Nährsalze nach LIESKE (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 1. Generalversammlungsheft [12]; C. 1912. II. 2128) ein Thionsäurebakterium isoliert, das sich von den bekannten durch seine physiologischen Eigenschaften wesentlich unterscheidet, das aber auch aus verschiedenen Wasser- und Erdproben gewonnen werden konnte, also weit verbreitet zu sein scheint. Sehr bewegliches Stäbchen, 1—2 μ lang, 0,5 μ dick, Gelatine langsam verflüssigend, keinen Farbstoff bildend. *Thiosulfat* wird unter aeroben Verhältnissen reichlich oxydiert, unter anaeroben nur mit Nitrat als O-Quelle. Dabei entsteht in aerober Kultur im Gegensatz zu den Beobachtungen früherer Autoren kein freier S, sondern bald Di-, bald Tetrathionat. Die C-Ernährung kann zwar auch mit Carbonaten, besser aber mit organischen C-Verbb. (Kohlenhydraten, Alkoholen, Weinsäure) erfolgen, die N-Ernährung durch die verschiedensten anorganischen und organischen Verbb. Temperaturoptimum ist bei Verwendung von NH_4Cl ca. 17° , bei Verwendung von Salpeter finden sich 2 Gipfel der Kurve, bei ca. 20° u. ca. 30° . Bei 45° werden die meisten Mikroben schon in 5 Min. abgetötet, doch tritt selbst in 18 Stdn. noch nicht völlige Sterilisierung ein, bei 50° solche in 1 Stde., bei 55° in 2—5 Min. Soweit Sulfat als Stoffwechself. auftritt, ist es ohne Einfluß auf das Wachstum. Dieses ist abhängig von der $[H^+]$ der Nährflg., am besten bei pH zwischen 9,1 und 7,88; doch vermögen die Bakterien selbst die $[H^+]$ regulierend zu beeinflussen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 53. 513—48. 1/6. Würzburg, Hygien. Inst.)

SPIEGEL.

3. Tierchemie.

P. A. Levene und Ida P. Rolf, *Lecithin*. III. *Fettsäuren des Eigelbs*. (II. vgl. LEVENE u. WEST, Journ. Biol. Chem. 34. 175; C. 1919. I. 84.) In kephalinfreiem Lecithin aus Eigelb wurden nur eine ungesättigte Säure, *Ölsäure*, ferner *Stearin-* und *Palmitinsäure* gefunden, dabei gesättigte und ungesättigte Säuren in äquimolekularem Verhältnis. Unterss. an aus der zur Unters. benutzten $CdCl_2$ -Lecithinverb. hergestelltem Dihydrolecithin bestätigen diese Ergebnisse, die auf Existenz mehrerer Lecithine im Eigelb schließen lassen. (Journ. Biol. Chem. 46. 193—207. März. [31/1.] ROCKEFELLER Inst. f. Medic. Res.)

SPIEGEL.

P. A. Levene und Ida P. Rolf, *Lecithin*. IV. *Lecithin des Gehirns*. (III.)

vgl. Journ. Biol. Chem. 46. 193; vorst. Ref.) Unter Benutzung der neuen, bei Unters. der Lecithine aus anderen Organen ausgearbeiteten Methoden führen Vf. entgegen FRAENKEL u. LINNERT (Biochem. Ztschr. 24. 268; C. 1910. I. 1731) den Nachweis für die Anwesenheit von Lecithin, u. zwar von ähnlicher Zus. wie Eierlecithin, neben etwa der gleichen Menge Kephalin. Es liefert, wie das aus Eigelb, bei Spaltung Öl-, Palmitin- und Stearinsäure. (Journ. Biol. Chem. 46. 353—65. April. [28/2.] ROCKEFELLER Inst. f. Medic. Res.) SPIEGEL.

Paul Hári, *Über einen aus normalem Menschenharn durch Behandlung mit p-Dimethylaminobenzaldehyd erzeugten, rein dargestellten roten Farbstoff.* Der erwähnte Farbstoff ist nicht identisch mit dem in gewissen pathologischen Harnen der starken roten Färbung bei der EHRLICH'schen Aldehydrk. zugrunde liegenden. Zur Darst. eignet sich am besten folgendes Verf.: 10—15 l n. Harn (keine Arzneien!) werden auf Wasserbad auf $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{10}$ eingedampft und, eventuell nach Abgießen von ausgeschiedenen Salzen, mit 20%ig. Bleizuckerlsg. gefällt, bis weiterer Zusatz in einer Probe starke Trübung bis zu nur geringem Nd. erzeugt. Nun filtrieren, bis zum beginnenden Sieden erhitzen, unter Abbrechen des Erhitzens sofort mit $\frac{2}{3}$ %ig. Lsg. von p-Dimethylaminobenzaldehyd in 25%ig. HCl unter ständigem Rühren versetzen, bis die Färbung nicht mehr zunimmt, schnell auf 16—20° abkühlen, von etwa ausgeschiedenen Pb-Salzen abgegossen und allmählich mit konz. NH₃ versetzen, bis die entstehende Trübung beim jedesmaligen Umschwenken nur noch langsam verschwindet, dann mit stark verd. NH₃, bis in einer Probe auf weiteren Zusatz die Trübung nicht mehr verschwindet (Rk. gegen Lackmus neutral oder schwach alkal.), u. nach einigem Stehen rost- bis schwarzbraune Schicht am Boden entsteht. Der abgesaugte und mit destilliertem W. gewaschene Nd. wird zweimal mit 96%ig. A. bei Zimmertemp. bei kurzer Berührung ausgezogen, der Auszug, der sofort vor grellerem Licht geschützt werden muß, mit so viel W. versetzt, daß eine im auffallenden Licht sichtbare Trübung entsteht, dann im Dunkeln in Krystallisationschale stehen gelassen. Der bei richtiger Konz. nach 24—48 Stdn. abgeschiedene Nd. wird auf kleinem Filter gründlich gewaschen und nochmals durch Lösen in 96%ig. A., Zusatz von W. usw. zum Krystallisieren gebracht. Ausbeute 1—3 cg. Der Farbstoff, über dessen Krystallform Z. v. Toborffy berichtet, ist in A., besonders frisch gefällt, ll., in verd. Lsgg. hell rosenrot, in konz. mattgelb bis dunkelweinrot, auf Zusatz von HCl gelb. A. und Chlf. lösen citronen- bis orange-farben, Bzl. mehr sattgelb, Amylalkohol rötlichgelb, W. nicht. Die Färbungskraft ist sehr groß. F. unscharf 215—225°. Maximale Absorption bei 511,1—504,0 $\mu\mu$ in alkoh., bis ca. 486 $\mu\mu$ in äth. Lsg. Direktes Sonnenlicht bewirkt in verd., alkoh. Lsg. schon in 2—3 Sek. Umschlag in dunkleres Rot, Erwärmen der Lsg. bedingt mehr oder minder starke Bräunung. (Biochem. Ztschr. 117. 41—54. 17/5. [11/2.] Budapest, Physiol.-chem. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Siegfried Zeinert, *Über Abnutzungspigmente (Lipofuscin) in einigen Organen des Pferdes.* In den Herz- und Darmmuskelfasern, den Leberzellen u. Harnkanal-epithelien gesunder Pferde kommen mit dem Alter an Menge zunehmende Pigmente vor, die den Abnutzungspigmenten (Lipofuscin) des Menschen in morphologischer und mikrochemischer Beziehung sehr ähnlich sind. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 20. 250. 14/5. Königsberg i./Pr., Patholog. Inst.) BORINSKI.

W. Biedermann, *Das Coferment (Komplement) der Diastasen.* Die Hauptergebnisse seiner fortgesetzten Unterss. (vgl. Fermentforschung 4. 1; C. 1920. III. 639) faßt Vf. ungefähr folgendermaßen zusammen: 1. Tierische und pflanzliche Diastasen bestehen aus einer thermolabilen (organischen) an sich völlig unwirksamen Komponente (Zymogen, Proferment) und einem thermostabilen Komplement (Coferment, Aktivator), als welches die Ionen zahlreicher Salze fungieren können. — 2. Da schon Spuren solcher Ionen die ionenfreie Komponente aktivieren können,

läßt sich durch Dialyse kaum oder nur sehr schwer völlig unwirksame Fermentlsg. gewinnen. Einen geeigneten Weg bietet die Eigenschaft der organischen Komponente, von Glas adsorbiert zu werden. — 3. Als Komplement kommen in Betracht die neutralen Salze der Leichtmetalle mit anorganischen und organischen Säuren, primäre und sekundäre Alkaliphosphate, Dicarbonate der Alkalien und Rhodanalkalien. Hauptsächlich wirksam sind die Anionen, die Kationen aber auch nicht ohne Einfluß. — 4. Am wirksamsten sind die Chloride, vor allem NaCl (gleichwertig nur noch KCNS), wenig minderwertig KCl, KBr, NaBr, NH_4Cl , dann die Chloride von Ca, Mg, Sr und Ba. Es folgen Nitrate, Jodide, dann Sulfate. — 5. Die Diastasen bilden mit den Neutralsalzionen komplexe Verb., aber nicht in bestimmten Verhältnissen; die „Salzdiastasen“ sind offenbar sehr leicht dissoziierbar. — 6. Bei reinen Neutralsalzdiasen liegt das Optimum der Wirksamkeit stets bei streng neutraler Rk.; freie Säure oder freies Alkali bewirken dann immer sofort absol. Hemmung der Fermentwrkg., und bei längerer Einw. wird das Ferment selbst in schwach saurer Lsg. schließlich zerstört. — 7. Ungesättigte saure oder alkal. reagierende Salze wirken dagegen auf salzfreie Diastase trotz ihrer sauren oder alkal. Rk. aktivierend, primäre Alkaliphosphate und saures Na-Citrat bis zur Konz. 0,3%, sekundäre Phosphate und NaHCO_3 noch weiter, letztere aber stärker als erstere relativ hemmend. — 8. Die relative Hemmung der Diphosphatdiastase läßt sich ohne Änderung der Rk. durch ganz geringfügige Zusätze von NaCl oder anderen gut wirksamen Neutralsalzen beseitigen. Die stärkste Wirksamkeit erhält man bei Zusatz von NaCl zu annähernd neutralem Neutralem Phosphatgemisch. — 9. Gemischter menschlicher *Mundspeichel* stellt eine Diastaselsg. dar, deren bei neutraler Rk. oft erstaunliche Wirksamkeit von der Zus. des Komplements abhängt, als deren wichtigste Bestandteile NaCl, KCNS und Phosphate in Betracht kommen, dann noch Dicarbonat und CO_2 , die offenbar eine viel größere Rolle bei dem stark alkal. Pankreassaft spielen. (Fermentforschung 4. 258—300. 25/1. 1921. [20/10. 1920.] Jena, Physiol. Inst.) SPIEGEL.

W. Biedermann, *Fermentstudien*. VII. Mitteilung. *Die organische Komponente der Diastasen und das wahre Wesen der „Autolyse“ der Stärke*. (VI. vgl. Fermentforschung 4. 258; vorst. Ref.) Im menschlichen gemischten Mundspeichel fand Vf. neben Mucin und sehr geringen Mengen durch A. koagulierbarer Eiweißstoffe in individuell sehr wechselnder Menge ein spezifisches *Proteid*, das durch A. zwar gefällt, aber nicht denaturiert (koaguliert) wird, und an das die diastatische Wrkg. geknüpft ist. Es kann durch Ausziehen der Alkoholfällung mit W. rein erhalten werden. HNO_3 , HCl und Pikrinsäure bewirken in der Lsg. schon in der Kälte Trübung, die sich beim Kochen nicht oder nur ganz wenig aufhellt, beim folgenden Abkühlen aber sehr auffallend zunimmt, um bei neuem Erhitzen wieder teilweise zu schwinden. Xanthoproteinrk. positiv, Biuretrk. gleichfalls (schön rotviolett). Die diastatische Kraft des Speichels ist dem Gehalte an dieser *Speichelalbumose* direkt proportional. Ein *Proteid* mit ganz gleichen Eigenschaften fand sich auch in Malzauszügen, Eiereiweiß und Gummi arabicum. Für sich allein in salzfreier wss. Lsg. ist dieses „Zymogen“ unwirksam, es bedarf zur Aktivierung gewisser Salzionen.

Zwar nicht direkt durch chemische Rkk., aber auf physiologischem Wege läßt sich nachweisen, daß auch den Stärkekörnern stets Spuren von Amylase anhaften, die unter günstigen Bedingungen eine „Autolyse“ bewirken können. Kalt bereitete Auszüge aus Stärke wirken immer deutlich diastatisch. — Bei Erhitzen scheidet sich aus reinen Lsgg. von Speichelalbumose zwischen 60 und 100° in zunehmendem Maße koaguliertes Eiweiß ab, indem anscheinend eine Spaltung des Proteids unter Hinterlassung eines gel. albumosenartigen Körpers stattfindet. Beim Erhitzen von Speichel selbst übt offenbar das Mucin eine schützende Wrkg. aus,

so daß die Spaltung erst zwischen 75 u. 80° beginnt und erst zwischen 90 u. 100° beendet ist. Einen Rest diastatischer Wirksamkeit, der selbst dann noch erhalten bleibt, wird man wohl auf den albumosenartigen Rest des Proteids beziehen dürfen. Das Absinken der diastatischen Kraft des Kochspeichels soll nach Vf. aber auch auf einer physikalischen Veränderung des anorganischen Komplementes beruhen. Gekochte Salzlsgg. wirken auf adsorbierte Speicheldiastase außerordentlich viel schwächer aktivierend als ungekochte. (Fermentforschung 4. 359—96. 2/6. [4/4.]

SPIEGEL.

W. E. Burge und E. L. Burge, *Veränderungen im Katalasegehalt während des Lebenslaufes*. Die bereits bekannten Veränderungen in der Intensität der Oxydationsvorgänge nach Befruchtung des Eies (Zunahme), nach Eintritt der Geburt (Abnahme), während der Jugend (Zunahme) und beim Altern (Abnahme) konnten bei Verss. an Mäusen u. Coloradokäfern mit entsprechenden Änderungen des Katalasegehaltes in Zusammenhang gebracht werden. (Amer. Journ. Physiol. 56. 29—32. 1/5 [11/1.] Univ. of Illinois.)

SPIEGEL.

Henry Stanley Raper, *Ein menschlicher Darmstein, Choleinsäure enthaltend*. Der aus dem Darm operativ gewonnene Stein enthielt 10,85% Fettsäuren, 5,52% Neutralfett und unverseifbare Substanzen, 72,5% ungepaarte Gallensäuren, fast ausschließlich Choleinsäure und 8,4% Nahrungsreste. Die isolierte Choleinsäure hatte nach mehrfachem Umkrystallisieren F. 186,5—187,5° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = +50,52^\circ$ (2,316% in absol. A.). Die Analysenzahlen sprechen mehr für die Formel $C_{24}H_{42}O_4$ als für $C_{24}H_{40}O_4$. — Das einfachste Verf., die Choleinsäure aus dem Stein zu gewinnen, war Extraktion mit Aceton. (Biochemical Journ. 15. 49—52. 1921. [23/11. 1920] Univ. of Leeds.)

SPIEGEL.

Masaji Tomita, *Über die chemische Zusammensetzung der Eischale des Seiden-spinners*. Die Schalen wurden durch Extraktion mit schwacher HCl gereinigt, mit W. ausgewaschen, dann mehrmals mit 95%ig. A. ausgekocht und mit Ä., sowie mit einer Mischung von Ä. u. A. nachgewaschen. Es beteiligen sich folgende Aminosäuren am Aufbau der Eischale:

Glykokoll	13,72% ₀	Glutaminsäure	4,16% ₀
Alanin	3,80 „	Serin	1,10 „
Valin	0,28 „	Cystin	0 „
Leucin	1,46 „	Tyrosin	11,19 „
Isoleucin	0,20 „	Arginin	0,19 „
Prolin	2,17 „	Histidin	vorhanden
Phenylalanin	0,69 „	Lysin	0,39 „
Asparaginsäure	0,37 „		

(Biochem. Ztschr. 116. 40—47. 2/5. [24/1.] Kioto, Japan, Kais. Univ.) OHLE.

P. Nolf, *Über die Gewinnung von Thrombozym in reinem Zustande*. Eine Substanz, die alle vom Vf. dem Thrombozym zugeschriebenen Eigenschaften besitzt, findet sich in den weißen Ndd., die WOLLRIDGE durch Abkühlen von Peptonplasma des Hundes auf 0° erhielt, und die sich auf diesem Wege allgemein aus Plasmen von Säugetieren und Vögeln, am besten aus dem Plasma des Pferdes gewinnen lassen. Zum näheren Studium dieser Substanz muß das Plasma vor der Abkühlung durch energisches Zentrifugieren von allen geformten Elementen befreit werden. Der aus Oxalatplasma dann bei 0° erhaltene Nd. wird dann abfiltriert u. abgekühlt, mit 1%₀₀ Na-Oxalat enthaltender isotonischer NaCl-Lsg. von 0° gewaschen, mit wenig 1%₀ig. Oxalatlsg. bei 37° ausgezogen und wieder durch Abkühlen auf 0° gefällt. Durch Wiederholung dieses Verf. erhält man die Substanz schließlich in reinem Zustande. Sie ist selbst bei 37° wl. in Neutralsalzlsgg., ll. in alkal. Mitteln, woraus sie beim Neutralisieren wieder ausfällt. A. fällt sie aus wss. Lsgg. Sie

zeigt die gewöhnlichen Eiweißbrk., MILLONsche, Xanthoprotein- und Biuretrk. (C. r. soc. de biologie. 84. 7/5. 840—43. [30/4.*] Brüssel.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

Alphonse Labbé, *Über die Anpassungsfähigkeiten von Dunaliella salina Dunal.* Vf. hat die Flagellate, die gewöhnlich in sehr salzhaltigem W. lebt, an Süßwasser gewöhnen können, wobei das braune Pigment verschwindet, und zahlreiche grüne Körperchen auftreten; die Fortpflanzung scheint nur durch Teilung vor sich zu gehen. Umgekehrt ließen sie sich wiederum an das salzhaltige Medium gewöhnen, wobei die braune Farbe wieder auftritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1074—76. 25/4.* Lab. de Biologie marine du Croisic.) SCHMIDT.

