Chemisches Zentralblatt.

1921 Band III. Nr. 8. 24. August.
(Wiss. Teil.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Hermann Kunz-Krause, *Zu dem Aufsatz: Otto Unverdorben, der Anilinentdecker.* Entgegnung zu der gleich betitelten Veröffentlichung von SCHELENZ (Pharm. Zentralhalle **62**. 201; C. **1921**. III. 1) hinsichtlich der historischen Anerkennung der Beteiligung RUNGEs an der Entdeckung des Anilins. (Pharm. Zentralhalle **62**. 334—35. 2/6. April. Dresden) MANZ.

Robert Abbe, *Marie Sklodowska Curie und die Geschichte des Radiums.* Nach einleitenden kurzen Angaben über den Lebenslauf von Frau CURIE wird die Geschichte des Ra besprochen. (Engin. Mining Journ. **111**. 824. 14/5.) DITZ.

Sir William Abney †. Beschreibung des Lebenslaufes und der Angaben des besonders um die Entw. und die technische Anwendung der Photographie verdienten, am 3/12. 1920 im 78. Lebensjahre verstorbenen Forschers. (Engineering **110**. 782. 10/12. 1920.) DITZ.

Kuno Wolf, *Zur Neuregelung des chemischen Studiums.* Betrachtungen über eine Neuregelung des Hochschulstudiums im Anschluß an die Anregungen GROSZMANNs (Chem.-Ztg. **45**. 273; C. **1921**. III. 81). (Chem.-Ztg. **45**. 417—18. 30/4.) JU.

O. Ohmann, *Die Gewinnung von Aluminiumcarbid zwecks Darstellung von Grubengas.* Auf dem Boden eines Elementenglases ruht eine Scheibe aus Asbestpappe, auf ihr eine zweite viereckige Scheibe mit umgebogenen Rändern, so daß zwischen ihr und der ersten Scheibe eine isolierende Luftschicht bleibt; auf dieser endlich eine dritte Scheibe aus Asbestpappe, auf der 4 g feinstes Al-Pulver liegen, dem an einer Stelle des Seitenrandes eine Messerspitze Eisenschießpulver (Gemenge aus $KClO_3$ und Fe-Pulver) beigefügt ist. Das Glas wird mit einer Asbestplatte bedeckt, in der ein Ausschnitt für ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr frei gelassen ist, und mit trockenem CO_2 gefüllt. Das Eisenschießpulver wird nunmehr mittels einer zum Glühen erhitzten Stricknadel (Glühnadel) entzündet und die Mündung der Röhre, aus der CO_2 ausströmt, im Abstand 1 cm auf die erglühende Stelle des Al-Pulvers gerichtet, wobei dieses lebhaft aufleuchtet, alsdann zur Nachbarstelle geführt, bis allmählich die ganze Oberfläche des Al-Pulvers von ihr bestrichen wird. Das Al wird dabei in Carbid umgewandelt, welches beim Erwärmen mit W. CH_4 liefert. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **34**. 76—77.) BÖTTGER.

Th. de Donder, *Einige Betrachtungen über die Materie.* Eine populäre Übersicht über die physikalischen und chemischen Betrachtungsweisen der Materie schließt Vf. mit einer Theorie, in der er ein kinetisches Gleichgewicht annimmt zwischen Elektronen, „Ultraatomen", deren Energiegehalt gleich dem Wirkungsquantum $h \cdot \nu$ sein soll, und „Ultra-Ultraatomen", aus denen der Äther besteht. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1920**. 666—76. Dez.) WOHL.