M. Mühlmann, *Zur Lehre von den Fermenten.* Im Blutserum sind stets Eiweißzerfallsprodd. vorhanden, die aus den Organen stammen. Beim Zellerfall in den Organen werden nicht nur Abbauprodd., sondern auch Fermente frei, die ins Blut übertreten. Auch Wachstum und Zellerfall sind eng miteinander verbunden. Durch den autolytischen Zellerfall entstehen beim Wachstum Peptone, die ihrerseits im Sinne HERZFELDS als Fermente wirken. Die Serumfermente werden als gebundene, die Serumweiß abbauen, und freie, die nur zugesetztes Substrat abbauen, unterschieden. Schon 0,1—0,2 ccm foetales Serum enthält Abbauprodd., die mit der Ninhydrinprobe nach der Dialyse nachweisbar sind. Das hängt mit dem Wachstum zusammen. Foetals Serum enthält fast immer Fermente für foetale Organe und hat keine Wrkg. auf Organe Erwachsener. Das Blutserum erwachsener Rinder baut sowohl foetale Organe als Organe Erwachsener ab. Beim Menschen Serum wurden sogar Unterschiede nach dem Alter der Individuen gefunden. Mit dem Alter sinken die gebundenen Fermente und steigen die freien Fermente. Die gebundenen Fermente können als Aufbaufemente bezeichnet werden, die freien als Abbaufemente oder Altersfermente. Mit dem Alter steigt die Abbaufähigkeit des Serums für Gehirn, nach 50 Jahren baut Menschen Serum immer Gehirn ab. Lungen werden von Kinderserum regelmäßig nicht verdaut. Im allgemeinen sind in jedem Serum spezifische Fermente für bestimmte Organe. Mittels der GRÜTZNERSchen Carminmethode wurde gezeigt, daß mit dem Alter die Fermente, welche Organsubstrate verdauen, zunehmen. Placentars Serum baut mit Ausnahme von Gehirn fast nur foetale Organe ab. Placenta selbst wurde meistens abgebaut, unabhängig vom Alter und Geschlecht des Serumpenders und von der Methode. Gegen die praktische Bedeutung der ABDERHALDENSchen Methodik, die ganz bestimmte Versuchsbedingungen zur Voraussetzung hat, soll damit nichts gesagt werden. (VIRCHOWS Arch. f. Anat. u. Phys. 230. 448—60.) MARTIN JACOBY.**

F. Honcamp, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der tierischen Ernährung.* Auszug aus einem Vortrage des Vfs. über die geschichtliche Entw. der Ernährungslehre unter besonderer Berücksichtigung der neueren Erfahrungen auf dem Gebiete der Fütterungslehre. (Landw. Ztg. 70. 127—37. 1. u. 15/4. Rostock.) BERJU.

Hans Aron, *Nährstoffmangel als Krankheitsursache.* (Umschau 25. 197—200. 16/4. — C. 1920. III. 723.) ARON.

A. Desgrez und **H. Bierry**, *Menge der Nahrungsmittel und Vitamine.* (Vgl. C. r. de l'Acad. des sciences 171. 1393; C. 1921. I. 743.) Vff. haben an Ratten festgestellt, daß sowohl das wachsende Tier wie das ausgewachsene gut gedeihen bei einer Nahrung, die kein Fett, sondern nur Eiweiß u. Kohlenhydrate, aber reichlich Vitamine enthält. Läßt man dagegen die Vitamine fehlen, so müssen Kohlenhydrate, Eiweiß und Fett in ausreichender Menge vorhanden sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1068—71. 25/4.*) SCHMIDT.

Carl O. Johns und **A. J. Finks**, *Untersuchungen über Ernährung. V. Der Nährwert von Sojabohnenmehl als Ergänzung zu Weizenmehl.* (IV. vgl. Journ.

Biol. Chem. 42. 569; C. 1920. III. 721.) Brot aus einer Mischung von 25 Tln. Sojabohnenmehl und 75 Tln. Weizenmehl war in Eiweißmischung und in W. I. Vitaminen für Erhaltung n. Wachstums geeignet. Dies war auch noch bei 15 Tln. Sojamehl auf 85 Tle. Weizenmehl der Fall. Die Wirksamkeit dieser Mischungen ist von Eiweißstoffen zwei- bis dreimal so groß als diejenige von Weizenweiß für sich. (Amer. Journ. Physiol. 55. 455—61. 1/4. 1921. [14/12. 1920] Washington, U. S. Dep. of Agric.) SPIEGEL.

A. J. Finks und Carl O. Johns, *Untersuchungen über Ernährung*. VI. *Der Nährwert der Eiweißstoffe der Limabohne, Phaseolus lunatus*. (V. vgl. Amer. Journ. Physiol. 55. 455; vorst. Ref.) Das Eiweiß der Limabohne kann nach dem Kochen ebenso wie dasjenige der Schiffsbohne (vgl. Journ. Biol. Chem. 41. 379; C. 1920. III. 205) durch Cystin so ergänzt werden, daß es im Verein mit der erforderlichen eiweißfreien Nahrung n. Wachstum junger Albinoratten ermöglicht. (Amer. Journ. Physiol. 56. 205—7. 1/5. [11/2.] Washington, U. S. Dep. of Agric.) SPIEGEL.

Carl O. Johns und A. J. Finks, *Untersuchungen über Ernährung*. VII. *Der Nährwert der Eiweißstoffe der Adzukibohne, Phaseolus angularis*. (VI. vgl. Amer. Journ. Physiol. 56. 205; vorst. Ref.) Die Eiweißstoffe von Phaseolus angularis können nicht nur nach dem Kochen, sondern auch in rohem Zustande durch Cystin zur Vollwertigkeit für das n. Wachstum junger Ratten ergänzt werden, während ohne diese Ergänzung das Wachstum nur mit $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{3}$ der n. Geschwindigkeit erfolgt. (Amer. Journ. Physiol. 56. 208—12. 1/5. [11/2.] Washington, U. S. Dep. of Agric.) SPIEGEL.

Hans Aron und Richard Gralka, *Die akzessorischen Nährstoffaktoren*. I. *Zum Sondernährwert verschiedener Nahrungsfette*. Verss. an jungen Ratten zeigen in einwandfreier Weise, daß bei dauernd fettarmer Ernährung ebenso wie bei Zufuhr biologisch minderwertiger Nahrungsfette (Margarine) trotz ausreichender Gesamtnährstoffaufnahme Gewichtssturz, Abmagerung, Tod eintritt, während gleichartig ernährte Tiere, die außerdem eine ausreichende Menge eines biologisch hochwertigen Nahrungsfettes (Butter, Lebertran, Eigelbfett) erhalten, am Leben bleiben, obwohl der calorische Wert der von ihnen aufgenommenen Nahrung nicht höher ist als der der ersten beiden Gruppen. Nicht quantitative Unterernährung, sondern Mangel an bestimmten, in den biologisch hochwertigen Fetten enthaltenen akzessorischen Nährstoffaktoren führt dazu, daß bei einer dauernd fettarmen Ernährung die Tiere auch bei ausreichender Gesamtfutteraufnahme die n. Stoffwechselfunktionen nicht mehr zu erfüllen vermögen. Rechtzeitig einsetzende Zufuhr biologisch hochwertiger Fette erhält die Stoffwechselfunktion normal. Wurden aber diese Fette per os oder subcutan erst in der Periode des Absturzes gegeben, wenn also die Funktionen des Organismus schon erlahmt sind, so gelang es nicht mehr, den Verfall der Tiere aufzuhalten. Die Dauer der Verabreichung der biologisch hochwertigen Nahrungsfette ist ausschlaggebend für den Ernährungserfolg. (Biochem. Ztschr. 115. 188 bis 203. [14/1.] Breslau, Univ.-Kinderklin.) ARON.

Philip B. Hawk, Clarence A. Smith und Olaf Bergeim, *Der Nährwert der Hefe im Brote*. Brot aus mit 5% Hefepulver versetztem Mehl erwies sich an Ratten von weit höherem Nährwert als solches aus gewöhnlichem Mehl, indem die Hefe sowohl dessen Eiweißkörpergehalt, als auch das in W. I. Vitamin B ergänzt. (Amer. Journ. Physiol. 56. 33—39. 1/5. [14/1.] Philadelphia, JEFFERSON Medic. College.) SPIEGEL.

Emil Bürgi, *Über die funktionellen Eigenschaften der Vitamine und ihre Bedeutung für die pharmakologische Beurteilung verschiedener Drogen*. Vf. erblickt in den Vitaminen keine substituierenden Nährstoffe, sondern Heilmittel. Bei der Prüfung ihrer funktionellen Eigenschaften kommt er auf Grund von Verss. mit *Orypan* zu dem Ergebnis, daß die Vitaminfraktion verschiedener Nahrungsmittel

in den verwendeten Mengen auf das parasympathische Nervensystem, auf den Muskel, den motorischen und wahrscheinlich auch den sensiblen Nerven und vornehmlich auf das Atemzentrum einen starken, erregenden Einfluß ausübt. Die letztgenannte Wrkg. ist namentlich bei Morphiumvergiftungen erfolgreich und daher therapeutisch empfehlenswert. Sie erklärt vielleicht die geringere Toxizität des Opiums und verschiedener nicht ganz gereinigter Opiumextrakte reinen Präparaten gegenüber. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 613—16. 2/6. Bern, Med.-Chem. und Pharmakol. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

J. Arthur Harris und F. G. Benediot, *Die Schwankungen und statistischen Konstanten des Grundstoffwechsels des Menschen*. An einer großen Reihe von Unterss. haben Vff. festgestellt, daß die Schwankungen im Stoffwechsel direkt proportional sind der Länge der Untersuchungsdauer. Das Alter der untersuchten Individuen spielt dabei nur eine sekundäre Rolle. Macht man an demselben Individuum Stoffwechselverss. zu verschiedener Zeit, so ist die Größe der Schwankung abhängig von der Dauer der Zeit, über die die Beobachtungen ausgedehnt werden. Will man die Werte für eine ganze Bevölkerung ausrechnen, so ist es gleichgültig, ob man von den Durchschnittswerten für die einzelnen Individuen ausgeht, ob man das Mittel mit der Anzahl der Tage oder mit der Quadratwurzel aus der Anzahl der Tage multipliziert, oder ob man sie schließlich aus den einzelnen Beobachtungen direkt bestimmt. (Journ. Biol. Chem. 46. 257—79. [6/1] Washington, CARNEGIE Institution.)

SCHMIDT.

H. Chabanier und M. Lebert, *Gleichheit der Konstanten in der Ausscheidung von Harnsäure und Harnstoff*. Quantitative Bestst. des ausgeschiedenen Harnstoffs und der ausgeschiedenen Harnsäure haben ergeben, daß beide Konstanten von derselben Größenordnung sind und parallel gehen. (C. r. soc. de biologie 84. 548—51. 19/3.*)

SCHMIDT.

H. Chabanier und M. Lebert, *Berichtigung zu einer früheren Mitteilung betreffs der Sekretionskonstante der Harnsäure*. Bei der Berechnung der Werte für den Harnsäuregehalt des Blutes in der früheren Abhandlung (C. r. soc. de biologie 84. 548; vorst. Ref.) ist der Verdünnung des Serums durch die zugefügte Trichloroessigsäurelsg. nicht Rechnung getragen. Die angegebenen Werte sind demnach zu verdoppeln, und die aus ihnen gezogenen Schlüsse entsprechend zu ändern. (C. r. soc. de biologie 84. 612—13. 9/4.)*

SPIEGEL.

Oscar Loew, *Über Kalkzufuhr und Kalkgleichgewicht beim Menschen*. Der Inhalt der Arbeit deckt sich im wesentlichen mit einer anderen Abhandlung. (Chem.-Ztg. 45. 373; C. 1921. III. 121) des Vfs. (Vrtljshr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] 61. 151—54. April.)

JUNG.

M. Rubner, *Über Kalkzufuhr und Kalkgleichgewicht beim Menschen*. Kritische Bemerkungen zu den Ausführungen LOEWS (vgl. vorst. Ref.) (Vrtljshr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] 61. 155—60. April.)

JUNG.

A. Bickel und Ernst Mislowitzer, *Über den Kalkstoffwechsel bei der Darreichung großer Gaben von Calciumchlorid*. Ein Hund im N-Gleichgewicht nahm nach vorheriger kalkreicher Kost in 4 Wochen um 10% seines Anfangsgewichts zu und verlor etwa 1 g CaO pro kg Körpergewicht. Die Kalkverluste waren geringer während zwei Perioden (zu je 5 Tagen), in denen der Nahrung (mit 0,01 g CaO pro Tag und kg) das Präparat „Calcinol“ (Emulsion von CaCl₂) mit 0,1 g CaO pro Tag und kg zugelegt wurde. Die Ausscheidung des Kalks im Kot betrug immer das 10—20fache der im Urin erscheinenden Menge. (Allg. med. Zentralztg. 90. 49—51. Berlin, Pathol. Inst. d. Univ.)

HEUBNER.**

Masaji Tomita, *Über die Methylierung im tierischen Organismus*. I. *Über die Methylierung des Pyridins im Organismus des Kaninchens*. ABDEHALDEN und Mitarbeiter (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 133—35; C. 1909. II. 1578) haben dem

Kaninchen die Fähigkeit abgesprochen, *Pyridin* in die Methylverb. überzuführen, selbst wenn es längere Zeit mit Fleisch, resp. Milch ernährt wird. Vf. zeigt, daß das Kaninchen doch diese Fähigkeit besitzt, wenn auch in weit geringerem Maße, als die anderen auf diese Fähigkeit bisher untersuchten Tiere. Das *Pyridin* wurde als essigsäures Salz in 10%ig. Lsg. entweder subcutan oder mittels Schlundsonde verabfolgt. Die Methylpyridylumbase trat auch bei Rüben und Tofukara-fütterung, sowie nach längerem Hungern im Harn auf. (Biochem. Ztschr. 116. 48—54. 2/5. [24/1.] Kioto, Japan, Kais. Univ.)

OHLE.

Masaji Tomita, *Über die Methylierung im tierischen Organismus*. II. *Über den Ort der Methylierung des Pyridins im tierischen Organismus*. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 116. 48; vorst. Ref.) Die an Fröschen und Hunden ausgeführten Unterss. ergaben, daß weder die Exstirpation des Pankreas und der Milz noch die Entfernung der Hoden einen Einfluß auf die Methylierungsfähigkeit des Tieres ausübten. Dagegen blieb nach Entfernung der Leber die B. von *Methylpyridylumhydroxyd* aus. (Biochem. Ztschr. 116. 55—58. 2/5. [24/1.] Kioto, Japan, Kais. Univ.)

OHLE.

G. B. Fleming, *Eine Untersuchung über den Stoffwechsel bei der Säuglingsatrophie unter besonderer Berücksichtigung des respiratorischen Stoffwechsels*. Die Versuchsergebnisse des Vfs. lassen nicht darauf schließen, daß die Gewebe atrophischer Kinder unfähig wären, Fett oder Kohlenhydrate zu verwerten. Ihr Nichtgedeihen beruht vielmehr auf gastrointestinalen Störungen, die eine ungenügende Resorption (speziell der Kohlenhydrate) zur Folge haben. (Quart. Journ. of Med. 14. 171—86. Glasgow, Royal Hosp. f. sick children; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 296. Ref. ARON.)

SPIEGEL.

J. Snapper, *Bildung und Ausscheidung von Hippursäure beim Menschen*. Beim gesunden Menschen stieg nach Einnahme von 5 g Natriumbenzoat der Hippursäuregehalt des Urins bereits in 3 Stdn. beträchtlich, nach 6 Stdn. waren 75%, nach 12 Stdn. alle Benzoesäure als Hippursäure abgeschieden. Gesunde Nieren können Urin mit >2% Hippursäure abscheiden. Der Stickstoff der Hippursäure kann einen beträchtlichen Teil des gesamten Urin-N bilden. Auch bei Patienten mit croupöser Lungenentzündung und Salzretention, mit völligem Verschuß des Ductus choledochus und mit vollständiger Gallenfistel wurden 5 g Natriumbenzoat in 12 Stdn. fast quantitativ ausgeschieden. (Nederl. Tijdschr. Geneesk. 65. 3044—50. 4/6. [Febr.] Amsterdam.)

GROSZFELD.

Masaji Tomita, *Über die Bildung von d-Milchsäure im tierischen Organismus*. Ein eindeutiger Beweis für die Umwandlung von Traubenzucker in Milchsäure ist bisher noch nicht erbracht worden. Vf. ergänzt das Beweismaterial durch Verss. an befruchteten Hühnereiern. Die Milchsäure wurde in *Lithiumlactat* übergeführt u. polarimetrisch bestimmt. Die Konz. *c* der betreffenden Lithiumlactatlg. läßt sich

aus ihrem Drehungswinkel *a* nach der Formel $c = \frac{0,2864 - \sqrt{0,082025 + 0,0162a}}{0,0081}$

berechnen. Der Gehalt des unbebrüteten Hühnereis an d-Milchsäure ist sehr gering u. beträgt im Eiweiß 0,0058% u. im Dotter 0,0111%, im unbefruchteten Ei ist er geringer als im befruchteten. Bei der Bebrütung nimmt er sowohl im Eiweiß, als auch im Eidotter, in letzterem in bedeutend höherem Maße, bis zum fünften Tage zu, worauf dann ein allmähliches Absinken erfolgt. Nach 14 Tagen ist er fast bis auf 0% gefallen. (Biochem. Ztschr. 116. 1—11. 2/5. [24/1.] Kioto, Japan, Kais. Univ.)

OHLE.

Masaji Tomita, *Über das Verhalten des im Eierklar, sowie im Dotter vorhandenen Reststickstoffs bei Bebrütung von Hühnereiern*. Der Rest-N ist sowohl im Eierklar, wie im Dotter von frischen Eiern sehr gering, nimmt aber während

der Bebrütung beträchtlich zu. Daraus ergibt sich, daß die Rest-N-Menge, bezw. die Aminosäuremenge des frischen Hühnerreis als Quelle der Milchsäure nicht in Frage kommen kann, zumal die Reststickstoffmenge auch bei langer Bebrütungszeit ständig zunimmt, während die Milchsäure bereits nahezu verschwunden ist. Möglicherweise findet sogar der umgekehrte Übergang statt. (Biochem. Ztschr. 116. 12—14. 2/5. [24/1.] Kioto, Japan, Kais. Univ.)

OHLE.

Masaji Tomita, *Über den Einfluß der Zugabe von Traubenzucker und Alanin zum Weißer auf die Bildung der d-Milchsäure bei der Bebrütung.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 116. 1 u. ff.; vorst. Ref.) Ein Zusatz von Traubenzucker zum Weißer bewirkte ein Ansteigen des Milchsäuregehaltes nur im Eierklar, nicht dagegen im Dotter, dessen Milchsäuregehalt stets gleich blieb. Ein Zusatz von Alanin änderte den Milchsäuregehalt weder im Eierklar, noch im Dotter. (Biochem. Ztschr. 116. 15—21. 2/5. [24/1.] Kioto, Japan. Kais. Univ.)

OHLE.

Masaji Tomita, *Über das Verhalten des bei der Bebrütung von Hühneriern dem Eiweiß zugesetzten Traubenzuckers.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 116. 15; vorst. Ref.) Die Ergebnisse der vorstehenden Arbeit lassen nicht erkennen, ob der Traubenzucker als Milchsäurequelle dient oder nur als Reizstoff wirkt. Neue Vers., in denen auch der Verbleib des Traubenzuckers bei der Bebrütung quantitativ verfolgt wurde, zeigten, daß die Glucosemenge im Eierklar während der Bebrütung abnimmt, was für die erste der beiden Auffassungen spricht. Im Dotter blieb die Traubenzuckerkonz. konstant. Die Glucose wurde titrimetrisch nach BERTRAND bestimmt. Die gefundenen Werte stimmten mit den von GOZO SATO [Acta scholae medicinalis universitatis imperialis in Kioto. 1] ermittelten überein (Biochem. Ztschr. 116. 22—27. 2/5. [24/1.] Kioto, Japan Kais. Univ.)

OHLE.