M. v. Laue, *In welchem Sinn kann man von einem „Mikroskopieren" des Feinbaues der Krystalle mittels der Röntgenstrahlen reden?* An Hand der ABBEschen Abbildungstheorie setzt Vf. auseinander, warum man mit Licht von vorgeschriebener Wellenlänge nicht jedes Gitter in seine Striche auflösen kann. Wenn man aus den durch die Raumgitter der Krystalle abgebeugten Röntgenstrahlen auf den Bau der Krystalle geschlossen hat, so ist das nicht so zu verstehen, daß man etwa die Krystalle unter ein physikalisches Instrument gelegt und irgendwie da hineinge-

sehen hat. Das konnte man nicht, weil man die Röntgenstrahlen nicht brechen und deswegen die abgebeugten Strahlen nicht dazu bringen kann, daß sie sich und den einfallenden Strahl gegenseitig durchdringen und so durch Interferenzerscheinungen die Gitter abbilden. Aber das Fehlen der Röntgenstrahllinsen ist nicht des einzige Hindernis für eine wirkliche optische Abbildung der Atomanordnung. Ein Raumgitter läßt sich überhaupt nicht, wie Vf. ableitet, in demselben Sinn abbilden wie ein einfaches oder Kreuzgitter. Eine genaue Kenntnis des Feinbaues erhält man eigentlich nicht durch optische Abbildung, sondern durch Kombination der Durchstrahlungsergebnisse bei verschiedenen Richtungen und Wellenlängen. Man hat ferner als Leitfaden dabei die chemischen Kenntnisse über die im Krystall verbundenen Elemente, die physikalischen über das Zerstreuungsvermögen der verschiedenen Atome für Röntgenstrahlen, die krystallographischen Kenntnisse über die Einordnung der Krystalle in die 32 Klassen und die mathematische Theorie der einfachen und zusammengesetzten Raumgitter. (Naturwissenschaften **8**. 968—71. 10/12. 1920, Berlin-Zehlendorf.) Byk.

K. Schreber, *Die Genauigkeit der Zustandsbeobachtungen und die Berechnung der Umkehrpunkte der Drosselerscheinung.* (Vgl. Ztschr. f. kompr. u. fl. Gase **21**. 1 ff.; C. **1921**. III. 198). Wenn es auch ein Fortschritt der Wissenschaft war, als Amagat bei der Darst. der Zustandsbeobachtungen $pv = f(p)$ aufzeichnete, so sind doch seine Beobachtungen nicht genau genug, um mit ihrer Hilfe die Umkehrpunkte der Drosselwrkg. auswerten zu können. Aus diesem Grunde müssen auch die auf Amagats Beobachtungen sich stützenden Berechnungen von Jakob (Physikal. Ztschr. **22**. 65; C. **1921**. III. 204) als unsicher bezeichnet werden. (Physikal. Ztschr. **22**. 335—36. 1/6.) Splittgerber.

C.-E. Guye und **A. Morein**, *Über die innere Reibung von Quarzfäden bei hohen Temperaturen.* Bei der Bedeutung von Quarzfäden als Aufhängevorrichtungen feiner physikalischer App. kommt ihren physikalischen Eigenschaften Interesse zu. Im Gegensatz zur Torsionskraft ist die Reibung bei den Torsionsschwingungen, wenigstens bei höheren Tempp. noch nicht genügend bekannt. Für tiefere Tempp. hatte sich das logarithmische Dekrement von Quarzfäden im Gegensatz zu dem von Metallfäden als unabhängig von der Amplitude ergeben. Die Unters. bei höheren Tempp. wird durch die vergleichsweise bedeutende Reibung erleichtert. Man kann sich dann der Methode des doppelten Fadens nach C.-E. Guye und V. Frécdericksz (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1066; C. **1910**. I. 595.) bedienen. Es wurde auch der Einfluß des Fadendurchmessers auf das Dekrement studiert. Die Theorie der gedämpften Schwingungen wird für den vorliegenden Fall entwickelt. Der App. besteht aus zwei Messingzylindern, von denen der obere den Stahlfaden enthält, der das schwingende System trägt. Ein W.-Bad sorgt dabei für Temp.-Konstanz. Ein Ring gestattet, das Trägheitsmoment der Torsionsschwingungen zu verändern. Die Beobachtung der Schwingungen geschieht mit Spiegel und Skala. Der untere Zylinder enthält den Quarzfaden selbst samt einer elektrischen Heizvorrichtung. Die Quarzfäden waren von Heraeus in Hanau geliefert. Die Schwingungen werden durch einen Elektromagneten eingeleitet. Die Temp. wird aus der Stromstärke im elektrischen Ofen bestimmt. Die Schwingungen, bezw. ihr Dekrement werden photographisch aufgenommen. Die Verss. erstreckten sich auf drei Fäden von 0,208, 0,320 und 0,654 mm Durchmesser. Die erste Messung geschah in allen Fällen bei einer Temp. von 325°, von der nach einigen Messungen bei Zwischentempp. zu Zimmertemp. übergegangen wurde. Die Messungen wurden dann bei steigender Temp. wiederholt. Vor jedem Vers. hatte der Faden zwei Stdn. lang konstante Temp. Von der Richtung des Temp.-Wechsels wie von der Amplitude der Schwingungen ist das beobachtete Dekrement unabhängig. Auch das Trägheitsmoment spielt keine Rolle. Das steht im Gegensatz zu der Theorie