Masaji Tomita, *Über die Bildung der Fleischmilchsäure im tierischen Organismus. Über die Bildung von d-Milchsäure bei der Autolyse des Hühnerieies.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 116. 1 u. ff.; vorst. Ref.) Eiweiß und Eidotter verhalten sich bzgl. der Milchsäureb. bei der Autolyse verschieden. Der Milchsäuregehalt des Eierklars blieb auch bei Zusatz von Glucose konstant; im Dotter dagegen erfuhr er eine sehr bedeutende Erhöhung. Diese Ergebnisse machen es sehr wahrscheinlich, daß sich im Dotter ein Enzym befindet, das die Umwandlung von Traubenzucker in d-Milchsäure bewirkt. Ob dieses Enzym die Dotterhaut zu durchdringen vermag, oder ob umgekehrt eine Wanderung des Traubenzuckers vom Eiweiß in den Dotter, woselbst sich dann die Umwandlung in Milchsäure vollzieht, und eine Rückwanderung der letzteren stattfindet, bleibt noch unentschieden. (Biochem. Ztschr. 116. 28—39. 2/5. [24/1.] Kioto, Japan. Kais. Univ.)

OHLE.

A. Mathien de Fossey und P. Garsaux, *Untersuchung über den arteriellen Druck bei vermindertem Luftdruck.* N. Individuen werden bis zu 450 mm Hg reduziertem Druck ausgesetzt, was einer Höhe von 4000 m entspricht, Temp. = 15°. Während der Druckverminderung steigt der arterielle Blutdruck und fällt, wenn der Luftdruck n. wird. Bevor der Luftdruck n. wird, tritt noch eine bald vorübergehende Steigerung auf. Blutdruck und Luftdruck gehen nicht parallel; wenn der verminderte Luftdruck längere Zeit besteht, kehrt der Blutdruck allmählich zur Norm zurück. (C. r. soc. de biologie 84. 517—18. 19/3.*)

SCHMIDT.

S. Russ, Helen Chambers und Gládwys M. Scott, *Über die örtliche und Allgemeinerwirkung von Radium und X-Strahlen auf das Wachstum von Tumoren.* (Vgl. Journ. of Pathol. and Bacteriol. 23. 477; C. 1921. III. 141.) An Ratten zeigten implantierte Rattensarkome schnelleres Wachstum, wenn die Zellen vor der Einimpfung eine geringe Menge β -Strahlen empfangen hatten. N. Tiere vermehren unter geringen Dosen von X-Strahlen ihr Körpergewicht schneller als sonst und zeigen gegenüber Impfung mit Tumoren gesteigerte Widerstandsfähigkeit. Geimpfte Tiere zeigen, wenn der Tumor für sich den Strahlen ausgesetzt wird, bei kleiner

Menge derselben eher schnelleres als langsames Wachstum des Tumors, bei Bestrahlung des Körpers unter Schutz des Tumors langsames. Da starke Strahlungen den Tumor sowohl wie die Widerstandsfähigkeit des Körpers schädigen, könnte an Behandlung gedacht werden, bei der intensive Bestrahlungen des Tumors durch schwache Gesamtbestrahlungen ergänzt werden. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 92. 125—34. 2/5. 1921. [31/12. 1920.] MIDDLESEX Hospital.) SPIEGEL.

L. Fraenkel und Fr. Chr. Geller, *Hypophysenbestrahlung und Eierstocktätigkeit*. Durch einen Vers. (GELLER) wird gezeigt, daß die histologischen Veränderungen der intensiv bestrahlten n. Kaninchenhypophyse ziemlich geringfügig sind, daß aber das hypophysär bestrahlte Tier ein Zurückbleiben im Wachstum und in der Gewichtszunahme und eine erhebliche Genitalunterw. aufweist. Es ist demnach möglich, die Hypophyse durch Strahlen derart zu beeinflussen, daß die Keimdrüsenfunktion eine tiefgreifende Veränderung erfährt. Auf dieser Grundlage läßt sich eine hypophysäre Röntgentherapie auf gynäkologischem Gebiet aufbauen (FRAENKEL), und zwar kommt als Indikation besonders das Zurückbleiben in der Entw. der inneren Geschlechtsorgane, der Genitalinfantilismus, in Betracht. (Berl. klin. Wchschr. 58. 565—70. 30/5.) BORINSKI.

Karl Stejskal, *Über intravenöse Therapie und die Wirkung intravenös verabreichter hypertotonischer Lösungen*. Das Prinzip des vom Vf. (Wien. klin. Wchschr. 34. 146; C. 1921. III. 123) angegebenen Verf. besteht darin, daß durch die Einführung hypertotonischer Lsgg. ins Blut der Gleichgewichtszustand zwischen Blut u. Gewebe beeinflußt wird. Die Einführung der hypertotonischen Zuckerslg. ins Blut hat in erster Linie eine Hydrämie durch Abfluß von Gewebssfl. ins Blut und dann in zweiter Phase eine diffuse Verschiebung des hypertonisierenden Agens ins Gewebe zur Folge. Bei diesem Vorgange scheint es zu einem erhöhten Eindringen der beigefügten Medikamente in die Gewebssfl. und damit zu stärkerer Wrkg. derselben zu kommen. (Wien. klin. Wchschr. 34. 200—1. 28/4. Wien, Spital der Barmherzigen Brüder.) BORINSKI.

Paul Nöther, *Neuere Untersuchungen über Normosal*. Löst man Normosalpulver in W. von verschiedener Temp., so bleiben die bei 70° hergestellten Lsgg. klar, bei 75° tritt eine merkliche Opaleszenz auf, bei 82° wird diese deutlich, und bei 95° erscheint ein feiner Nd. Normosal ist also weit toleranter gegen hohe Temp. als die RINGERSche Lsg. Die Trübungen und auch der Nd. lösen sich bei längerem Stehen in der Kälte wieder auf. Bei der Prüfung am Frosherzen hat sich gezeigt, daß Normosallsgg., die in der üblichen Weise der Hitzesterilisierung behandelt wurden, beim Maximum der Opaleszenz und selbst beim Auftreten eines unl. Bodenkörpers noch völlig normalwertig im physiologischen Sinne sind. (Münch. med. Wchschr. 68. 545—46. 6/5. Freiburg i. Br., Pharmakol. Inst. der Univ.) BORINSKI.

Meyer-Bisch, *Über die Behandlung chronisch deformierender Gelenkerkrankungen mit Schwefel*. In Anlehnung an das Verf. von DELAHAYE und PIOT behandelte Vf. 14 Fälle ätiologisch und klinisch verschiedenartiger chronischer Gelenk- und Wirbelsäulenerkrankungen durch intraglutäale Einspritzung von 2—10 ccm einer 1%ig. Mischung von S in Olivenöl. 12—24 Stdn. nach der Injektion treten Allgemeinerscheinungen auf in Form von Fieber, Kopfschmerzen, Übelkeit. Die Haut nimmt hierbei eine deutlich gelbliche Verfärbung an, im Urin findet sich regelmäßig eine erhebliche Ausscheidung von Urobilin. Gleichzeitig wird durch die Nieren ein reduzierender, linksdrehender Körper ausgeschieden, der die Eigenschaften der gepaarten Glykuronsäuren zeigt. Der therapeutische Erfolg war fast in allen Fällen sehr günstig. (Münch. med. Wchschr. 68. 516—18. 29/4. Göttingen, medicin. Univ.-Klin.) BORINSKI.

Torald Sollmann, O. H. Schettler und N. C. Wetzel, *Untersuchungen von*
III. 3. 25

chronischen Vergiftungen bei Albinoratten. IV. Fluorid, Chlorid und Calcium (einschließlich Fluornatrium, Chlornatrium, „Phosphate rock“, Calciumphosphat [gefällt] und Calciumcarbonat [gefällt]). (III. vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 16. 163; C. 1921. I. 819.) 15–150 mg NaF pro kg mit der Nahrung an weiße Ratten verabreicht, erzeugt fortschreitende Schädigung des Wachstums und der Nahrungsaufnahme. Auch nach Aufhören der Zufuhr des Giftes dauert die Gesundheitsschädigung an. Die Tiere nehmen ebensowenig unvergiftete Nahrung auf, die Ursache ist also nicht der Widerwille gegen schlechten Geschmack. NaCl ist nicht schädlich. NaF in Form von „Phosphate rock“ wirkt genau so wie NaF allein. 8 mg NaF pro kg, neun Wochen täglich gegeben, sind unschädlich. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 17. 197–225. April 1921. [16/12. 1920.] Cleveland, Western Reserve Univ.)

MÜLLER.

F. Arloing und P. Vanthey, *„Antianaphylaktische Wirkung der Mineralwässer (Vichy).“* Injiziert man Kaninchen, die mit Pferdeblut sensibilisiert sind, 5%ig. NaHCO₃-Lsg. oder Original-Vichy-Mineralbrunnen, so bleibt der anaphylaktische Shock aus, wenn die Dosen mindestens 3–4 ccm pro Tag betragen, und die subcutanen Injektionen wenigstens 10 Tage durchgeführt wurden. Durch diese Injektionen wird die Oberflächenspannung des Serums vergrößert. (C. r. soc. de biologie 84. 519–21. 19/3.* Faculté de Lyon.)

SCHMIDT.

Alexander Kostitch, *Über die Trennung der Geschlechtsdrüse von der interstitiellen Drüse, hervorgerufen durch experimentellen Alkoholismus. Sterilität ohne Impotenz.* Hält man weiße Ratten unter chronischem A.-Genuß, so zeigt sich, daß die Samenkanälchen atrophieren; man findet kein Epithel mehr, nur einige Sertolische Zellen. Dagegen hypertrophiert die sogenannte interstitielle Drüse. Die Tiere haben während des Lebens ihre Geschlechtsfunktionen wie n. ausgeführt. (C. r. soc. de biologie 84. 569–71. 19/3. [11/3.*] Straßburg, Inst. d'Histol. de la Faculté de médecine.)

SCHMIDT.

M. Tiffeneau und Et. Ardely, *Über den α-Bromcaproylharnstoff und die homologen α-bromacidylierten Harnstoffe mit gerader Kette.* Die von den Vf. dargestellten α-Bromureide mit gerader Kette zeigten bei physiologischer Prüfung lediglich harntreibende, keinerlei hypnotische Wrkg.; die Wrkg. des Bromurals u. Adalins ist demnach der verzweigten Seitenkette u. nur in geringem Maße dem Einfluß des Halogens zuzuschreiben. Bei Verabreichung von α-Bromcaproylharnstoff an Hunde stieg der Br-Gehalt des Blutes während der ersten 3 Stdn. an; durch den Harn wurden in 7 Tagen nur 1/6–1/4 der Gesamtmenge abgeschieden.

Experimentelles: α-Bromcaproylharnstoff, CH₃·(CH₂)₃·CHBr·CO·NH·CONH₂, aus Bromcaproylchlorid u. Harnstoff, feine Nadeln, F. 134°, ll., in Chlf., Ä., Aceton, Bzn., h. 90%ig. A.; zl. in k. A.; 100 g W. von 15° lösen 0,033 g; wird beim Kochen mit W. vermutlich in α-Oxycaproylharnstoff verwandelt. — α-Bromönanthylharnstoff, CH₃·(CH₂)₄·CHBr·CO·NH·CO·NH₂, Krystalle aus A., F. 136°; 100 g W. lösen bei 20° 0,015 g. — α-Brompelargonylharnstoff, CH₃·(CH₂)₆·CHBr·CO·NH·CO·NH₂, seidenartige Nadeln aus A., F. 176°; 100 g W. lösen bei 20° 0,009 g. — α-Bromlaurylharnstoff, faserige Massen aus A., F. 186°, fast unl. in W. (Bull. Sciences Pharmacol. 28. 155–60. März. Paris)

MANZ.

Alfred Fuohs, *Experimentelle Encephalitis.* Bei intravenöser oder subcutaner Anwendung von 0,1 g salzsaurem Guanidin pro kg Tier treten bei Katzen nach mehrtägiger Latenzzeit Erscheinungen auf, die den bei der Encephalitis beobachteten völlig gleichen. Von HOFFA ist gezeigt worden, daß sich Methylguanidin im Fleisch von Tieren findet, welche an Streptokokkeninfektion zugrunde gegangen sind. Es besteht demnach die Möglichkeit, daß unter dem Einflusse von pathogenen Mikroorganismen im Körper Guanidin gebildet wird. Es ist ferner möglich, daß in dem Harnstoff-Kreatinstoffwechsel durch pathogene Mikroorganismen Ande-

rungen eintreten, welche die Guanidinentw. begünstigen. Vf. ist es gelungen, beim Hunde durch Anlegung der ECKSchen Fistel die Schutzkraft der Leber gegenüber giftigen Harnstoffvorstufen, zu denen das Guadinin zählt, auszuschalten, und durch Fleischfütterung schwere encephalitische Erscheinungen hervorzurufen. Diese Verss. machen es wahrscheinlich, daß die Encephalitis eine Guanidinvergiftung darstellt. (Wien. med. Wchschr. 71. 709—16. 16/4. Wien, Pharmakol. Inst.; Pathol. Inst.; Neurol. Inst.)

BOBINSKI.

M. Pomaret, *Experimentelle „crise nitritoide“ bei Hunden durch intravenöse Neo-salvarsaneinspritzung.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 84. 355; C. 1921. III. 141.) Die Arsenobenzole werden in vitro bei Ggw. von Eiweiß als Adsorptionskomplex von verschiedener Teilchengröße gefällt. Die Intensität der Fällung steigt proportional der Acidität. Der nach intravenöser Injektion auftretende Shock mit starkem Blutdruckabfall fehlt bei alkal. oder neutraler Rk. der Injektionslg., ist stark entwickelt bei Ggw. von 1—2% Citronensäure und 4—5% Traubenzucker. 50 cem einer 3%ig. Sodalsg. heben die Blutdrucksenkung sofort auf. — Vff. nehmen an, daß Shock beim Menschen eintritt, wenn die Alkaleszenz niedrig ist (hohe CO₂-Spannung). Nach vorheriger Alkalizufuhr dürfte die Gefahr geringer sein. (C. r. soc. de biologie 84. 781—83. 30/4. Paris, Lab. JEANSELME u. RICHEL.) MÜLLER.

Jay Frank Schamberg, K. Tokuda und John A. Kolmer, *Untersuchung über Arsphenamin-Serumfällungen und ihre Beziehung zu klinischen Symptomen.* Entgegen Angaben von BERMANN (Arch. int. Med. 22. 217) können die durch Salvarsanlgg. im Serum erzeugten Fällungen nicht aus Eiweiß, sondern aus Salvarsan bestehen. Das Mono-Na-Salz des Salvarsans fällt stärker, als Di-Na-Salz, und die durch saure Salvarsanlgg. hervorgerufenen Fällungen können durch NaOH wieder gel. werden. Die Salvarsanempfindlichkeit steht mit dem Auftreten von Fällungen im Serum der betreffenden Patienten durch Salvarsan in keiner Beziehung. (Arch. of Dermatol. and Syphilol. 3. 263—71. Philadelphia, Dermatol. Lab.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Phys. 7. 380. Ref. JOACHIMOGLU.) SPIEGEL.

A. E. Livingston, *Vergleich der Giftigkeit von Thymol und Carvacrol (Isothymol).* Bei Versagen des Thymolimportes wurde zum Ersatz als Wurmmittel Carvacrol aus Terpentin dargestellt. Carvacrol ist für Kaninchen und Paramäcien genau so giftig wie Thymol. Auf Regenwürmer wirken beide gleich stark. Der Geschmack stört. Patienten weisen es oft zurück. Inwieweit Carvacrol auf Eingeweidewürmer der Menschen wirkt, ist noch nicht untersucht. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 17. 261—75. Mai. [12/1.] Washington, United States Public Health Service)

MÜLLER.

S. J. Meltzer † und John Auer, *Über die Dauer der Gefäßverengung bei Epinephrin.* Das Studium vasokonstriktorisch wirkender Stoffe allein durch Blutdruckmessung ist viel weniger durchsichtig, als die Beobachtung der Ohrgefäße am intakten Tier. Subcutane Injektion von Epinephrin (= PARKE-DAVISSches Adrenalin) ins Kaninchenohr bewirkt Verengung aller Ohrgefäße, die 3—8 Stdn. anhält. Die Blutdrucksteigerung dagegen verschwindet nach etwa 7 Minuten. Je weiter entfernt von der Zentralarterie injiziert wird, um so länger ist die Latenzzeit, bis Verengung am Ohr einsetzt. Nach Injektion in der Nähe beginnt in Arterien und Venen totale Ablassung sofort. Bei Nachlassen der Konstriktion neigen die Gefäße zu Erschlaffung. Oft tritt gleichzeitig mit der lokal hervorgerufenen Ohrgefäßverengung eine kurzdauernde Gefäßweiterung am anderen Ohr ein. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 17. 177—96. April 1921. [3/12. 1920.] New York, ROCKEFELLER Inst.)

MÜLLER.

H. Elias und U. Sammartino, *Über die Rolle der Säure im Kohlenhydratstoffwechsel.* IV. Mitt. *Die Beziehungen von Säure und Alkali zur Adrenalinghykosurie.* (III. vgl. ELIAS und SCHUBERT, Biochem. Ztschr. 90. 229; C. 1919. I. 53.) Die

Säureglykosurie geht beim Kaninchen im Gegensatz zur Figure- oder Adrenalin-glykosurie ohne Leberanschoppung einher. Subeutane Injektion von Adrenalin führt beim Kaninchen zu mächtiger Acidose, wobei bisher *Milchsäure* als vermehrt nachgewiesen wurde (in der Leber im Mittel auf das ca. 3fache). Diese Erscheinungen beginnen noch in der 1. Stde. und dauern mindestens über 3 $\frac{1}{4}$ Stdn. an. An der durchapülten Kaltblüterleber wird durch Alkali die zuckerausschwemmende Wrkg. des Adrenalins gehemmt; die dadurch unwirksam gemachte Adrenalinlg. erweist sich an derselben Leber als wirksam, sobald das zugeführte Alkali neutralisiert wird. Danach dürfte die beim Warmblüter nach Adrenalininjektion entstehende Säure ein wichtiger unterstützender Faktor bei Entstehung der Adrenalin-glykosurie sein. — In einem Nachtrag wird darauf hingewiesen, daß nach den inzwischen bekannt gewordenen neueren amerikanischen und englischen Arbeiten über Acidose noch durch neue Vers. festgestellt werden muß, in welche Zustandsgruppe die Adrenalinacidose einzureihen ist. (Biochem. Ztschr. 117. 10—40. 17/5. [6/2.] Wien, I. med. Univ.-Klin.) SPIEGEL.

Harry M. Wegeforth und Paul Wegeforth, *Beobachtungen über die Wirkung von Ipecacuanha bei der Behandlung infektiöser Entero-Hepatitis („Blackhead“) von Truthähnen.* Gegen die seit 1892 in Rhode Island epidemisch gewordene Krankheit, die sie auf Grund umfangreichen Beobachtungsmaterials eingehend beschreiben, fanden Vf. im Fluidextrakt von Ipecacuanha (10 Tropfen pro Tag) oder in gepulverter Droge ein vorzügliches Heil- und Vorbeugungsmittel. Auch künstlich infizierte Tiere konnten so gerettet oder geschützt werden. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 17. 249—59. April. [5/3.] St. Diego [Californien].) MÜLLER.

Edgar Senffer, *Akute Apomorphinvergiftung bei subcutaner Applikation von 0,003 g.* Mitteilung der Krankengeschichte. (Münch. med. Wchschr. 68. 584—85. 13/5. Rostock, Medizin. Univ.-Klinik.) BORINSKI.

Ph. Klee, *Die Atropinwirkung bei Störungen der Magenmotilität.* Die Peristaltik wird (am Katzenmagen) durch Atropin unter allen Umständen gehemmt, unabhängig von den Stärkeverhältnissen im vegetativen System des Vagus und Sympathicus und auch nach Ausschaltung beider. Ferner wird bei erhaltenem Splanchnicus der Schließungsstonus des Sphincter pylori gesteigert. Schließlich wirkt Atropin (bei ausreichendem Sympathicustonus) auf die Wandspannung und die spastischen Erscheinungen der Magenmuskulatur. (Verhandl. d. 32. Dtsch. Kongr. f. inn. Med. 155—57. 1921. [April 1920.*]; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 303. Ref. v. SKRAMLIK.) SPIEGEL.

Kurt Behne, *Experimentelle Untersuchungen über das Wesen der Caseosanwirkung.* Caseosan darf nicht wablos in jeder Menge und Häufigkeit intravenös injiziert werden. Es ist kein indifferentes Mittel. N. Menschen enthalten in ihrem Serum Reaktionskörper gegenüber dem Caseosan in auffällig wechselnder Stärke. Die bei intravenöser Erstinjektion von Caseosan auftretenden Reaktionserscheinungen sind aller Wahrscheinlichkeit nach auf das Zusammentreffen des Caseins mit diesen normalerweise im Organismus vorhandenen Reaktionskörpern zurückzuführen. Nach klinischen Erfahrungen zeigen ganz gesunde, mit Casein nicht vorbehandelte Menschen im Gegensatz zu fieberhaft und sonstig Erkrankten fast niemals bei der intravenösen Erstinjektion von Casein irgendwelche nennenswerte Allgemeinerscheinungen trotz Vorhandenseins von Caseinkomplementbindungskörpern in ihrem Serum. Im allgemeinen treten bei derartigen Menschen auch bei der Reinjektion keinerlei Reaktionserscheinungen auf. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 583—85. 26/5. Freiburg i. Br., Univ.-Frauenklinik.) BORINSKI.

Paul Lindig, *Die Dosierung des Caseosans nach biologischen Gesichtspunkten.* Zur Vermeidung von Schädigungen empfiehlt Vf., bei der Caseintherapie mit niedrigen Anfangsdosen (bei gynäkologischen Affektionen mit $\frac{1}{4}$ ccm Caseosan intra-

venös, bei Erkrankungen aus anderen Gebieten unter Umständen mit noch geringeren Mengen) zu beginnen, und die Steigerung der Menge von dem Ausfall der letzten Rk. abhängig zu machen. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 585—86. 26/5. Freiburg i. Br., Univ.-Frauenklinik.)

BORINSKI.

F. Heinrichsen, *Einspritzungen von Campheröl unter die Haut*. Nach Einspritzungen von mit Vaselineöl hergestelltem Campheröl traten in vielen Fällen langdauernde, geschwulstartige Infiltrate unter der Haut auf. (Münch. med. Wchschr. 68. 585. 13/5. Kandau, Lettland.)

BORINSKI.

H. Aron, *Die Einführung vegetabilischer Extraktstoffpräparate in die Ernährungstherapie*. Die eigentümlichen Funktionen, welche die akzessorischen Nährstoffe bei der Regulation des Stoffwechsels zu erfüllen haben, eröffnen ihrer therapeutischen Verwertbarkeit die mannigfachsten Möglichkeiten. Da eine Reindarstellung und chemische Charakterisierung der wirksamen Substanzen aus den heilsam wirkenden Nahrungsmitteln noch nicht geglückt ist, hat man sich vorerst darauf beschränkt, ebenso wie bei den Hormonen, vielen Arzneimitteln (z. B. Digitaliskörpern) und den Fermenten, die wirksamen Faktoren in Extrakten anzureichern und zu konzentrieren. Antineuritisch wirksam sind die Hefeextrakte *Marmite* (englisches Prod.) und *Orypan* aus Reiskleie; antiskorbutisch wirksame alkoh. Extrakte sind aus Rüben dargestellt worden. Autolytisch gewonnener Mohrrübenextrakt „*Rubio*“ hat eine nachgewiesene ansatzfördernde Wrkg. bei gewissen Ernährungsstörungen und eine hämoglobinbildende bei alimentären Anämien der Kinder. Nur solchen Präparaten kommt therapeutische Bedeutung zu, deren Reichtum an akzessorischen Nährstoffaktoren nachgewiesen ist. Je nach der Art des Ausgangsmaterials und der Darst. entfalten die vegetabilischen Extrakte verschiedenartige Wrkgg. (Therap. Halbmonatsh. 35. 233—36. 15/4. Breslau.) ARON.

C. A. Mills, *Über die chemische Natur der Gewebskoaguline*. Die in den Geweben enthaltene koagulierende Substanz besteht aus 55,4% Proteinen und 41,6% P-haltigen Lipoiden. P ist auffallend fest gebunden. Wird die Substanz in ihre beiden Bestandteile hydrolysiert, so sind dieselben einzeln nur sehr schwach wirksam. Fügt man aber zu der unveränderten Substanz P-Lipoide aus der Lunge, so verstärkt sich ihre Wrkg. um das 4-fache. Ihr isoelektrischer Punkt liegt zwischen $P_H 10^{-5}$ und 10^{-6} . (Journ. Biol. Chem. 46. 135—65. März 1921. [18/8. 1920.] Cincinnati, Univ.)

SCHMIDT.

C. A. Mills, *Die Einwirkung von Gewebsextrakten auf die Gerinnung des Blutes*. Gewebsextrakte beschleunigen sehr stark die Gerinnung des Blutes, sogar noch in einer Verdünnung von 1 Teil Extrakt auf 100000000 Teile Plasma. Diese Substanz reagiert mit dem Fibrinogen des Blutes nur bei Ggw. von Ca-Salzen. Wird sie schnell in genügender Menge intravenös injiziert, so erzeugt sie infolge intravaskulärer Gerinnung den Tod. Injiziert man sie langsam und in kleinen Mengen intravenös, so macht sie das Blut ganz oder teilweise unkoagulierbar, indem sie das Fibrinogen aus dem Kreislauf entfernt. Diese Gewebssubstanz wird dann durch den Urin unverändert ausgeschieden. Die Annahme von LOEB, daß die Substanz nur arteigen wirkt, trifft nicht zu, da der Lungenextrakt von Säugetieren auch Froschblut zur Gerinnung bringt. (Journ. Biol. Chem. 46. 167—92. März 1921. [18/8. 1920.] Cincinnati, Univ.)

SCHMIDT.

Gustav Fantl, *Behandlung von Bubonen mit Milchinjektionen*. Bericht über gute Erfahrungen. (100 Fälle.) (Wien. med. Wchschr. 71. 761—64. 23/4.) BORINSKI.

A. Weil, *Die Wirkung der Ovarialoptone auf die Milchsekretion*. Bericht über einen Fall, in dem durch Injektion der nach dem ABDERHALDENschen Verf. hergestellten Ovarialoptone (MEECK) mangelhafte Milchsekretion gebessert wurde. (Münch. med. Wchschr. 68. 520—21. 29/4. Berlin.)

BORINSKI.

W. Pirig, *Zur Frage der darmperistaltischen Wirkung der Hypophysenpräpa-*

rate. In einem Fall von sehr hartnäckiger Obstipation wurde durch subcutane Injektion eines 20%ig. Extraktes der ganzen Hypophyse Regelung der Darmtätigkeit erzielt. Von Nebenwrkgg. wurde nur eine Senkung des Blutdruckes beobachtet. (Münch. med. Wchschr. 68. 553 6/5. Bonn, HERTZsche Privatanstalt.) BORINSKI.

Ch. Bäumler, *Über Behandlung von infantilem Myxödem infolge angeborenen Schilddrüsenmangels mit Jodothyrim und Hammelschilddrüse.* Auf Grund eines 20 Jahre lang beobachteten Myxödempalles kommt Vf. zu dem Urteil, daß der einzig brauchbare Ersatz für den Ausfall der Schilddrüsentätigkeit in bezug auf den Allgemeinzustand und die Entw. die fabrikmäßig hergestellten Thyreoidinpräparate sind, die sich genau dosieren lassen. Bei Verfütterung von Schilddrüsen ist dies nicht möglich. (Münch. med. Wchschr. 68. 599—600. 20/5. Freiburg i. Br.) BORINSKI.

Wm. de B. Mac Nider, *Vorläufige Mitteilung über die Beziehung zwischen der Menge färbbaren lipoiden Materials in dem Nierenepithel und der Empfindlichkeit der Niere gegen die Giftwirkung allgemeiner Anaesthetica.* Bei älteren Hunden (u., genau gleiche Kost) findet man mehr färbbare Lipide in den Nieren als bei jungen Tieren. Bei diesen liegen sie nur in den HENLÉschen Schleifen, bei ganz alten auch in den Tubulis contortis. CHCl_3 und Ä. sind für ältere Tiere giftiger als für jüngere u. erzeugen stärkere Degeneration in den Nieren, einhergehend mit funktioneller Minderwertigkeit. CHCl_3 ist für die Niere ceteris paribus schädlicher als Ä. — Ohne Narkose getötete, anscheinend n. Tiere hatten oft Glomerulonephritis mit gleichen Epithelschäden. Solche Tiere erliegen dem Anaestheticum leichter und zeigen dadurch schwerere Nierenschädigungen als wirklich n. Tiere. — Die Allgemeinvergiftung durch CHCl_3 oder Ä. zeigt sich in Störung des Basen-Säuregleichgewichts des Blutes, in Abnahme der Alkalien. Die Störungen sind bei CHCl_3 stärker als bei Ä. und größer bei älteren als bei jungen Tieren. — Die Verss. zeigten Proportionalität zwischen der Menge färbbarer Lipide in den Nieren und der allgemeinen Empfindlichkeit gegen Ä. und CHCl_3 . (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 17. 289—323. Mai. [28/1.] Nordcarolina, Univ.) MÜLLER.

W. Storm van Leeuwen, *Untersuchungen über den Einfluß von Sedativis auf Tiere. I. Eine Methode zur Messung des Einflusses von erregenden Arzneien und von Sedativis auf die Lebhaftigkeit von Tieren (Activitymeter).* Das Fußbrett des Käfigs hängt an Federn, die Bewegungen des Tieres übertragen sich auf einen Pneumographen und von da auf einen MAREYSchen Tambour. Am besten findet man die Wrkg. von Beruhigungsmitteln, wenn man sie mit Erregungsmitteln, wie Kaffein, gibt. Man sieht die Abnahme der willkürlichen Bewegungen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 17. 169—75. April 1921. [2/12. 1920.] Leiden, Pharmakol.-therap. Inst.) MÜLLER.

Agda Hofvendahl, *Die Bekämpfung der Cocainvergiftung im Tierversuch.* Es ergab sich, daß die Wrkg. einer sicher tödlichen Dosis Cocain durch geeignete krampfausschaltende Mittel aufgehoben werden kann. Von den Schlafmitteln hat sich Veronalnatrium dem Chloralhydrat und dem Scopolamin (Bromhydrat) durch die größere therapeutische Wirkungsbreite weit überlegen gezeigt. Morphin ist ungeeignet. Die Mittel wirken um so sicherer, je früher sie gegeben, und je schneller sie resorbiert werden, sind daher bei schon vorhandenem Krampfstadium intravenös zu verabreichen. (Biochem. Ztschr. 117. 55—66. 15/7. [12/2.] Berlin, Pharmakol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Auguste Lumière und Félix Perrin, *Über eine neue Klasse von Schlafmitteln: die Dialkylhomophthalimide.* Ausgehend von Naphthalin, wurden über Phthalonsäure-Homophthalsäure-Homophthalimid durch Behandlung mit Jodalkylen folgende

Körper dargestellt: Diäthylhomophthalimid $\text{C}_8\text{H}_8 \left\langle \begin{array}{l} \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{array} \right.$, farblose Blättchen.

F. 144°, *Äthylpropylthomophthalimid*, weiße Lamellen, F. 117°, wl. in W., *Dipropylthomophthalimid*, F. 128°, swl. in k. W., *Diallylthomophthalimid*, F. 140–141°, swl. in W., selbst in sd. W. Sämtlich l. in KOH u. NaOH, werden aus der Lsg. durch NH₄Cl ausgefällt. Mit steigendem Mol.-Gew. nehmen die hypnotischen Eigenschaften der Körper ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 637–39. [4/10. 1920.*]) BISTER.

Karl Cori, *Über die Wirkung intravenös verabreichter Traubenzucker- und Gummi arabicum-Lösung auf die Diurese*. Intravenöse Injektion hypertonischer Traubenzuckerlsg. wirkt beim Hunde stark diuretisch. Es kommt zu einer starken Cl-Ausschwemmung, die entsprechend viel W. mit sich führt. Werden nach chlorarmer Diät weniger Chloride ausgeschieden, so ist auch der Diureseeffekt ein geringerer. Noch nach 24 Stdn. ist dieser verstärkte Strom der Chloride aus den Geweben in das Blut nachweisbar. Die Resorption und Exkretion von stomachal eingeführten Salzen (Nitraten) ist unter Traubenzuckerwrkg. gegenüber der Norm beschleunigt. Beim Menschen wirkt die Glucoselsg. nicht diuretisch, da das Cl viel fester in den Geweben haftet. Intravenöse Zufuhr von 7%ig. Gummi arabicum-Lsg. setzt beim Diabetiker die Zuckerausscheidung herab. Zugleich ist auch die Harnmenge stark verringert. Dieselbe Gummilsg. bewirkt beim Hund eine quantitativ geringere Jodausscheidung gegenüber dem Kontrollvers. Im Diuresevers. beim Hund erweist sich die Gummilsg. als schwach diuretisch, ohne daß es aber zu einer Cl-Ausschwemmung kommt. Es handelt sich daher um das Gegenteil wie bei der Traubenzuckerdiurese, nämlich um eine Wasserdiurese. (Wien. klin. Wchschr. 34. 169–71. 14/4. Wien, I. Med. Univ.-Klin.) BORINSKI.

Hans Eppinger, *Über die sogenannte Myodegeneratio cordis*. Bei der genannten Krankheit hat sich *Novasurol* als stark diuretisch wirkendes und durch Beseitigung der Ödeme die Beschwerden linderndes oder fast heilendes Mittel bewährt. (Therapie d. Gegenwart 1921. 2 Seiten. März. [7/2.*] Wien, I. med. Klin. der Univ. Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

Heinrich Löwenthal, *Antagran bei Gicht und Rheumatismus*. Empfehlung des Mittels (Herst.: Chemisches Laboratorium Antagran-LIMMER, Berlin-Mitte). Das Antagran besteht aus zwei Lsgg.: Lsg. Nr. 1 ist zusammengesetzt aus Spiritus camphoratus und 0,02 Acid. salicyl. Nr. 2 ist ein Jodstickstoffpräparat von der Formel NH₄J. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 630. 2/6. Berlin.) BORINSKI.

Arthur D. Hirschfelder, **Merrill C. Hart** und **Franc J. Kucera**, *Weitere Studien über Saligenin: Seine Quecksilberderivate und verwandte Stoffe*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2678; C. 1921. I. 531.) 2% Saligenin ist ein vorzügliches Lokalanaestheticum bei Infiltration, 4% bei Blasenanästhesie von Frauen, 1% von Männern. Es ist mehr als 21-mal ungiftiger als Cocain. C₆H₅-NH-CH₂-CH₂OH ist weniger wirksam. Die Hg-Verbb. des Saligenins C₆H₅(OH)Hg²(Hg⁴OH)(CH₂OH) u. C₆H₅(OH)⁴(HgOH²)(CH₂OH)⁴NO₂ sind ebenso starke Antiseptica wie HgCl₂, aber viel schwächer lokalreizend. Eine 1%ig. Lsg. kann zum Spülen der Harnröhre benutzt werden. Innerlich wirken weder Saligenin, noch Piperonylalkohol, Mercursaligenin oder sein Acetat spirillocid, chemotherapeutisch. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 17. 325–26. Mai 1921. [28/12. 1920.*] Minneapolis, Univ. of Minnesota.) MÜLLER.

Bruno Leichtentritt, *Buttermilch und Proteuswachstum*. (Ein Beitrag zur desinfizierenden Wirkung der Buttermilch im Magendarmkanal des ernährungs-gestörten Säuglings.) Bei einer schweren Proteusinfektion hat Vf. durch Buttermilchmedikation rasche Besserung erzielt. Nach 24 Stdn. war bereits aus dem Mageninhalt bei Ausheberung 2 Stdn. nach der Nahrungsaufnahme der Proteus verschwunden. (Münch. med. Wchschr. 68. 549–50. 6/5. Breslau, Univ.-Kinderklinik.) BORINSKI.

Sonntag, *Erfahrungen mit Yatren in der kleinen Chirurgie*. Bericht über

günstige Erfahrungen mit Yatrengaze, -puder, -salbe und -paste. (Münch. med. Wchschr. 68. 573—75. 13/5. Leipzig.)

BORINSKI.

O. Schnaudigel, *Weitere Erfahrungen mit der Krysolganbehandlung tuberkulöser Augenerkrankungen*. Die Krysolgantuberkulinbehandlung stellt zurzeit das beste Heilverf. gegen tuberkulogene Ophthalmien dar. (Münch. med. Wchschr. 68. 575—76. 13/5. Frankfurt a. M., Univ.-Augenklinik.)

BORINSKI.

Joachim Finger, *Erfahrungen in der antiseptischen Behandlung infizierter Wunden*. Der Zweck der üblichen Infektionsbekämpfung ist die Herbeiführung einer Hyperämie. Die Antiseptica nehmen hierbei keine Sonderstellung ein. Theoretisch könnte man jeden Stoff in unterschwelliger Quantität anwenden, um eine geeignete Entzündung zu erzeugen. In der Praxis haben sich einzelne Stoffe infolge von günstigen Spezialeigenschaften besonders bewährt. Vf. berichtet über gute Erfahrungen mit *Yatren*. (Münch. med. Wchschr. 68. 631—32. 27/5. Berlin, Chirurg. Univ.-Klinik.)

BORINSKI.

Josef Schumacher, *Die antivenerischen Prophylaktica, ihr Wert, ihre Wirkung*. Kritische Besprechung der gebräuchlichsten antiluetischen Präparate: *Metschnikoff'sche Salbe, Neißer-Siebertsche Salbe, Hg-Oxycyanid, Chininsalbe*. Es kommen nur in Frage: die Prophylaxe mit einer 0,1%ig. Sublimatlg. und die Chininsalbe. An zweiter Stelle folgt die NEISZER-SIEBERTSche Salbe. Ferner werden die antigonorrhoeischen Prophylaktica kurz besprochen. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 626—28. 2/6. Berlin.)

BORINSKI.