der inneren Reibung, die ihren Koeffizienten proportional der Geschwindigkeit annimmt; diese Theorie ist daher hier nicht zulässig. Am meisten charakteristisch ist der Einfluß des Fadendurchmessers nicht nur auf den absol. Wert des Dekrements λ bei einer bestimmten Temp., sondern auch auf seinen Temp.-Koeffizienten. Das Dekrement nimmt zunächst mit der Temp. ab, geht durch ein Minimum, um dann anzusteigen. Der dünnste Faden hat ein solches Minimum bei 200°, der mittlere bei 150°, der stärkste bei 100°. Bei 325° ist bei dem feinsten Faden λ kleiner als bei Zimmertemp., bei dem mittleren etwa ebenso groß, bei dem stärksten erheblich größer. Bei Zimmertemp. sind die λ der drei Fäden nicht sehr verschieden. Immerhin ist λ um so kleiner, je stärker der Faden. Nach zum Teil experimenteller Diskussion einiger anderer Erklärungsmöglichkeiten schließen Vff., daß das verschiedene Verh. der einzelnen Fäden seinen Grund in einer verschiedenen physikalischen Struktur haben muß, die danach vom Durchmesser abhängig zu sein scheint. Bei längerem Erwärmen auf 325° soll eine Änderung der inneren Struktur eintreten, die um so schneller vor sich geht, je dünner der Faden ist. Daher sind die Resultate mit dem dünnsten Faden die maßgebendsten, da dieser sich seinem definitiven Endzustand am nächsten befinden dürfte. Die Erwärmung scheint eine Art Zwangszustand nach Art eines Abschreckungszustandes zu beseitigen. Im ganzen ist das Verh. des Quarzes bzgl. der Temp.-Abhängigkeit der inneren Reibung derjenigen von Jenaer Glas ähnlich. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] **2**. 351 bis 371. September—Oktober 1920; Genf, Physikal. Lab. d. Univ.) Byk.

Georges Moreau, *Untersuchung über die Stoßdauer.* Die Dauer des Stoßes zwischen zwei Körpern hängt von ihrer Form, ihrer chemischen Beschaffenheit und ihrer Geschwindigkeit ab. Bei den Verss. des Vfs. fiel eine harte, wenig deformierbare Stahlkugel ohne Drehung senkrecht auf eine dicke, unbewegliche Platte mit ebener Begrenzung, deren Material wechselte. Die Kugel dringt mehr oder weniger tief in die Platte ein und prallt nach dem Stoß zurück. Bei seiner Unters. wird der Vf. zur Definition eines Koeffizienten der dynamischen Härte geführt, der die Natur des gestoßenen Körpers in dem gleichen Sinne charakterisiert wie der statische *Härtekoeffizient nach Brinell.* Dieser dynamische Koeffizient steht in näherer Beziehung zum elektrischen Widerstand bei der Berührung, so daß man ihn mittels einer elektrischen Widerstandsmessung ermitteln kann. Die Stoßdauer wird durch ballistische Beobachtung des Stromes während der Berührung von Kugel und Platte gemessen. Bestimmt wird die gesamte Stoßdauer, die Dauer der effektiven Berührung, die Phasen des Stoßes, sowie deren Dauer, die dynamische Härte der Körper, aus denen die Platten bestehen, der elektrische Widerstand eines Kontaktes, der sich an einen Stoß anschließt. Die Platten bestanden bei den verschiedenen Verss. aus *Gußeisen*, *Stahl*, weichem *Fe*, *Ebonit*, *Retortenkohle*, *Kautschuk*, *Cu*, *Messing*, *Al*, *Zn*, *Sn*, *Pb*, *Diabas*, schwarzem *Marmor* von Namur, Pflastersteinen, *Serpentin*, *Kork* Der Rückstoßkoeffizient erlaubt, die einzelnen Stoßphasen voneinander zu trennen, nämlich das Eindringen, die Rk., der Übergang in die Oberflächenschicht. (Ann. de Physique **14**. 306—33. November-Dezember 1920.) Byk.