Richard Stephan, *Über den Wirkungsmechanismus des Trypaflavins. Ein Beitrag zum Immunitätsproblem*. Vf. schließen aus ihren Unterss., daß erfolgreiche Trypaflavinwrkg. bei Infektionskrankheiten an das Auftreten einer absol. Monocytose gebunden ist. Während der n. „Bindegewebsapparat“ durch intravenöse Injektion des Mittels in starker Verdünnung nicht erkennbar beeinflußt wird, wird der durch Toxine geschädigte und dadurch in seiner Funktion geschwächte durch sie tonisiert und erhält einen starken Funktionsimpuls, der bis zur völligen Überwindung der Funktionshemmung führen kann. Sehr wahrscheinlich wird sich im klinischen Vers. dieser Effekt mit dem keimschädigenden kombinieren. Auch bei örtlicher Injektion stärkerer Lsgg. ließ sich die spezifische Einstellung des Farbstoffs auf die Zellen des Bindegewebsystems nachweisen. Die therapeutische Verwendung beider Anwendungsarten wird besprochen und auf die an anderer Stelle eingehend zu erörternde diagnostische und prognostische Bedeutung der bei der zweiten auftretenden Trypaflavinquaddel hingewiesen. (Med. Klinik 1921. Nr. 17. 12 Seiten. 27/6. 1921. [6/12. 1920.*] Frankfurt a. M., St. Marienkrankenhaus. Sep. v. Vf.)

SPIEGEL.

George W. Raiziss und M. Falkov, *Die Chemie des Neocarsphenamins und ihre Beziehung zur Giftwirkung*. (Vgl. SCHAMBERG, KOLMER u. RAIZISS, Americ. Journ. of the med. sciences 160. 188; C. 1921. I. 509) In eingehender Unters., bei der Methoden zur Best. der S-Verteilung im *Neosalvarsan* ausgearbeitet wurden, ergab sich, daß der für ein monosubstituiertes Sulfoxylat zu niedrige As-Gehalt des (amerikanischen) Präparats auf Ggw. As-freier Prodd. wie ungebundenen Na-Formaldehydsulfoxylat, Na_2SO_4 und NaCl beruht. Ein beim Trocknen eintretender Gewichtsverlust zeigt Gehalt an W. oder $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$. Das Verhältnis As : N kam in einigen Mustern dem theoretischen gleich, wich aber bei anderen stärker davon ab als in den untersuchten Salvarsanproben. Der O-Verbrauch, mit J-Lsg. gemessen, war größer als für die Arsenogruppe erforderlich, wohl infolge Einw. des ungebundenen Formaldehydsulfoxylats, während das an eine NH_2 -Gruppe gebundene offenbar nicht oxydiert wird. Die Menge des gebundenen Sulfoxylats war größer als der für Monosubstitution, kleiner als der für Disubstitution berechnete; es wird daher eine Mischung beider Verbb. angenommen, wodurch sich auch gewisse Un-

regelmäßigkeiten in der toxischen und therapeutischen Wrkg. erklären dürften. (Journ. Biol. Chem. 46. 209—21. März. [13/1.] Philadelphia, Dermatol. Res. Labb.) SPIEGEL.

Otto Sachs, *Zur Behandlung der Cystopyelitis*. II. *Zur Frage der therapeutischen Wirksamkeit der Formaldehydkomponente des Neosalvarsans bei Behandlung der Cystopyelitis*. Die Annahme von GROSS (Wien. klin. Wchschr. 30. 1381), daß die günstige Wrkg. des Neosalvarsans bei der Behandlung von Pyelitis u. Cystopyelitis allein auf der Formaldehydkomponente beruht, ist nicht zutreffend. Es ist anzunehmen, daß der Formaldehyd mit einer anderen Verb. im Neosalvarsan wirksam ist, vielleicht mit NaHSO_2 zusammen als CH_2OSONa . (Wien. klin. Wchschr. 34. 173—74. 14/4.) BORINSKI.

Treitl, *Über intravenöse kombinierte Neosalvarsan-Nevasurolinjektionen*. Die kombinierten Injektionen haben sich als äußerst wirksame und angenehme Behandlungsform der Lues erwiesen, deren Dauerwrkg. aber noch abgewartet werden muß. (Therapie d. Gegenwart 1921. 2 Seiten. Mai. Berlin, Dermatol. Inst. Dr. BAB und Dr. TREITL, Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

Kurt Biele, *Zur Dosierung des Salvarsans*. Eine Frau mit Bronchitis foetida erhielt 3 g Salvarsan u. zeigte darauf 3 Tage lang gastroenteritische Erscheinungen einer leichten As-Vergiftung. Die bestehende Bronchitis foetida wurde gebessert, die luetischen Erscheinungen verschwanden vollständig, die WASSERMANNsche Rk. wurde 6 Wochen nach der Injektion negativ. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 619—20. 2/6. Leipzig, Med. Univ.-Klinik.) BORINSKI.

Hans Horst Meyer, *Über Herz- und Gefäßmittel*. Übersichtsreferat. (Wien. med. Wchschr. 71. 749—57. 23/4.) BORINSKI.

H. Haass, *Über die Chinidintherapie der unregelmäßigen Herztätigkeit*. Bericht über meist günstige Erfahrungen. (Berl. klin. Wchschr. 58. 540. 23/3. Charlottenburg, Krankenhaus Westend.) BORINSKI.

M. S. Dooley, *Nachweis für die Gegenwart eines in Digitalis vorkommenden Stoffes, der nach intravenöser Injektion bei Katzen schnell ausgeschieden wird*. Digitalistinktur von verschiedenen Standorten wirkt in etwa 10-fach kleinerer Dosis bei Katzen tödlich, wenn sie schnell (intravenös), als wenn sie über mehrere Stdn. verteilt injiziert wird. Bei Digitoxin dagegen wird gerade umgekehrt mehr bei intravenöser schneller Injektion gebraucht. In der Tinktur muß ein digitalisartig wirkender Stoff vorkommen, der sehr schnell ausgeschieden wird und auf den Herzmuskel eine nur kurzdauernde Wrkg. entfaltet. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 17. 277—88. Mai. [13/1.] CORNELL Univ. Med. Coll.) MÜLLER.

Georg Katz, *Tenosin in der Frauenpraxis*. Tenosin, ein synthetisches, β -Imidazolyläthylamin und p-Oxyphenylamin enthaltendes Präparat der Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co., hat sich bei Nachgeburts- und anderen Blutungen als vollwertiger Mutterkornersatz erwiesen. (Therapie d. Gegenwart 1921. 2 Seiten. Mai. Berlin-Friedenau, Frauenklin. des Vfs. Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

Schirmer, *Ein Beitrag zur Therapie der Gallensteine mit Cholaktol*. Bericht über gute Erfolge in zwei Fällen. (Münch. med. Wchschr. 68. 555. Bad Salzschlirf.) BORINSKI.

Rubens, *Zur Behandlung der Polyneuritis*. Empfehlung von *Sayacon* (Hersteller: Taunusapotheke, Wiesbaden). Jede Ampulle enthält 0,43 Natr. salicyl., 0,05 Kaffein, W. zu 3 ccm. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 626. 2/6. Gelsenkirchen.) BO.

J. Herrmann, *Über das neue Schwefelpräparat Mitigal*. Mitigal ist ein von den Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co. herausgebrachtes Präparat mit 25% S in organischer Bindung, dickfl. Öl von goldgelber Farbe, ll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unl. in W., in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe l., das gegen Krätze, gelegentlich auch bei seborrhoischen Ekzemen und stark schuppenden

Hautentzündungen des behaarten Kopfes wirksam, dabei geruchlos und ohne Reizwrg. auf die Haut befunden wurde. (Med. Klinik 1921. Nr. 22. 2 Seiten. Bendorf a. Rhein, Frauenaustalt, Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

Hermann Peters, *Gifte und ihre Geschichte*. Populärwissenschaftlicher Vortrag über Wrkg. und Anwendung von Giften zu verschiedenen Zeiten. (Pharm. Ztg. 66. 407—9. 14/5. 433—35. 25/5. 457—59. 1/6.) MANZ.

Giuseppe Ranzoli, *Eine ungewöhnliche toxikologische Untersuchung*. Es handelt sich um die Vergiftung eines Hundes mit *Atropin*. Das Alkaloid wurde aus dem Magen und Darminhalt nach der Methode von STAS OTTO isoliert und durch die Rkk. von VITALI, LADENBURG und PFEIFFER identifiziert. In den anderen Organen konnte kein *Atropin* gefunden werden. (Boll. Chim. Farm. 60. 57—59. 15/2.) OHLE.

Wilhelm Joers, *Quecksilbervergiftung, von der Vagina ausgehend*. Durch Einführen einer Hg-haltigen Tablette (genaue Zus. unbekannt) in die Scheide wurde eine schwere Intoxikation mit tödlichem Ausgang verursacht. (Münch. med. Wchschr. 68. 554—55. 6/5. Nürnberg, Städt. Krankenhaus.) BORINSKI.

P. Bona, *Über Kampfgasvergiftungen*. II. *Über Zersetzung der Kampfstoffe durch Wasser*. (I. vgl. FLURY, Ztschr. f. d. ges. exp. Med. 13. 1; C. 1921. III. 244.) Bei Zers. der Kampfgase durch W. entstehen meist Säuren, so daß Grad und Gang der Zers. durch Best. der Acidität verfolgt werden können. *Phosgen* (mit Aceton verd.) wird sowohl in W., als in „künstlichem Blutserum“ (0,13 Mol NaHCO_3 + 0,01 Mol HCl im Liter), als in dialysiertem Katzenserum augenblicklich völlig verseift. Ebenso wie *Phosgen* verhalten sich: *Perchlorierter Ameisensäuremethylester*, *Dichlor- und Dibrommethyläther*. *Chlorpikrin* wird durch W. nicht meßbar zerlegt; *Dichloräthylsulfid* wird bei Raumtemp. ziemlich schnell, aber mit meßbarer Geschwindigkeit verseift. Die Rk. ist monomolekular, die Geschwindigkeitskonstante beträgt 0,04298. Von anderen Stoffen aus der Verwandtschaft des *Dichloräthylsulfids* wird *Tetrachlordiäthylsulfid* bedeutend langsamer, *Äthylen-bis-(ω -Chloräthylsulfid)*, ($\text{ClC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{Cl}$) sehr langsam zers.; die Verseifungsgeschwindigkeit von *Dichlormethylsulfid*, *Dibrommethylsulfid*, *Dibromäthylsulfid* und *Bromäthyläthylsulfid* ($\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$) ist groß, aber meßbar. Bei *Thiodiglykolacetat*, *Thiodiglykol* und *Diöxyäthylsulfon* konnte mit der Leitfähigkeitsmethode eine Zerlegung durch W. nicht nachgewiesen werden. *Diphenylarsinchlorid*, die einzige untersuchte As-Verb., wird durch W. augenblicklich vollständig zerlegt. *Benzyljodid* wird in W., wenn überhaupt, äußerst langsam gespalten; etwas schneller geht die Zers. von *Benzyl- und Xylylbromid* vor sich. *Jodaceton* und *Jodessigester* sind völlig beständig; das aus letzterem Stoff ins W. übergehende elementare J. entstammt einer Verunreinigung des technischen Produkts. (Ztschr. f. d. ges. exp. Med. 13. 16—30; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 382. Ref. WIELAND.) SP.

Otto Heitzmann, *Über Kampfgasvergiftungen*. IV. *Ergänzende Befunde zur pathologischen Anatomie der Phosgenvergiftung*. (III. vgl. LAQUEUR und MAGNUS, Ztschr. f. d. ges. exp. Med. 13. 31; C. 1921. III. 132) Schilderung der makro- und mikroskopischen Lungenbefunde. (Ztschr. f. d. ges. exp. Med. 13. 180—99; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 382. Ref. BUSCH.) SPIEGEL.

M. Gildemeister und W. Heubner, *Über Kampfgasvergiftungen*. VI. *Die Chlorpikrinvergiftung*. (V. vgl. LAQUEUR u. MAGNUS, Ztschr. f. d. ges. exp. Med. 13. 200; C. 1921. III. 133.) *Chlorpikrin* ist wenig capillaraktiv, aber chemisch reaktionsfähig im Sinne eines Oxydationsmittels. Konz. von 1:10000—100000 erzeugen am isolierten Kaninchenohr Gefäßverengerung. Für Säugetiere (subcutan oder intravenös) ist die tödliche Grenze ca. 10 mg pro kg. Vergiftungssymptome: Örtliche Reizerscheinungen, Schädigung der Blutcapillaren auch an entfernten Körpergegenden (besonders Lungen), zentralnervöse Erregung. Vom Darm aus ist *Chlorpikrin* wenig giftig, stark bei Inhalation der Dämpfe. Wesentlichste Folge Lungen-

ödem, sehr ähnlich demjenigen nach COCl_2 . (Ztschr. f. d. ges. exp. Med. 13. 291 bis 366. Berlin, Kaiser WILHELM-Akad. f. d. militärärztl. Bildungsw.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 382—83. Ref. HEUBNER.) SPIEGEL.

Ferdinand Flury und Hermann Wieland, *Über Kampfgasvergiftungen. VII. Die pharmakologische Wirkung des Dichloräthylsulfids (Thiodiglykolchlorid, Gelbkreuzstoff, Senfgas, Yperit, Lost.* (VI. vgl. GILDEMEISTER u. HEUBNER, Ztschr. f. d. ges. exp. Med. 13. 291; vorst. Ref.) Tödliche Dosis pro kg Kaninchen intravenös 0,0075—0,01 g, subcutan ca. 0,05 g. Bei Hunden vom Magen aus wenige mg. Wrkg. zunächst Erregung der Atmung, reichliche Darmentleerungen, meist Krämpfe spastischen Charakters. Sektion zeigt Hyperämie, nicht selten Blutaustritte in Lungen usw., schwere katarrhalische Veränderungen der Darmschleimbaut. Das Gift hat direkte Herzwrgk. (in Konz. 1:300000—1:1000000 muscarinartiger Herzstillstand, durch Atropin aufhebbar) u. Wrkg. auf die Capillaren. Bei Einatmung ist die Schwere des Vergiftungsbildes wesentlich durch die eingeatmete Giftmenge, weitgehend unabhängig von der Konz., bedingt. Auf der Haut erzeugt Dichloräthylsulfid schwere Nekrosen mit Eiterung und Geschwürsbildung. An der Hornhaut entstehen bei gewissen Verschiedenheiten (je nach Tierart) stets Nekrosen. Der Stoffwechsel erleidet eine Veränderung (vermehrte Ausscheidung von Gesamt-N, NH_3 , Kreatinin, PO_4). Vielleicht sind die Wrkgg. durch eine Oxydation des Sulfids zum Sulfon zu erklären, das sich in Art und Stärke der Wrkgg. eng an jenes anschließt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Med. 13. 367—483; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 383—84. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Walther Thörner, *Über den Sauerstoffstrom im tierischen Gewebe. Sauerstofforte und Reduktionsorte nach P. G. Unna.* Durch Färbung von Gewebsschnitten mit Lsgg. von KMnO_4 oder FeCl_2 und $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ oder 1% ig. Tetrannitrochrysophansäure in Chlf. konnte UNNA zeigen, daß die Grundsubstanz des Zellprotoplasmas, die Muskelsubstanz, die roten Blutkörperchen, die Hornschicht der Haut starke *Reduktionsfärbung* geben, sie werden deshalb als *Reduktionsorte* bezeichnet. Bei Färbung mit *Rongalitweiß*, des Leukomethylenblaus, treten die *Sauerstofforte* in den Zellen durch ihre Blautönung hervor. Hauptsauerstofforte sind die Zellkerne; dann folgen für das Bindegewebe die Mastzellen, für die Drüsenepithelien gewisse Granula, für das Zentralnervensystem das Protoplasma der Ganglienzellen, die basalen Epithelien der Ausführungsgangsepithelien und des Bronchialepithels. Den Schluß machen die Granula der weißen Blutkörperchen des Blutes, der Milz und des Knochenmarks. Jeder Sauerstoffort ist zugleich auch Säureort, aber nicht umgekehrt auch jeder Säureort ein Sauerstoffort. An basischen Teilen der Gewebe liegen keine Sauerstofforte; denn ein saurer reduzierter Farbstoff wie *Leukosäuregrün* oder *Indigoweiß* kann, an basischen Zellteilen verankert, hier nur durch Oxydation an der Luft wie echte Küpen Färbungen erzeugen. Die Sauerstofforte sind aber nicht einfache O_2 -Quellen, sondern Sauerstoffkatalysatoren, die erst aktives O_2 aus molekularem O_2 herstellen, der ihnen gewissermaßen als Rohmaterial zugeführt wird. Dieser Aktivierungsprozeß wird im Zellgewebe, vor allem in den Zellkernen, durch Oxydasen und Peroxydasen vermittelt. Reduktionsorte des Gewebes sind nach UNNA ganz allgemein solche Gewebeelemente, die Katalase, aber keine Peroxydasen enthalten, Sauerstofforte solche, die Peroxydasen, aber keine Katalasen enthalten. Die Kerne enthalten also im Gegensatz zum Protoplasma keine Katalase. Es werden noch unterschieden: sekundäre oder labile Sauerstofforte, die O_2 nur speichern können, aber aus Mangel an Peroxydasen nicht imstande sind, wenn ihnen der angehäuften freie O_2 entzogen wurde, solchen aus der Luft durch Aktivierung wiederzugewinnen, und primäre Sauerstofforte (Hauptvertreter die Zell-

kerne), die neben dem Speicherungsvermögen durch ihren Peroxydasengehalt in den Stand gesetzt sind, ihnen gebotenen molekularen O_2 in die zur Oxydation nötige aktive Form überzuführen. Über den Sauerstoffstrom im Gewebe wird folgendes Bild entworfen: In den Lungencapillaren dringt der molekulare O_2 der Atmungs-luft in das Blutplasma, wo er durch die Leukocyten in aktiven O_2 verwandelt wird. Dieser überschwemmt die roten Blutkörperchen und wird in Peroxydform im Hämoglobin als Oxyhämoglobin gespeichert. Das Stroma ist durch seine Katalase beschäftigt, weiter zudringenden O_2 in die molekulare Form zurückzuverwandeln und ins Plasma zurückzustoßen. So bleibt das Peroxyd im Innern des roten Blutkörperchens bewahrt, solange das Blutplasma sauerstoffreich ist. Gelangt aber das Blutkörperchen in die lungenfernen Gewebscapillaren, wo das Plasma mehr und mehr an O_2 verarmt, so zerlegt die Stromakatalase mehr und mehr das Oxyhämoglobin und treibt den O_2 in molekularer Form in das Blutplasma aus. Hier wird er durch die weißen Blutkörperchen und weiter in den Gewebesäften durch Mastzellen und Plasmazellen von neuem aktiviert und gelangt so an die Gewebezellen. Deren Protoplasma verbraucht einen Teil für sich und läßt den Rest durch Katalase inaktiviert bis an den Kern passieren, der ihn mit Hilfe seiner Peroxydasen endgültig in die aktive Form überführt und aufspeichert, da keine Katalase vorhanden ist. So füllen die Kerne als primäre Sauerstofforte allmählich ihre Reservoirs mit freiem aktiven O_2 und können jederzeit an die sekundären Sauerstofforte und das Protoplasma je nach Bedarf aus ihrem Reichtum abgeben. (Naturwissenschaften 9. 225—30. 8/4. Bonn.)

ARON.

Leo Loeb, *Amöboide Bewegung, Gewebsbildung und Konsistenz des Protoplasmas*. Im Anschluß an frühere Unterss. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 131. 465; C. 1910. I. 1437. Biochem. Ztschr. 24. 478; C. 1910. I. 1840) wird gezeigt, daß auch die genannten Erscheinungen mit Ionenwrkkg. zusammenhängen. Die Stärke des Auswachsens aus dem amöbocytischen Gewebe hängt vom osmotischen Drucke des Mediums ab und ist am beträchtlichsten bei einer Konz. von ca. $\frac{1}{2}$ molar NaCl. Maßgebend für das Verh. der aus dem Zellfibringewebe auswandernden Amöbocyten sind Charakter u. Alter des Gewebes, osmotischer Druck und Art der Stoffe im Medium, Temp., Zeit der Einw. des Mediums. Durch Änderungen im osmotischen Druck des Mediums kann man die Konsistenz der Zelle, demgemäß auch den Charakter der amöboiden Bewegungen ändern. K, NH_4 u. Ca zeigen typische Einflüsse. — Es wird ein fernerer Beweis erbracht, daß das Gerinnsel von Limulusserum nicht wahres Fibrin ist, sondern lediglich aus agglutinierten Zellen besteht. Es kann als Typus eines Gewebes betrachtet werden. (Amer. Journ. Physiol. 56. 140—67. 1/5. [4/2.] Washington Univ. School of Medicine. Woods Hole [Mass.], Marine Biol. Lab.)

SPIEGEL.

Werner Schulemann, *Über Vitalfärbung*. Vortrag (Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker) über die *Verteilung injizierter Farbstoffe im Organismus*. Vf. ist im wesentlichen zu gleichen Resultaten gelangt wie VON MÖLLENDORF (Münch. med. Wchschr. 67. 1414; C. 1921. I. 191.) Nach Einspritzung eines sauren Diazofarbstoffs (Benzoblau 3 B) werden gefärbt eine bestimmte Kategorie von Bindegewebszellen (Histiocyten), eine Reihe von Zellen, die die Gefäßcapillaren in Leber, Milz, Knochenmark und Blutlymphdrüsen auskleiden, Zellen in der Niere, die eine wichtige Rolle bei der Harnbereitung spielen, und bei einigen Tieren die Leberzellen. In ihrem biologischen Verh. lassen sich die Farbstoffe in 3 Klassen einteilen: 1. Farbstoffe, die rasch aufgenommen und wieder abgeschieden werden, ohne im Gewebe gespeichert zu werden; 2. solche, die langsam vom Injektionsort aus in den ganzen Körper gelangen, langsam abgeschieden werden; sie werden in Körnchenform in Zellen gespeichert, 3. solche, die am Einspritzungsort von vitalfärbbaren Zellen aufgenommen und nicht wieder abgeschieden werden. Bei Benzo-

purpurin B ergab sich, daß frische, verd., elektrolytarmer oder k. bereitete Lsgg. allgemeine, alte, konz., elektrolythaltige oder warm bereitete Lsgg. nur lokale Vitalfärbung gaben. Das Verh. ist abhängig vom Zustand der Lsg. Die Allgmeinfärbung ist auf die als Elektrolyte gel. Farbstoffe oder auf den diffusionsfähigen Anteil der semikolloiden Farbstofflag. beschränkt. Lsgg., die den Charakter einer Kolloidlsg. zeigen, bleiben am Injektionsort liegen oder gelangen nur dahin, wohin in offenen Wegen die Gewebssäfte sie tragen. Dieser Art von Farbstoffen schließt sich eine Reihe *kolloider Metallsgg.* an. Verss. des Mitarbeiters *Evans* mit *Kongorubin* und *Bordeaux extra* führen zu dem Schluß, daß unter dem Einfluß der Farbstoffe das kolloide *Protoplasma* unter B. von Vakuolen teilweise entmischt wird, u. daß bei zunehmender Farbstoffkonz. durch Koagulation diese roten Vakuolen in reine Farbstoffkörnchen übergehen. Vf. ist es gelungen, die *Speicherungsorte* gewisser farbloser *Arzneimittel* unter Anwendung der *MÖLLENDORFSCHEN* Methodik der Überfärbung mit basischen Farbstoffen festzustellen. Vf. weist auf die Arbeiten *GOLDMANN'S* und *ASCHOFF'S* über Bedeutung der vitalfärbbaren Zellen hin. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 237–39. 3/6. [10/5.*] Elberfeld.) JUNG.

S. Laache, *Über Stuhlverstopfung, ihre Erscheinungen, Folgezustände, Ursachen und Behandlung.* Zusammenfassender Vortrag. (Wien. med. Wchschr. 71. 633–36. 2/4. 676–81. 9/4. Kristiania.) BORINSKI.

Harry Benjamin van Dyke, *Eine Untersuchung über die Verteilung des Jods zwischen Zellen und Kolloid in der Schilddrüse.* III. *Die Wirkung von Erregung des vagosympathischen Nerves auf die Verteilung und Konzentration des Jods in der Hundeschilddrüse.* (II. vgl. Journ. Biol. Chem. 45. 325; C. 1921. III. 134.) Entgegen Angaben anderer Autoren ergab sich, daß periodische Erregung des isolierten vagosympathischen Nerven keine merkliche Änderung in der Verteilung des Jods wie auch in seiner Konz. hervorruft. Es ist danach zweifelhaft, ob die Annahme einer direkten Kontrolle der Schilddrüse durch die sympathischen Nerven des Gehirns zu Recht besteht. (Amer. Journ. Physiol. 56. 168–81. 1/5. [5/2.] Univ. of Chicago.) SPIEGEL.

A. B. Hastings † und *H. A. Murray, jr.*, *Beobachtungen an parathyreoidektomierten Hunden.* Nach Entfernung der Nebenschilddrüsen sinkt der Ca-Gehalt des Blutes sehr schnell auf 40% der Norm, Injektionen von 1%ig. CaCl_2 -Lsg. bringen vorübergehend Heilung. Ebenfalls in Übereinstimmung mit früheren Forschern fanden Vf. die S-Konz. erheblich erhöht. Kurz nach der Operation findet sich leichte Acidosis, wie eine Andeutung von Alkalosis. pH blieb innerhalb n. Grenzen. (Journ. Biol. Chem. 46. 233–56. März. [5/1.] New York, Columbia Univ.) SCHMIDT.

Wilhelm Hildebrandt, *Akute Leberatrophy im roten Endstadium.* (Zugleich eine Ablehnung der „hepatogenen Urobilinbildung“.) In einem Fall von akuter Leberatrophy, der im roten Endstadium starb, konnte eine hepatogene Urobilinb. nicht festgestellt werden. Die unbewiesene Anschauung einer „hepatogenen Urobilinb.“ sollte verlassen werden. Urobilin entsteht im menschlichen Körper nur im Darm-lumen und im Lumen infizierter Gallengänge einschließlich der Gallenblase. (Münch. med. Wchschr. 68. 569–71. 13/5.) BORINSKI.

J. Harved Austin, Edgar Stillman und *Donald D. van Slyke*, *Die Faktoren, die die Ausscheidung von Harnstoff bestimmen.* Neben der *AMBARDSCHEN* Konstante halten Vf. das Verhältnis der Art der Ausscheidung des Harnstoffs *D* zur Konz.

des Harnstoff im Blut $B: \frac{D}{B}$ für wichtig zur Erkennung der Funktionstüchtigkeit der Nieren. Besonders, wenn die Harnmenge groß ist, ist dieser Quotient ziemlich konstant. An Hand eigener Verss. und der Verss. von *MAC LEAN* (Journ. exp. Med. 32. 212. 366) und von *ADDIS* und *WATANABE* (vgl. Journ. Biol. Chem. 27. 249; C. 1917. I. 969) kommen Vf. zu folgenden Ergebnissen: Die Stärke der Harn-

stoffausscheidung, bezogen auf das Körpergewicht, steht unter n. Verhältnissen in einer einfachen Beziehung zu der Harnstoffkonz. des Blutes. Innerhalb bestimmter Grenzen ist sie direkt proportional der Quadratwurzel aus der Menge des ausgeschiedenen Urins. Überschreitet der Harnstoffgehalt im Blut und das Volumen des ausgeschiedenen Urins eine bestimmte obere Grenze, so nimmt der Harnstoffgehalt im ausgeschiedenen Urin nicht mehr zu. Vff. formulieren hierfür eine Gleichung, von der AMBARDs Konstante nur einen Spezialfall darstellt. Schließlich empfehlen Vff., zur rechnerischen Best. der Urinmenge das Kreatin zu benutzen, dessen Ausscheidungsmodus ziemlich konstant ist. (Journ. Biol. Chem. 46. 91—111. März 1921. [30/12. 1920.] ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) SCHMIDT.

G. N. Stewart und J. M. Rogoff, *Die Wirkung von Arzneistoffen auf die Absonderung von Epinephrin durch die Nebennieren. VII. Physostigmin.* (VI. vgl. Journ. Pharm. 16. 71; C. 1921. I. 53) Die Adrenalinprobe des Nebennierenvenenblutes von Katzen wurde am isolierten Kaninchendarm und -uterus gemacht, nachdem 0,036 bis 1,5 mg Physostigmin pro kg intravenös, 0,23 mg subcutan injiziert waren. Die Adrenalinabgabe seitens der Nebennieren vermehrte sich dadurch um das 10—15-fache der n. und zog sich längere Zeit hin. Vorgeht eine kurzdauernde Veränderung der Adrenalinabgabe. Es war kein Hinweis darauf zu finden, daß Physostigmin nach Durchschneidung der Splanchnici und anderer Nervenstränge die Adrenalinausschüttung auf peripherischem Wege begünstigt. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 17. 227—48. April 1921. [20/12. 1920.] Western Reserve Univ.) MÜLLER.

J. Joly, *Eine Quantentheorie des Sehens.* In der Abhandlung wird die bereits früher von dem Vf. geäußerte Ansicht (vgl. Nature 104. 74; C. 1920. III. 776) weiter ausgeführt, daß eine in der Netzhaut befindliche, als Sensibilisator wirkende Substanz, als welche er den Sehpurpur (Rhodopsin) ansieht, in derselben Weise wie andere Licht absorbierende und optisch unbeständige Substanzen Elektronen aussenden, durch deren Bewegungsenergie die Nerven gereizt werden, und die vielleicht einen Elektronenstrom in der Ganglienzelle hervorrufen, mit welcher der Nerv verbunden ist. Die Rolle, welche die Stäbchen und die Zapfen bei diesen Vorgängen spielen, wird eingehend erörtert, ebenso die Möglichkeit des Zustandekommens von Farbenempfindungen und anderen Erscheinungen, wie der Kontrastwirkungen, des PURKINJESchen Phänomens u. a. (Philos. Magazine [6] 41. 289—304. Februar. [4/1.] Dublin, Trinity College.) BÖTTGER.

A. B. Luckhardt und A. J. Carlson, *Untersuchungen über das sensorische Nervensystem der Eingeweide. VIII. Über die Gegenwart vasomotorischer Fasern im Vagusnerv für die Lungengefäße der Amphibien- und Reptilienlungen.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 55. 13; C. 1921. III. 58.) Die Verss. an Fröschen ergaben folgendes: Durchschneidung der Vagus- und Sympathicusnerven, nicht des letzten allein, führt zu gleichzeitiger Erweiterung der Lungenarterien, Reizung der peripheren Endigungen jener Nerven zur Verengung, unabhängig von der Wrkg. des Vagus auf das Herz. Epinephrin wirkt an der mit einer Mischung von Froschblut und RINGERScher Lsg. durchatmeten Lunge in sehr kleinen Gaben gefäßerweiternd, in größeren verengernd, aber nur bei sehr frischen Präparaten, Histamin u. Pituitrin bewirken Gefäßverengung. Atropin beseitigt in Gaben, die den Herzvagus und die für die Lunge motorischen Fasern des Vagus lähmen, auch die Wrkg. dieses Nerven auf die Lungengefäße. Vasokonstriktorische Effekte werden auch vom zentralen Vagus und von den Brachialnerven aus erhalten. Ähnliche Ergebnisse fanden sich bei der Schildkröte. Hier ließ sich noch deutlicher zeigen, daß die vasodilatatorischen Fasern sich im Vagus befinden. Der vasomotorische Mechanismus wird leichter ermüdet und schneller gelähmt als irgendein anderer bisher bekannter beim Säugetier. Die Lungen erscheinen in dieser Beziehung besonders

empfindlich. So ist auch RINGERSche Lsg. für sie keine physiologische Lsg., sondern ein Gift. (Amer. Journ. Physiol. 56. 72—112. 1/5. [22/1.] Chicago, Hull Physiol. Lab. of the Univ.)

SPIEGEL.

Ery Lüscher, *Gaswechsel und mechanische Leistung des Froschherzens*. (III Mitt.) (II. Mitt. vgl. Ztschr. f. Biologie 72. 107; C. 1921. I. 545.) In die isotonische Kontraktion und die Überlastungszuckung wurde ein variabler Reibungswiderstand eingeführt, und der Einfluß auf den O_2 -Verbrauch untersucht. Durch Vergrößerung des Reibungswiderstandes nimmt der O_2 -Verbrauch bei isotonischen Kontraktionen von niedrigem Anfangsdruck zu, bei höherem bleibt er gleich. Das Maximum des O_2 -Verbrauchs ist für die Reibungszuckung ebenso groß wie für andere Kontraktionsformen, auch das Maximum der meßbaren Gesamtarbeit und der nutzbaren Arbeit wird durch die Einführung eines Reibungswiderstandes nicht vermindert; dagegen ist das Maximum des Wirkungsgrades bis zu 33% höher als bei anderen Kontraktionsformen. — Die Druckkurve entspricht der im n. Kreislauf erhaltenen; also auch bei Mitberücksichtigung einer veränderlichen Reibung gilt der Satz, daß das Herz im natürlichen Kreislauf das Maximum an nutzbarer Arbeit bei gleichzeitig höchstem Wirkungsgrad leisten kann. — Das Maximum des Wirkungsgrades, bezogen auf die Summe von meßbarer Arbeit und Arbeit zur Überwindung der „inneren Reibung“ ergibt sich, bezogen auf die gesamte Wärmebildung, zu etwa 40%. Wird vor und während der Kontraktion nur die halbe Wärmemenge frei, so ergibt sich ein Wirkungsgrad von 80%, d. h. die chemische Energie kann sich mindestens 80% in mechanische Energie umsetzen. (Ztschr. f. Biologie 73. 67 bis 100. 15/4. 1921. [7/11. 1920. Bern, Physiol. Univ.-Inst.)

ARON.

Kurt Beckmann, *Ödemstudien*, II. Mitteilung. *Über den Einfluß therapeutischer Maßnahmen auf den intermediären Kochsalz-, Wasser- und Zuckerwechsel bei verschiedenen Ödemformen* (I. vgl. Dtsch. Arch. f. klin. Med. 135. 39; C. 1921. III. 147). Beim Übergang von gemischter zu kochsalzärmer Kost wird beim Ödematösen wie beim Normalen zuerst die Kochsalzplethora des Blutes entleert, dann tritt Cl und W. aus dem Ödem ins Blut über, wodurch die Gewebsdepots mobilisiert werden. Milchdiät bei kardialen Ödem wirkt ähnlich. Nach Aderlaß ist ebenfalls eine Strömung aus dem Gewebe ins Blut festzustellen, desgleichen nach Punktion der Körperhöhlen, aber nur für die Dauer von 48 Stdn. Digitalis bewirkt Eindickung des Blutes und des Ödems, das NaCl-ärmer wird, mit steigender Hyperchlorämie. Durch Überdosierung kann die renale Ausscheidung leiden. Die Diuretica der Puringruppe ließen starke Verschiedenheiten der Wrkg. erkennen. Bei einmaligen größeren Gaben war eine direkte Wrkg. auf die Gewebe deutlich, bei längerer Darreichung kommt auch eine unmittelbare Nierenwrkg. zur Geltung. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 135. 173—83. München, I. med. Klin. d. Univ.)

Rudolf Cobet und Georg Ganter, *Über Jodnatriumresorption aus Pleuraergüssen*. Als ausschlaggebend für die Resorption aus der Pleurahöhle ergab sich die Beschaffenheit der Pleura selbst. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 135. 146—60. Greifswald, Med. Klin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 309—10. Ref. WELZ.)

SPIEGEL.

P. G. Unna, *Zur feineren Anatomie der Haut*. Zusammender Vortrag über die biologischen Vorgänge in der Haut, insbesondere die W.-Verdunstung und den O-Wechsel. (Berl. klin. Wechr. 58. 571—73. 30/5)

BORINSKI.

R. Courrier, *Über die physiologische Bedeutung der uterinen und tubaren Ausscheidungen bei der Fledermaus während des Winterschlafes*. Die Sekrete des Uterus und der Tuben dienen zur Ernährung der Spermatozoen, die im Herbst im Uterus deponiert werden und dort überwintern. (C. r. soc. de biologie 84. 572—74. 19/3. [11/3.*] Straßburg, Inst. d'Histologie de la Faculté de méd.)

SCHMIDT.

José Ma. de Corral, *Einfluß der Temperatur auf die aktuelle Reaktion des*

Blutes. (Vgl. Biochem. Ztschr. 72. 255; C. 1916. I. 254.) Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen von Vf., sowie von MICHAELIS u. DAVIDOW (Biochem. Ztschr. 46. 131; C. 1912. II. 2149) gefundenen Verhältnissen auf der einen Seite, denen von HASSELBALCH (Biochem. Ztschr. 78. 112; C. 1917. I. 249) auf der anderen erklärt sich durch die Veränderung, die des letzteren Verf., das Blut mit CO_2 bei der Untersuchungstemp. zu sättigen, mit sich bringt. In diesem Falle ändert es seinen pH von 18° zu 38° nicht; wird aber bei 38° ausgeglichen u. bei 18° gemessen, so ist der Wert von pH um 0,22 höher als der des Blutes bei 38° , unabhängig vom Werte des CO_2 -Druckes im Blute. Um pH des Blutes bei natürlichem Druck des CO_2 zu errechnen, was Vf. für wertvoll hält, genügt es, bei 18° unter Anwendung seiner oder der MICHAELIS'schen Technik zu messen und von den Ergebnissen 0,22 abzuziehen. — Die abweichenden Ergebnisse von HASSELBALCH für Serum vermag Vf. theoretisch nicht zu erklären, vielleicht sind sie durch die nicht einwandfreie Technik von HASSELBALCH beim Abziehen des Serums (in Berührung mit Luft) verursacht. (Biochem. Ztschr. 117. 1—9. 17/5. [5/2.] Madrid, Physiol. Inst. der Junta para Ampliación de Estudios.) SPIEGEL.

J. B. Collip, *Der Säure-Base-Austausch zwischen dem Plasma und den roten Blutkörperchen.* Verändert man die CO_2 -Spannung des gesamten Blutes, so findet zwischen Plasma und Erythrocyten ein Säure-Baseaustausch statt, was Vf. am Blut von Tauben, Ochsen, Kaninchen, Hunden, Hühnern, Schafen und Puten nachweist. Verascht man die untersuchten Sera und roten Blutkörperchen und bestimmt das verfügbare Alkali, so kann man in Anlehnung an Verss. von VAN SLYKE und CULLEN (Journ. Biol. Chem. 30. 289) annehmen, daß der Austausch durch die Basen bewerkstelligt wird. Übrigens binden die aufgelösten Aschen mehr CO_2 als das ursprüngliche Serum oder Blut, wahrscheinlich, weil das Alkali ursprünglich organisch gebunden war. Daß die Ionenkonz. auch durch gewisse CO_2 -Spannungen nicht verändert wird, läßt sich daraus ableiten, daß die elektrische Leitfähigkeit unverändert bleibt. (Journ. Biol. Chem. 46. 61—72. März 1921. [28/12. 1920.] Edmonton [Canada], Univ. of Alberta.) SCHMIDT.