H. Hartridge und **R. A. Peters**, *Oberflächenspannung auf Öl-Wasserschichten.* Demonstration von Beeinflussung der Oberflächenspannung zwischen Olivenöl und W. durch die p_H des W. Wenn sie niedrig ist (sauer), ist die Spannung groß und umgekehrt. Um den isoelektrischen Punkt herum ändert sich bei Änderung von $p_H \pm 1{,}0$ die Spannung um 35%. Bei Bzn. ist die Zahl viel kleiner, bei Parafin Null. Man muß die Öle völlig von Fettsäuren befreien (öfter Kochen mit W.). Vff. hoffen, auf diesem Wege eine Methode zur Best. der [H·] in physiologischen Fll. ausarbeiten zu können. (Journ. of Physiol. **54**. XLI. 7/12. [16/10.*] 1920.) Mü.

J. N. Brönsted, *Der Einfluß von Salzen auf chemische Gleichgewichte in Lösungen.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 1448; C. **1921**. I. 390.) Vom Stand-

punkt der Theorie der vollständigen Dissoziation starker Elektrolyte führt die Auffassung des Löslichkeitsphänomens, das wl. Salze darbieten, zur Annahme einer verstärkten Dissoziation schwacher Elektrolyte auf Zusatz von Salzen zu ihren Lsgg. — Vf. gibt vom selben Standpunkt aus auch eine Erklärung für die Wrkg. des Salzzusatzes bei Mischungen, in denen Salze regulatorisch wirken sollen, und bei Indicatorgleichgewichten. (Journ. Chem. Soc. London **119**. 574—92. Mai. 1921. [28/12. 1920.] Kopenhagen, Polytechn. Inst.) Sonn.

Karl Przibram, *Über die Ladung elektrischer Figuren.* (Vgl. Wien, Anz. 1920. 110; C. **1920**. III. 863.) Es wird die auf den elektrischen Figuren sitzende Ladung elektrometrisch gemessen. Die positiven Figuren zeigen unter gleichen Umständen größere Ladungen als die negativen. Hieraus ergibt sich mit Hilfe der von Pedersen gemessenen Ausbreitungsgeschwindigkeiten eine größere Leitfähigkeit der positiven Entladungsbahnen, woraus die wichtigsten polaren Unterschiede der Figuren erklärt werden. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien [2a] **128**. 1203—21. [10/7.*].) Wohl.