A. B. Hastings, C. D. Murray und H. A. Murray, jr., *Einige chemische Änderungen im Blut von Hunden nach Pylorusverschluss.* Es zeigte sich, daß die CO_2 -bindende Kraft im Blut erhöht, die Konz. von Cl^- stark vermindert, der Ca-Gehalt des Serums leicht erhöht war. Beträchtlich erhöht war der Gehalt an P und S, die Na-Konz. war in 2 Fällen herabgesetzt. (Journ. Biol. Chem. 46. 223—31. März. [5/1.] New York, Columbia Univ.) SCHMIDT.

F. Rosenthal und P. Holzer, *Beiträge zur Lehre von den mechanischen und dynamischen Ikterusformen.* I. Mitteilung. *Über die quantitativen Beziehungen von Bilirubin und Cholesterin im Blut bei den verschiedenen Ikterusformen.* Beim mechanischen Ikterus können sich weitgehende Unterschiede im Gallenfarbstoff- und Cholesteringehalt des Blutes bemerkbar machen. Hypercholesterinämie ist die Regel, aber ohne gesetzmäßige Beziehung zum Bilirubin, was wenigstens in manchen Fällen nur durch Störungen im Cholesterinstoffwechsel erklärt werden kann. Beim dynamischen Ikterus fehlt in der Regel die Hypercholesterinämie. Bei gesteigertem Zerfall der Erythrocyten findet sich, obwohl Hämoglobin u. Cholesterin frei werden, nur Bilirubinämie. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 135. 257—80. Breslau, Med. Klin. der Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 321. Ref. GROLL.) SPIEGEL.

Edonard Peyre, *Besonderes kolloidales Verhalten der Sera von Syphilitischen und der sogenannten „antikomplementären“.* Mit Hilfe des Ultramikroskopes hat Vf. festgestellt, daß viele syphilitische und auch einige antikomplementäre Sera besondere physikalische Beschaffenheit zeigen. (C. r. soc. de biologie 84. 536—37. 19/3.* Villejuif, Lab. de l'Hospice P. BROUSSE.) SCHMIDT.

Rudolf Müller, *Über den Einfluß des Alkohols auf die Flockung von Lipoid-*

antigen. In einer kolloidalen Lipoidlsg., die durch Mischung in A. 1. Lipide mit NaCl-Lsg. entsteht, wird das gel. Lipoid nicht nur durch Erhöhung der Kochsalzkonz., sondern auch durch entsprechenden Alkoholzusatz zur Fällung gebracht. Dieses Verh. gibt die Erklärung für das SACHS-RONDONISCHE Verdünnungsphänomen. (Wien. klin. Wchschr. 34. 196—97. 28/4. Wien, Klin. f. Geschlechts- u. Hautkrankh.)

BORINSKI.

Pio Lami, *Die Malaria in der praktischen Therapie*. Vf. schildert die durch Einführung der kombinierten *Chinin Arsentherapie* in die Behandlung der Malaria erzielten Fortschritte und schließt mit eigenen Erfahrungen, die er in der Gegend von Verona gesammelt hat. Über ein Präparat von POULENC FRERES, Paris, das in Gelatine kapseln von 1 ccm einer Lsg. von 0,25 g *Chininsulfat* und 0,03 g *Dioxydiaminoarsenobenzolchlorhydrat* geliefert und per os verabfolgt wird, vermag Vf. kein abschließendes Urteil zu fällen. Gute Erfolge erzielte er durch intramuskuläre Injektion folgender Lsgg.: *Chinin. mur.* 500 g, *Salvarsan* 100 g, *Stovain* 5 g, aq. ad 1000 ccm und *Chinin. mur.* 500 g, *Urethan* 250 g, *Salvarsan* 100 g, *Stovain* 5 g, aq. ad 1000 ccm. Bei höheren Salvarsandososen war die Injektion etwas schmerzhaft und hatte zuweilen Indurationen an der Injektionsstelle zur Folge. (Boll. Chim. Farm. 60. 85—86. 28/2.)

OHLE.

A. Urbain und B. Fried, *Über die Spezifität des Besredkaschen Tuberkuloseantigens*. Antituberkuloseserum vom Pferde bindet in Berührung mit dem Tuberkuloseantigen (von Eikultur, vgl. BESREDKA, Ann. Inst. Pasteur 35. 291; C. 1921. III. 354) eine große Menge Alexin, in Berührung mit zahlreichen anderen Antigenen nicht. Die Sera Tuberkulöser verhalten sich ebenso; nur in 3 von 20 Fällen wurde auch positive Rk. in Ggw. von Diphtherieantigenen, in 2 von 15 in Ggw. von Subtilisantigenen beobachtet. Sera von Pferden, die gegen verschiedene Mikroben u. Antigene immunisiert waren, geben im allgemeinen keine merkliche Bindungsgrk. in Ggw. von Tuberkuloseantigenen; nur das Antidiphtherieserum besitzt merkliches Bindungsvermögen, aber doch wesentlich geringer als das homologe. Von menschlichen Kranken, außer Tuberkulösen, schienen nur Diphtheriekranken Bindung zu ergeben; es handelte sich aber in allen Fällen um solche, die vorher Antidiphtherieserum erhalten hatten. (Ann. Inst. Pasteur 35. 294—99. Mai. Paris, Inst. PASTEUR; Lab. milit. de rech. vétérin.)

SPIEGEL.

Wilhelm Gennerich, *Die Lymphdrüsenfermente als Träger der Wassermannschen Reaktion*. Es wurde mit wss. Lymphdrüsenextrakten verschiedenster Herkunft eine Reihe von Verss. angestellt, bei denen die Extrakte im toxischen System an Stelle des Luetikerserums als Antikörper verwendet wurden. Aus den Untersuchungsergebnissen geht im wesentlichen folgendes hervor: Die in der WASSERMANNschen Rk. zutage tretenden Fermente sind in geringem Maßstabe in den Lymphocyten präformiert, weil auch stark erweichte Carcinomdrüsen eine schwache Komplementbindung geben. Bei allen durch entzündliche Prozesse veränderten Lymphdrüsen, in denen die Lymphocyten bei der Vernichtung der Infektion zugrunde gegangen sind, finden sich fettspaltende Fermente in vermehrtem Maßstabe. Diese sind jedoch erheblich in der Minderheit gegenüber anderen Abbauvorgängen, die von den in den Kreislauf gelangten Lymphdrüsenfermenten geleistet werden. Diese hochgradige Entw. der lipidspaltenden Fermente kann als ein Hauptbestandteil des spezifischen Reaktionsvorganges des Organismus gegenüber der syphilitischen Infektion angesehen werden. Ein einheitlicher Antikörper gegenüber dem Syphiliserreger kann vom Organismus nicht produziert werden, so daß er sich mit Gruppenrk., die gegen die Hauptbestandteile der Erreger gerichtet sind, einzustellen versucht. (Münch. med. Wchschr. 68. 603—4. 20/5.)

BORINSKI.

Moyer S. Fleisher, T. G. Hall und Natalie Arnstein, *Serologische Beziehungen zwischen Leber und Niere*. Bei Kaninchen mit Extrakten von Meer-

schweineorganen erzeugte Antileber- und Antinierensera gaben auch kreuzweise mit den heterologen Organantigenen Komplementbindungsreaktion. Adsorptionsversuche ließen die Organpezifität deutlicher zutage treten. (Journ. of Immunol. 5. 437—53. 1920. St. Louis, Univ. School of Med.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 367. Ref. DOERR.)

SPIEGEL.

Georg Hirsch, *Die Tuberkulotoxine als Krankheitsursache*. Es gibt zahlreiche Krankheitsercheinungen, die lediglich durch die Anwesenheit der Toxine oder des Endotoxins des Tubercillus hervorgerufen werden. Der Sitz der Toxine sind meist einzelne Lymphdrüsen, aus denen sie in das Blut gelangen. Das Blutserum bildet im gut genährten, stoffwechselreichen Körper Antitoxine, die jene Toxine binden. Geschieht dies nicht, so gelangt das Tuberkulotoxin durch das rechte Herz in die Lungenarterien und kann aus deren Capillaren in das Gewebe der Lunge und Pleura treten, die deshalb in erster Linie erkranken. Es werden Beispiele angeführt. (Berl. klin. Wchschr. 58. 548—51. 23/5. Halberstadt.) BORINSKI.

Henri de Waele, *Passive Immunisierung durch peroral beigebrachte Seroplasmen*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 84. 267ff.; C. 1921. I. 591. 592.) Kurzer Bericht über erfolgreiche Versuche, die passive Immunisierung mit Seroplasmen auch auf peroralem Wege durchzuführen. Bei Immunisierung gegen Infektionen (Cholera, Milzbrand) mußte ein spezifisch agglutinierendes Serum zugefügt werden. (C. r. soc. de biologie 84. 843—44. 7/5. [30/4.*].)

SPIEGEL.

Raffaele Paolucci, *Untersuchungen über die Bildung baktericider Stoffe im Blute in vitro*. Die von WRIGHT nach Injektion abgetöteter Bakterien im Körper festgestellte Erhöhung der baktericiden Kraft des Blutes fand Vf. auch durch Zusatz der Bakterien zum Blute außerhalb des Körpers, in geringerem Grade auch noch durch Zusatz zum Serum. (Haematologica 1. 523—39. 1920. Siena, Ist. d'Ig. della Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 366—67. Ref. DOERR.) SP.

C. Stuhl, *Weiterer Beitrag zur Tuberkulinbehandlung der Pleuritis exsudativa tuberculosa*. Kurze Zusammenstellung der das Thema betreffenden Literatur und Beschreibung eines Falles von fieberhafter exsudativer tuberkulöser Pleuritis, die lediglich durch Tuberkulininjektionen mit sehr gutem Erfolg behandelt wurde. (Münch. med. Wchschr. 68. 514—16. 29/4. Gießen.)

BORINSKI.

H. Selter, *Die erreichbaren Ziele der spezifischen Tuberkulotherapie*. Vf. ist es gelungen, bei Meerschweinchen, die mit schwach virulenten Tuberkelbacillen vorbehandelt waren, und bei denen sich eine ganz geringe Tuberkulose entwickelt hatte, deutliche Immunitätserscheinungen bei nachfolgender Infektion mit virulenten Bacillen nachzuweisen. Eine Vollimmunität in dem Sinne, wie man sie bei anderen Krankheiten kennt, daß nach Ausheilung der Körper gegen eine neue stärkere Infektion geschützt ist, scheint es bei der Tuberkulose überhaupt nicht zu geben. Diese schwächer virulenten Bacillen ließen sich im Achatmörser in lebender feuchter Form fast bis zur völligen Auflösung verreiben, so daß man ein in schonendster Weise aufgeschlossenes Bakterienprotoplasma erhielt, in dem sämtliche Bacillensubstanzen in vitaler Form vorhanden sein mußten. Dieses vom Vf. „Vitaltuberkulin“ genannte Präparat (Herst.: Sächsisches Serumwerk, Dresden) wurde bei gleichen Dosen bedeutend besser vertragen als die lebenden Bacillen. (Dtsh. med. Wchschr. 47. 525—26. 12/5. Königsberg.)

BORINSKI.

R. Hilgermann und W. Krantz, *Beitrag zur Frage der aktiven Immunisierung der Syphilis*. Vff. berichten über Versuche der Syphilisbehandlung mit Autovaccinen, die durch Zerreiben von Condylomen oder Papeln unter Zusatz von physiologischer NaCl-Lsg. und eines Desinfektionsmittels (Formalin) und Erwärmen auf 37° hergestellt wurden. Günstige Ergebnisse scheinen besonders durch intracutane Injektionen erzielt zu werden. (Münch. med. Wchschr. 68. 605—7. 20/5. Saarbrücken, Inst. f. Hyg.- u. Infekt.-Krankh. u. Bürgerhospital.)

BORINSKI.

Emil Abderhalden, *Weitere Studien über das Wesen der sogenannten Abderhaldenschen Reaktion*. Auf Grund der Ergebnisse von PLAUT (Münch. med. Wchschr. 61. 238; C. 1914. I. 920), nach denen nicht abbaufähige anorganische Substanzen in Blutsrum das Auftreten von Ninhydrin im Dialysat verursachen könnten, erörtert Vf. die möglichen theoretischen Deutungen eines solchen Vorganges, den er selbst in zahlreichen Verss. übrigens nur ganz ausnahmsweise bestätigt fand. Er ist der Ansicht, daß der Nachweis noch in eindeutiger Weise geführt werden muß, daß wirklich das zugesetzte Substrat vom Blutsrum abgebaut wird, und berichtet über verschiedene Wege, auf denen ein solcher Nachweis noch von ihm gesucht wird. (Fermentforschung 4. 338—58. 2/6. [25/3.] Halle a. S., Physiol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Emil Abderhalden, *Die Beziehungen der Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen zu im Blutplasma vorhandenen dialysierbaren Verbindungen. Beziehungen zu den Amuehrfermenten*. In zahlreichen Verss. wird festgestellt, daß im Plasma Schwangerer Stoffe sein müssen, welche die Senkungsgeschwindigkeit roter Blutkörperchen beeinflussen. Bringt man solche von n. Blute in Plasma von Schwangeren, so senken sie sich bedeutend rascher als im eigenen Plasma, umgekehrt solche aus Schwangerenblut in Plasma von n. Blute langsamer als im eigenen. Wird Schwangerenblut gegen RINGERSche Lsg. dialysiert, so nimmt die Senkungsgeschwindigkeit ganz erheblich ab, auch bei Dialyse gegen Plasma von n. Blute. Vf. hält es für sehr wahrscheinlich, daß die durch Fermente bedingten Abbauprod. Einfluß auf die Senkungsgeschwindigkeit ausüben. Daneben können noch andere Momente (Vorhandensein bestimmter Verbb., die mit dem Stoffwechsel des Foetus zusammenhängen, vielleicht auch vermehrtes Auftreten von im Blute stets vorhandenen Stoffen) von Einfluß sein. — Im Plasma von Carcinomkranken hat sich auch, aber weniger regelmäßig, gesteigerte Senkungsgeschwindigkeit gezeigt, auch bei Personen mit verschiedenen Krankheiten häufig Parallelgehen von Abbauvermögen und Senkungsgeschwindigkeit. (Fermentforschung 4. 230—41. 25/1. 1921. [1/9. 1920.] Halle a. S., Physiol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Ernest Pesci, *Untersuchungen über die Theorie der Anaphylaxie*. Die Verss., über die berichtet wird, haben Vf. zu folgender Theorie geführt: In der ersten Phase wird das Antigen nach der ersten Einführung in das Blut schrittweise verändert, bis es ein integrierender Teil der lebenden Kolloide wird und ihnen einen besonderen Charakter, namentlich eine besondere Affinität für das ursprüngliche Antigen verleiht. In der zweiten Phase produzieren die Zellen unter dem Anreiz des neuen Prod. synthetisch Albumine, die mit jenem identisch auch bzgl. des Verh. gegen das ursprüngliche Antigen sind und sich nun reichlich im Plasma u. in gewissen Geweben finden. In der dritten Phase reagiert das durch die auslösende Injektion zugeführte Antigen mit den modifizierten Kolloiden unter Flockung und führt so zu der anaphylaktischen Krise. Die Flockung in den Gefäßen bringt Plättchenanhäufungen und capillare Embolien hervor, diejenige in den Zellen wirkt durch Erzeugung einer Zellbewegung begünstigend auf den schon durch jene herbeiführbaren Shock. (Ann. Inst. Pasteur 35. 315—20. Mai 1921. [14/10. 1920.] Turin, Hygien. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

M.-P. Weil, *Azotämie, Ambardsche Konstante und Lungentuberkulose*. Bei den fibrösen Formen der Lungentuberkulose sind häufig Azotämie und AMBARDsche Konstante vermehrt, was wohl einer gewissen Nierenklerose zuzuschreiben ist. Bei den käsigen Formen sind die Beziehungen nicht so einfach. Der N-Gehalt des Blutes und die AMBARDsche Konstante können n., vermindert und vermehrt sein; am häufigsten das letztere. (C. r. soc. de biologie 84. 542—44. 19/3.* Paris, Lab. du Pr. F. BEZANÇON.) SCHMIDT.

E. G. B. Calvert, **E. B. C. Mayrs** und **T. H. Milroy**, *Untersuchungen über*

die *diabetische Acidosis*. Während beim Normalen nach 3,5 g NaHCO_3 die $[\text{H}^+]$ im Harn sehr erheblich sinkt, ist dies beim Diabetiker mit Acidose selbst nach 7,5 g nur wenig der Fall. Zunächst sinkt dabei die NH_3 -Ausscheidung, nach größeren Dosen (20 g) steigt die Ausfuhr der Acetonkörper. (Journ. of Pathol. and Bacteriol. 24. 91—116; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 298. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

Marius Lauritzen, *Kreatinurie und Acidose bei Diabetes*. Kreatin- und Kreatininbest. nach FOLIN im Harn von Diabetikern, aus denen geschlossen wird, daß nicht die Acidose die Ursache für die Kreatinurie beim Diabetiker ist, sondern Acidose wie Kreatinurie sollen Folge des mangelhaften Kohlenhydratumsatzes sein. (Ztschr. f. klin. Med. 90. 376—85.) LESSER.**

A. Chauffard, P. Brodin und A. Grigaut, *Der Harnsäuregehalt des Harns bei Gicht und Nephrolithiasis*. Im Gegensatz zum Blute (vgl. Presse méd. 28. 905; C. 1921. I. 968) zeigen sich im Harn bei Gicht und Nephrolithiasis nur selten und dann nur unbedeutende Erhöhungen des Harnsäuregehaltes. Eine der AMBARDschen Konstante für Harnstoff entsprechende Zahl läßt sich für Harnsäure nicht aufstellen. (Presse méd. 29. 153; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 331. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

H. Salomon, *Über die therapeutische Bewertung der Acidosis im Diabetes*. Vf. warnt vor einer Überwertung der Acidosis und kritikloser Anwendung der Kohlenhydratkuren. Diabetikern, die mehr kohlenhydrat- als eiweißempfindlich erschienen, haben monate- und jahrelang strenge Diät, die nur durch gelegentliche Kohlenhydratperioden unterbrochen wurde, übertragen. Um das Eintreten von Coma zu verhindern, wurde ein zu schroffer Übergang zur kohlenhydratfreien Kost vermieden, ein N-Umsatz von höchstens 16—18 g N in 24 Stdn. nicht überschritten (nicht über 120—130 g Eiweißzufuhr), ein Übermaß von Fett vermieden, strenge Diät nur bei gutem Allgemeinbefinden angeordnet, reichlich Alkalien gegeben (15—25 g pro Tag). Die Acetonausscheidung wurde genau verfolgt und dem subjektiven Befinden des Kranken große Rücksicht geschenkt. (Wien. klin. Wchscr. 34. 185—86. 21/4.) BORNSKI.

W. Denis und Warren R. Sisson, *Untersuchung über den Chlorgehalt von Milch und Blut nach Einführung von Natriumchlorid*. (Vgl. Journ. of de Amer. med. assoc. 75. 601; C. 1921. I. 267.) Bei salzfreier Kost während 24 Tagen trat in der Cl-Konz. der Milch einer Ziege keine Änderung ein, ebensowenig nach Zufuhr von 1,2 g NaCl pro kg Körpergewicht während 6 Tagen. Nach Zufuhr von so viel NaCl, daß die Konz. im Blute um 18% stieg, hob sich auch diejenige in der Milch, deren Menge dabei erheblich vermindert wurde. (Journ. Biol. Chem. 46. 483—92. Mai [21/3.] Boston, Massachusetts Gen. Hosp.) SPIEGEL.

E. W. Schultz und L. R. Chandler, *Die Größe der Fettkügelchen der Ziegenmilch*. 91% der Fettkügelchen haben einen Durchmesser von weniger als 4μ ; während in der Kuhmilch 90% mehr als 4μ haben, und die Fettkügelchen der Frauenmilch noch größer sind. (Journ. Biol. Chem. 46. 133—34. März. [17/1.] California, Stanford Univ.) SCHMIDT.

Alexander Lipschütz, Benno Ottow und Karl Wagner, *Über das Minimum der Hodensubstanz, das für die normale Gestaltung der Geschlechtsmerkmale ausreichend ist*. (Vgl. LIPSCHÜTZ, Dtsch. med. Wchscr. 47. 350; C. 1921. III. 77.) Ein Hodenrest, der weniger als 1% vom Gewicht der beiden n. Hoden ausmacht, erwies sich bei einem jugendlichen Meerschweinchen als ausreichend, um eine n. Gestaltung der somatischen Geschlechtsmerkmale zu ermöglichen, die in ihrer Entw. von der inneren Sekretion des Hodens abhängen (vollständige Maskulierung). Das Auftreten der Zeichen der Totalkastration konnte bei einem jugendlichen Meerschweinchen noch verhindert werden durch einen Hodenrest, der weniger als 0,5% vom Gewicht der beiden n. Hoden ausmachte. (Unvollständige Maskulierung.) Die

histologischen Veränderungen, die der Hodenrest erfährt, gleichen prinzipiell denjenigen bei der Unterbindung oder Durchschneidung des Vas deferens, im kryptorchen, transplantierten oder bestrahlten Hoden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 188. 76—86. 28/4. Dorpat, Physiol. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

A. Pugliese, *Beitrag zur Physiologie des Wachstums. Der Wachstumsvorgang bei der Hypofunktion einer oder mehrerer endokriner Drüsen, experimentell erzeugt bei ganz jungen Hunden und Katzen.* Im Gegensatz zu der Unempfindlichkeit erwachsener Katzen und Hunde gegen einseitige Entfernung des Schilddrüsenapp. bewirkt diese Operation bei ganz jungen relative Gewichtszunahme, bei Lämmern außerdem Vermehrung und Verbesserung der Wolle. Entfernung einer Nebenniere hemmt das Wachstum; gleichzeitige Entfernung einer Schilddrüsenhälfte führt zu allgemeiner Abmagerung und schließlich Tod; die Knochen sind dann kleiner und feiner, ärmer an Fett und N, reicher an Mineralstoffen, besonders Ca und P. Hunde überstehen die gleichzeitige Operation, erfahren nur geringe Hemmung des Wachstums und zeigen dann geringere Widerstandsfähigkeit. Bei allen operierten Tieren war die Hypophyse auffällig klein, deutlich verkleinert auch die Leber, weniger atrophiert in abnehmender Reihe Herz, Hoden, Nieren, Lungen, Knochen, Gehirn, Pankreas. (Arch. ital. de Biol. 70. 1—34. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 335—36. Ref. WIELAND.)

SPIEGEL.

John Näslund, *Experimentelle Untersuchungen über die Funktion des Corpus luteum, besonders über seinen Einfluß auf die Gestation und die Entwicklung des Foetus.* Nach Extrakt von Corpus luteum erfolgte keine Befruchtung, Injektion während der Schwangerschaft beeinträchtigte deren Verlauf und die Geburt nicht. Auch künstlich erzeugte Überproduktion von Corpus luteum-Hormon beeinträchtigt die Befruchtung. (Läkareförenings Förhandlingar, [N. F.] 26. 157—66. 1921. [26/11. 1920.]) Upsala; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 355—56. Ref. ROSENBERG.)

SPIEGEL.

J. Strohl, *Die inneren Sekretionen, vom Standpunkte der allgemeinen Biologie aus betrachtet. (Kritisches Sammelreferat.)* Ausführliche vergleichend anatomische und biologische Betrachtung über die Bedeutung und Art der inneren Sekretion in der Tierreihe. Kritische Zurückweisung von Befunden, die auf innersekretorische Vorgänge zurückgeführt werden, aber auch anders erklärbar sind. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 32. 262—73. 15/5. Zürich.)

MÜLLER.

C. Hart, *Zum Wesen und Wirken der endokrinen Drüsen.* Die endokrinen Drüsen werden durch äußere Einflüsse weitgehend beeinflusst. Sie vermitteln die Vererbung erworbener Eigenschaften und beeinflussen infolgedessen die Art- und Rassebildung. In pathologischer Hinsicht wirkt unter äußeren Einflüssen das endokrine System nicht nur durch Störung von Entw. und Funktion des Organismus (endemische Struma, Kretinismus) krankmachend, sondern es kann namentlich infolge einer besonderen Einstellung den Gesamtzustand derart ändern, daß der Körper neue schädliche Eigenschaften erhält, die sich in einer gegen die Norm verschobenen Reaktionsfähigkeit auf äußere und innere Reize ausspricht. Eine solche besondere Einstellung kann eine vorübergehende (Genius epidemicus) und eine dauernde sein. (Berl. klin. Wchschr. 58. 533—36. 23/5.)

BORINSKI.

Hans Gläser, *Die Empfindlichkeit von Ratte und Maus gegen Trichineninfektion.* In Übereinstimmung mit STÄUBLI wurde festgestellt, daß die Ratten gegenüber der Darmtrichinose eine hohe Empfindlichkeit besitzen. Auch gegenüber der Einw. junger Muskeltrichinen sind Ratten sehr empfindlich. Als Ursache für die Todesfälle infolge Darm- und Muskeltrichinose kommen Toxine in Betracht, die von den Trichinen abgeschieden werden. Die Ratte ist als Arterhalter der Trichine nicht geeignet. Der eigentliche Arterhalter der Trichinen ist das Schwein. Hieraus er-

gibt sich die Notwendigkeit einer strengen Trichinenschau. (Arbb. Reichs-Gesundh.-Amt 52. 573—95. Dez. 1920.)

BORINSKI.

W. A. Collier, *Über Autoxine*. Bei der agamen Vererbung der Plasmodien werden nicht Endotoxine frei, sondern der Fieberparoxysmus wird dadurch hervorgerufen, daß frei werdende, an und für sich verhältnismäßig indifferente „Autoxinogene“ im Körper die B. von Antikörpern, den „Autoxinen“ (Stoffen, die dem Körper selbst schädlich sind, obwohl sie in ihm selbst entstehen), hervorgerufen, die sekundär die toxische Einw. auf das Individuum zeitigen. (Berl. klin. Wehschr. 58. 478—79. 9/5.)

BORINSKI.

6. Agrikulturchemie.

W. W. Tracy jr., *Erfolgreiche Zuckerrübensamenzucht*. Vf. erörtert die verschiedenen Verff. und Maßnahmen, die für eine erfolgreiche Zucht von Zuckerrübensamen beachtet werden müssen und in den Vereinigten Staaten angewendet werden, wo diese Samenzucht eine gut entwickelte und anscheinend auch wirtschaftlich arbeitende Industrie geworden ist. (Sugar. 23. 143—44. März. 195—96. April.)

RÜHLE.

Alfred Gehring, *Über die Düngewirkung der Kohlensäure*. Vf. berichtet über seine Verss. über die durch Guanoldüngung (vgl. KOCH, Biochem. Ztschr. 94. 139; C. 1919. III. 295) gesteigerte B. von Bodenkohlensäure u. deren Einfluß auf den Ernteertrag. Durch die nach der Methode von KEPPLER (Sep. aus Heft 1. 1920 der Mitteilung des Ver. zur Förderung der Moorkultur im Deutschen Reiche, Berlin; C. 1920. II. 548) ausgeführte Best. des Vertorfungsgrades wird der Nachweis erbracht, daß bei der Guanolherst. im großen Maßstabe eine Hochmoortorferschließung vor sich geht. Auf Grund von Ergebnissen eigener Unterss. und der anderer Forscher folgert Vf., daß Kohlensäuredüngung in der Form von Humusdüngern praktisch möglich und von erheblich wirtschaftlicher Bedeutung ist, und daß das Guanol auf Grund der festgestellten Torfaufschließung besonders infolge der hierdurch gesteigerten Kohlensäureproduktion eine bedeutungsvolle Düngewrkg. ausübt. (Landw. Ztg. 70. 137—54. 1/4. u. 15/4. Hannover.)

BERJU.

Hans Wiessmann, *Neue Forschungen über den Wirkungswert der Stickstoffdünger*. Allgemeine Betrachtungen über den Wirkungswert der verschiedenen N-haltigen Düngemittel und die Methodik ihrer Anwendung. (Umschau 25. 268 bis 271. 14/5.)

BERJU.

William Middleton, *Lecontés Blattwespe, ein Feind junger Kiefern*. Zur Vernichtung des in der gemäßigten Zone Nordamerikas stark verbreiteten Insektes (Neodiprion lecontei Fitch) wird neben frühzeitigem Sammeln der Larven bei starker Verbreitung in Schonungen und Parkanlagen als wirksamstes chemisches Gegenmittel Besprengung mit Bleiarzenat (1 : 200) empfohlen. (Journ. Agricult. Research 20. 741—60. 15/2. Bureau of Entomology.)

BERJU.

H. W. Wollenweber, *Der Kartoffelkrebs, seine Verbreitung und Bekämpfung*. Die Schwärmosporen des Krebserregers, Synchytrium endobioticum, einer zur Gruppe der Algenpilze gehörigen Chytridiacee, durchbohren die Wand gesunder Zellen des Kartoffelgewebes und regen das teilungsfähige tieferliegende Gewebe zu vermehrter Zellteilung an, wodurch eine als Krebs bezeichnete Galle entsteht. Diese Galle zerfällt im Alter durch Hinzutritt von Pilzen und Tierchen, so daß die Kartoffelknollen sich schlecht halten und meist vollkommen wertlos sind. Die Verbreitung der Krankheit erstreckt sich gegenwärtig auf die Gebiete der nördlichen Halbkugel zwischen dem 39. und 59. Breitengrade. — Von Bodendesinfektionsmitteln hat Schwefel den Befall gelegentlich, aber meist auch den Ertrag vermindert. Formalin in Mengen von $\frac{2}{3}$ —10 l 1%ig. Verdünnung auf 1 qm hat sich für Entseuchung kleiner Befallsflächen bewährt. Der Anbau krebsfester Sorten ist

das einzige sichere Mittel; es werden krebsfeste, ertragstreue Sorten bekannt gegeben. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 44. 163. 12/5. 167. 19/5.) RAMMSTEDT.

Hugo Kühl, *de Haëns kolloidaler flüssiger Schwefel als Spritzmittel gegen Pflanzenschädlinge* — Vf. erzielte mit *kolloidalen S* von DE HAËN gegen echten Mehltau, Stachelbeermehltau und Rosenmehltau sehr günstige Resultate. (Chem.-Ztg. 45. 479—81. 19/5. Kiel.) JUNG.

Tornau, *Ein Beitrag zur Frage erblicher Beeinflussung durch äußere Verhältnisse*. Zwei Herkünfte gleicher Abstammung von Erbse u. Gerste wurden 16 Jahre lang einerseits sehr reichlich, andererseits ärmlich ernährt. Ein darauffolgender Vergleichsanbau ließ bei Erbsen keinerlei Unterschiede erkennen, die darauf hindeuteten, daß durch die verschiedene Art der Ernährung eine erbliche Beeinflussung stattgefunden hätte. Bei der Gerste dagegen zeigte die reich ernährte Herkunft eine Überlegenheit in der Zahl der angelegten und ausgebildeten Körner, die aber nur auf ungedüngtem Boden, nicht bei Volldüngung in Erscheinung trat. Es handelt sich hierbei offenbar um eine Übertragung. Ebenso ist das frühere Ährensachsen des Mastsaatgutes auf Nachwirkung oder Übertragung zurückzuführen. Da von dem verwendeten Saatgut nicht feststeht, ob es zu einer reinen Linie gehört oder eine Population darstellt, fehlt den Verss. in dieser Hinsicht die Beweiskraft. (Landw. Ztg. 70. 121—27. 1/4. u. 15/4. Göttingen.) BERJU.

F. Bibliographie.

- Caven, M., *The foundations of chemical theory. An introductory text-book.* London 1921. 8. (12 s. 6 d.)
- Christiansen, C., und Müller, C., *Elemente der theoretischen Physik.* Mit einem Vorwort u. einem Nachruf auf C. CHRISTIANSEN von E. Wiedemann. 4., verbesserte Auflage. Leipzig 1921. gr. 8. XXIV u. 680 SS. mit 152 Figuren. Mark 80.
- Czapek, F., *Biochemie der Pflanzen.* 2. umgearbeitete Auflage. Band III. Jena 1921. Lex. 8. IX u. 852 SS. Mark 110.
Band I. 1918. Mark 72. — Band II. 1920. Mark 66.
- Friedberg, W., *Die Verwertung der Knochen auf chemischem Wege. Eine Darstellung der Bearbeitung von Knochen auf alle aus denselben gewinnbaren Produkte, insbesondere Fett, Leim, Knochenkohle, Düngemittel, Phosphor und phosphorsaure Salze.* 3. vermehrte Auflage. Wien (Chemisch-technische Bibliothek: Band 110. 8. Mit 94 Abbildungen. Mark 14,40.
- Grimsehl, E., *Lehrbuch der Physik. Zum Gebrauche beim Unterricht, bei akademischen Vorlesungen u. zum Selbststudium.* In 2 Bänden. Bd. I: Mechanik, Wärmelehre, Akustik und Optik. 5. vermehrte Auflage. Herausgegeben von W. Hillers und H. Starke. Leipzig 1921. gr. 8. Mit 1049 Textfiguren, 2 farbigen Tafeln und Titelbild. Mark 70,40.
- Grünbaum, F., und Lindt, R., *Das physikalische Praktikum des Nichtphysikers. Theorie u. Praxis der vorkommenden Aufgaben für alle, denen Physik Hilfswissenschaft ist.* 3. erweiterte Auflage, besorgt von R. Lindt u. W. Möbius. Leipzig 1921. Mit 133 Textabbildungen. Inlandspreis Mark 30, Auslandspreis Mark 60.
- Gutbier, A., *Chemiestudium und Chemieunterricht. Rede, gehalten bei der Übernahme des Rektorats der Technischen Hochschule, Stuttgart.* (1920.) Stuttgart 1921. gr. 8. 16 SS. Mark 2.
- Ostwald, W., *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Eine Einführung in die moderne Kolloidchemie mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen.* 5. u. 6., neubearbeitete Auflage. Dresden 1921. gr. 8. XV und 253 SS. mit 34 Figuren. Mark 25.

- Plotnikow, J.**, Allgemeine Photochemie. Ein Hand- und Lehrbuch für Forschung, Praxis und Studium. Berlin 1920. gr. 8. XIV und 730 SS. mit 1 farbigen Tafel und 68 Textfiguren. Mark 140.
- Riesefeld, H.**, Anorganisch-chemisches Praktikum. Qualitative Analyse und anorganische Präparate. 4. Auflage. Leipzig 1920. 8. XVI und 349 SS. mit 16 Textabbildungen. Pappband. Mark 22.
- Schmidt, H.**, Die Diagensynthese aromatischer Arsen- und Antimonverbindungen. Über aromatische Antimonverbindungen. Abhandlung zur Habilitation an der S. Technischen Hochschule zu Dresden, Juli 1919. Leipzig 1920. 8. 250 SS.
- Schmidt, W.**, Geologisch-mineralogisches Wörterbuch. (TEUBNERS kleine Fachwörterbücher. Band 6.) Leipzig 1921. kl. 8. VI und 198 SS. mit 211 Abbildungen. Pappband. Mark 16.
- Spurr, E.**, Political and commercial Geology and the worlds mineral resources. New York 1921. 8. (Doll. 5.)
- Die Technik im zwanzigsten Jahrhundert.** Unter Mitwirkung hervorragender Vertreter der Technischen Wissenschaften herausgegeben von **A. Miethe**. Band VI. (2. Ergänzungsband.) Die Technik im Weltkriege. Braunschweig 1921. 4. mit 4 farbigen Vollbildern, 6 Bildbeigaben und 310 Textbildern. Halbleinenband. Mark 85.
- Inhalt: von **Girsewald, C.**, Gaskampf und Gasschutz. — **Zschorsch**, Torpedowesen. — **Kiep**, Die Seemine. — **Stephan, K.**, Schieß- und Sprengstoffe.
- Treadwell, F. P.**, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie in 2 Bänden. Herausgegeben von **W. D. Treadwell**. Wien 1920—1921. 8. Mark 90.
- Band I: Qualitative Analyse. 11., verbesserte Auflage. 1920. XIII und 544 SS. mit 29 Abbildungen u. 3 Tafeln. Mark 42. — Band II: Quantitative Analyse. 9., verbesserte Auflage. 1921. IX u. 764 SS. mit 131 Abbildungen. Mark 48.
- Treadwell, V. P.**, Tabellen zur qualitativen Analyse, unter Mitwirkung von **V. Meyer** herausgegeben von **W. A. Treadwell**. 10., vermehrte Auflage. Wien 1920. Lex. 8. IV und 6 SS. 25 Tabellen und 3 Blatt mit Textabbildungen. Mark 12.
- Trenkler, R.**, Die Chemie der Brennstoffe vom Standpunkt der Feuerungstechnik. 2., unveränderte Auflage. Leipzig 1921. gr. 8. mit 2 Tafeln und 2 Figuren. (Monographien zur Feuerungstechnik. Heft 1.) Mark 8,40.
- Weltadreibuch der chemischen Industrie.** 4. Ausgabe: 1921. Band I: Deutschland u. Deutsch-Österreich. Berlin 1921. gr. 8. LXXI u. 768 SS. Leinenband. Mark 70.
- Weyls Handbuch der Hygiene.** 2. Auflage bearbeitet von Fachgelehrten, herausgegeben von **A. Gärtner**. Lieferung 35. (Band VII, Besonderer Teil, Abteilung 6.) Hygiene der chemischen Großindustrie, Anorganische Betriebe von **B. Fischer**. Leipzig 1921. Lex. 8. II und 142 SS. mit 47 Textabbildungen. Mark 25.
- Inhalt: Metalle und Verbindungen, Portlandzement, künstliche Düngestoffe.
- Whitehead, E.**, Benzol. Its recovery, rectification and uses. With an introductory note by Lord MOULTON. London 1921. 8. (12 s. 6 d.)
- Winter, H.**, Physik und Chemie. Leitfaden für Bergschulen. Berlin 1920. gr. 8. VIII und 114 SS. mit 114 Textabbildungen und 1 farbigen Tafel. Mark 20.