Hans Busch, *Über die Erwärmung von Drähten in verdünnten Gasen durch den elektrischen Strom.* An einem in verd. H_2 ausgespannten Fe-Draht zeigt unter gewissen Bedingungen die Stromspannungskurve eine Unstetigkeit, derart, daß wenn man die Spannung e als Ordinate aufträgt, ein geradliniges achsenparalleles Stück auftritt. In einem gewissen Spannungsintervall bleibt also der Strom konstant. Diese Eigenschaft wird in der Technik z. B. bei den Anlaßwiderständen kleinerer Motoren benutzt. Vf. versucht, die Erscheinung im Rahmen einer allgemeinen Unters. des Verh. elektrisch geheizter Drähte in verd. Gasen aufzuklären. Ausgegangen wird dabei von der Gleichung der Wärmebilanz, wobei R (Widerstand) und die pro Sekunde abgeführte Arbeit A Funktionen der Temp. T sind. $R(T)$ kann als Temp.-Funktion als bekannt angesehen werden, A als Temp.-Funktion dagegen bestimmt Vf. selbst neu. Als Ursache der Wärmeentziehung durch das umgebende Gas kommt wesentlich nur die Wärmeleitung in Betracht. Bei niedrigeren Gasdrucken wird der Wärmeübergang durch den zwischen der h. Drahtoberfläche und der unmittelbar daran grenzenden Gasschicht auftretenden Temp.-Sprung verkleinert. Die Verss. wurden in der Weise angestellt, daß durch den zu untersuchenden Draht ein gemessener Strom i geschickt wurde, u. die Klemmenspannung e an seinen Enden bestimmt wurde. Dann ist im stationären Zustand die abgegebene Wärmemenge gleich der zugeführten elektrischen Energie $e \cdot i$, die Temp. läßt sich aus dem Widerstand R ermitteln, wenn dieser als Temp.-Funktion bekannt ist. Der zur Füllung verwendete H_2 wurde elektrolytisch aus KOH mit Ni-Elektroden entwickelt und mit $CaCl_2$ und P_2O_5 getrocknet. Als Drahtmaterial bei der Best. von $A(T)$ wurde zunächst nicht Fe, sondern Pt benutzt, das zur Temp Best. geeignet ist und eine reine, gut definierte Oberfläche besitzt; es waren Haardrähte von 0,0513 mm Durchmesser und 10 cm Länge. Als Fehlerquellen kommen in Frage der Wärmewiderstand der Glaswand und die endliche Drahtlänge (Wärmeableitung durch die Zuführungen). Beide werden mathematisch diskutiert. Zur Ermittlung der Widerstandsfunktion $R(T)$ für das verwendete Pt wurde der Draht auf ein Glimmerkreuz gewickelt, dieses in ein mit verd. H_2 gefülltes Glasgefäß eingeschmolzen und das so hergestellte Widerstandsthermometer mit einem im Siedeapp. geeichten Pt-Widerstandsthermometer von Heraeus im Paraffinölbade zwischen 0 und 380° in Stufen von 20° verglichen. Um den Wärmeverlust durch Leitung von dem durch Strahlung zu trennen, wurde der letztere im äußersten Vakuum für sich bestimmt. Der Strahlungsanteil kommt nur bei tiefen Drucken merklich in Betracht. Für $A(T)$ ergibt sich ein Gesetz von der Form:

$$A(T) = \text{konst.}\ (T^{3/2} - T_0^{3/2}),$$

wenigstens für hohen Druck. Mit abnehmendem Druck nimmt A ab, und zwar um

so mehr, je höher die Temp. ist. Bei Drucken von etwa 0,3 mm bildet sich in der $A(T)$-Kurve bei etwa 130° ein Knick heraus. Die berechneten Wärmeleitvermögen stimmen mit denen anderer Beobachter nicht überein. Ein Schluß auf die Temp.-Abhängigkeit des Temp.-Sprungkoeffizienten kann aus den Rechnungen des Vfs. nicht gezogen werden. Mittels der ermittelten Funktion ist es möglich, die Stromspannungskurven für Drähte aus beliebigem Material zu konstruieren. Die dazu benötigten Funktionen $R(T)$ entnimmt Vf. der Literatur. Die graphische Konstruktion für Fe-Drähte ergibt das überraschende Resultat, daß die $e(s)$-Kurven, nachdem sie von kleinen Werten des Stromes und der Spannung an in ständig zunehmendem Maße gestiegen sind, zurückbiegen sollten, d. h. daß der Strom, der mit der Spannung zunächst ansteigt, ein Maximum erreicht u. mit weiter wachsender Spannung wieder abnimmt. Die Bedingungen für das Auftreten derartiger rückfallender Charakteristiken werden mathematisch aufgesucht. Beobachtet sind sie niemals worden. Dies liegt an ihrer mangelnden Stabilität. Bei zwei gleichen in Reihe geschalteten Widerständen mit rückfallender Charakteristik ist der Zustand gleicher Temp. beider Widerstände stets labil. Praktisch ergibt sich bei rückfallender Charakteristik die eingangs beschriebene Konstanz über einen großen Spannungsbereich. Die Temp. ist nicht längs des ganzen Drahtes konstant, wenn man stabile Zustände in Betracht zieht. Im Anschluß an die entwickelte Theorie wurden die Stromspannungskurven von Fe-Drähten von 0,0513 mm Durchmesser aufgenommen. Es zeigt sich in der Tat auf dem ansteigenden Aste der Charakteristik das scharfe Strommaximum, von dem aus der Strom sprungweise auf den konstanten Normalwert übergeht. Auch das Wiederansteigen des Stromes auf dem absteigenden Ast der Charakteristik kurz vor dem Wiedererreichen des ansteigenden Astes ist deutlich ausgeprägt. Auch die zahlenmäßige Übereinstimmung mit der Theorie ist befriedigend. Besonders günstig für die Beobachtung ist der Umstand, daß beim Fe der rückfallende Teil der Charakteristik gerade in dem Temp.-Gebiet beginnender Glut liegt, so daß auf dem senkrechten Teil der Charakteristik der h. Teil des Drahtes glüht, der k. nicht, und so die Temp.-Verteilung direkt mit dem Auge zu beobachten ist. Bei den höchsten verwendeten Spannungen erlitt der Draht infolge der hohen Temp. bereits merkliche dauernde Änderungen. Bei zwei in Serie geschalteten Fe-Drähten wurden entsprechend der Theorie zwei Strommaxima beobachtet. Bei Verss. mit Ni-Drähten fehlte das ausgeprägte Strommaximum. Da bei der berechneten isothermen Charakteristik Maximal- u. Minimalstrom kaum merklich voneinander verschieden sind, ist das nicht anders zu erwarten. Auch bei Verss. mit *Cu*, *Ag* u. *W* zeigten sich manchmal ähnliche Erscheinungen. Bei Cu und Ag trat bei günstigstem Gasdruck das charakteristische Erglühen auf einer kurzen, scharf abgegrenzten Strecke des Drahtes auf, die Temp. aber stieg dabei so hoch, daß der Draht bald durchbrannte. Die Theorie, welche auch bei diesen Metallen rückfallende Charakteristiken erwarten läßt, wird so qualitativ bestätigt. Die bei Fe Drähten beobachtete Hysteresis erklärt sich durch den Aufbau des Drahtes aus Krystalliten, der den Querschnitt ungleichmäßig macht und so den Fall einer Zus. des Drahtes aus einer endlichen Anzahl sehr kurzer Teilwiderstände realisiert, für den die Theorie in der Tat Hysteresis erwarten läßt. (Ann. der Physik [4] **64**. 401—50. 10/3. 1921. [Sept. 1920.] Göttingen, Univ.) Byk.

G. Aliverti, *Über den Kontraktionszustand elektrolytischer Metallniederschläge.* (Vgl. G. G. Stoney, Proc. Royal Soc. London. Serie A. **82**. 172; C. **1909**. I. 1959.) Die Messungen wurden nach der Methode von Stoney ausgeführt. Hauptziel der Unters. war, festzustellen, ob die beobachtete Kontraktion als ein thermischer Effekt anzusehen ist. Verfasserin kommt auf Grund ihrer Verss. dazu, die thermische Erklärung abzulehnen, u. sieht die Kontraktion als durch eine Art Oberflächenspannung der metallischen Schicht bedingt an, die von der Art abhängt, in der das Metall sich aus der

wss. Lsg. seines Salzes ausscheidet. Die Temp.-Änderungen in der Nähe der Kathode sind bei den benutzten Stromstärken sehr klein. Die Spannung der Flächeneinheit des *Ni*-Nd. auf verschiedenen Kathodenmetallen ist merklich unabhängig von deren Natur; *Cu*- und *Ag*-Ndd. werden stets in kontrahiertem Zustand erhalten, unabhängig vom Kathodenmetall. Ndd., die ohne äußere EK. durch Eintauchen der auf einer Seite gefirnisten Kathode in die Lsg. des betreffenden Salzes erhalten werden, zeigen eine größere Spannung als die unter Elektrolyse erhaltenen Schichten. Das gilt für Cu auf Fe und für Ag auf Cu. Die beobachteten Spannungen per qcm sind von der Größenordnung $0{,}3 \cdot 10^{-9}$ Dynen. Mangels eines geeigneten Firnis konnte die Kontraktion nur bis 60° aufwärts studiert werden. Die Kontraktion nimmt ab, wenn die Badtemp. zunimmt; Gelatinezusatz beeinflußt bei Ni die Kontraktion nicht, wohl aber ein solcher von Strychnin. Zusatz von Alkali oder Säure zu der elektrolysierten Lsg. von $NiSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ ist von Einfluß auf die Kontraktion, bei 2 Volumproz. H_2SO_4 geht die Kontraktion in eine Dilatation über. Vf. untersucht ferner die Spannung bei Stromunterbrechung und Wiederaufnahme der Elektrolyse und dazwischen eingeschobenen Kurzschluß der der Zelle ohne EK., d. h. unter Polarisation. Dabei treten Minima der Spannung auf. Daß auch nach Stromunterbrechung die Biegung des unter dem Ni befindlichen Kathodenmetalls fortdauert und sich teilweise noch verstärkt, spricht gegen einen rein thermischen Charakter der Erscheinung. Für die in sauren Lsgg. auftretende Dilatation wird eine theoretische Erklärung gegeben. Der neben dem Ni in diesem Falle abgeschiedene H_2 soll die Kontraktion in eine Dilatation überführen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **29**. I. 453—57. 4/6. 1920. Turin, Physik. Inst. d. Univ.) Byk.

Harold A. Fales, *Eine Untersuchung über die gesättigte Kaliumchlorid-Kalomelzelle. Berichtigung.* Einige Tabellenwerte in der Arbeit Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 2452; C. **1921**. III. 9) werden berichtigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 302. Februar.) Bugge.

Joh. Plotnikow, *Photochemische Studien.* XI. *Photochemische Gleichgewichte.* (X. Mitt. vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **19**. 225; C. **1920**. III. 298.) Unter Anwendung der in der früheren Arbeit (s. o.) aufgestellten photochemischen Grundgesetze leitet der Vf. die Formeln für die Gleichgewichtskonstante bei photochemischen Gleichgewichtszuständen ab. Er unterscheidet dabei die Dunkellichtgleichgewichte von den reinen Lichtgleichgewichten: bei den ersteren ist der eine der beiden Teilvorgänge, die zum Gleichgewichte führen, eine Lichtrk., der zweite, entgegengesetzt verlaufende, eine Dunkelrk.; bei den letzteren sind beide Vorgänge Lichtrkk. Im Anschluß daran werden die in der Praxis am meisten vorkommenden Dunkelgleichgewichte behandelt, die durch das Licht verschoben werden. In gleicher Weise wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Lichtrkk., die zu einem Gleichgewichtszustand streben, mathematisch bebehandelt; einzelne spezielle Fälle erfahren eine nähere Betrachtung. Endlich wird noch der Fall des Scheingleichgewichtes erörtert, welches bei irreversibeln Vorgängen eintreten kann, wenn z. B. der Stoff A sich im Licht in den Stoff B verwandelt, und gleichzeitig ein Stoff C hinzugefügt wird, der sich mit B zu einem neuen Stoff D verbindet. Bei bestimmten Konzentrations- u. Versuchsverhältnissen können dann die Geschwindigkeiten der beiden Vorgänge, durch die B einerseits entsteht, andererseits verschwindet, einander gleich werden, so daß scheinbar ein Gleichgewicht entsteht. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik und Photochemie **20**. 93—122. Nov. [Juli.] 1920.) Böttger.

J. Plotnikow, *Photochemische Studien.* XII. *Einfluß der Temperatur auf die photochemischen Vorgänge.* (XI. Mitt. vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik und Photochemie **20**. 93; vorst. Ref.) Der Temp.-Koeffizient der gewöhn-

lichen Dunkelrkk. ist eine Funktion der Temp. Die tiefste Temp., für die bisher eine Messung ausgeführt wurde, ist —100°; bei dieser Temp. hat der Temp.-Koeffizient der Addition von Brom an Äthylen den größten bisher überhaupt beobachteten Wert 6,2. Für die gewöhnlichen Tempp. (0—100°) ist der Temp.-Koeffizient im Durchschnitt 2,5, für hohe (1000° und darüber) im Durchschnitt 1,3. Die Kurve Temp.-Koeffizient-Temp. strebt in der Richtung nach höheren Tempp. asymptotisch dem Wert 1 zu; der Verlauf des anderen Kurvenastes kann aus Mangel an Versuchsdaten noch nicht angegeben werden. — Bei der Mehrzahl der Lichtrkk. ist der Temp.-Koeffizient klein (1,03 ± 0,03). Der Vf. bildet aus den hierher gehörenden Rkk. eine erste Gruppe, der er eine zweite und dritte gegenüberstellt, bei denen der Temp.-Koeffizient größer (1,20, bezw. 1,40 ± 0,03) ist. Verss. über den Einfluß der Wellenlänge auf den Temp.-Koeffizient liegen nur in geringer Zahl vor; nach Padoa und Butironi (Gazz. chim. ital. **47.** 6.; C. **1917.** I. 474) ist er beim Chlorknallgas im grünen Licht (550—530 $\mu\mu$) 1,50, im ultravioletten (400—350 $\mu\mu$) und violetten (460—440 $\mu\mu$) 1,17 und 1,21, während sein Wert im weißen Licht 1,15—1,45 beträgt. Für den Temp.-Koeffizienten der photograpischen Platten werden Werte angegeben, die zwischen 1,00 und 1,09 liegen. Bei phototropen organischen Verbb. wurden von Padoa (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **24.** 824; C. **1915.** II. 577) der Wert des Temp. Koeffizienten ermittelt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **20.** 125—134. Januar 1921. [1/7. 1919.]) Böttger.

Otto Hahn, *Radioaktivität und Elementenforschung.* Populäre Übersicht über Radioaktivität und Isotopie. (Umschau **1921.** 10—11. 1/1. 18—21. 8/1. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie.) Byk.

Robert W. Lawson, *Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 118. Der Aggregatrückstoß als Begleiterscheinung des Zerfalls α-strahlender Substanzen.* (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien [2a] **128.** 795—830. [6/3.*]. — C. **1920.** III. 431.) Wohl.

W. Wien, *Zur Entdeckung der Röntgenstrahlen vor fünfundzwanzig Jahren.* Würdigung der Entdeckung der Röntgenstrahlen aus der Lage der physikalischen Forschung zurzeit der Entdeckung. (Naturwissenschaften **8.** 961—62. 10/12. 1920. München.) Byk.

M. Born, *Die physikalische Natur der Röntgenstrahlen.* Populäre Darst. Nachweis des periodischen Charakters der Röntgenstrahlung durch v. Laue, Gesetze des kontinuierlichen Röntgenspektrums und der Röntgeneigenstrahlung. (Umschau **1921.** 29—32. 15/1.) Byk.

Friedrich Rinne, *Röntgenstrahlen und Krystallographie.* Die Harmonie der Röntgenstrahlung mit der Dimensionierung des Feinbaues der Krystalle erkannt und ihre Nutzanwendung für die Beugung der Röntgenstrahlen divinatorisch erschaut zu haben, ist das Verdienst von v. Laue. So wurde die Möglichkeit gegeben, alles Krystalline in seinem Feinbau zu prüfen und die Lage der Raumgitterpartikel nach Koordinaten festzulegen. Es ist so die Übertragung der Morphotropielehre, des Isomorphismus, der Isotypie, auch der Modifikationserkenntnisse ins Leptonische (Feinbauliche) möglich geworden. Krystallstrukturlehre bedeutet zugleich Stereochemie des geordneten festen Zustandes. Es sind zum ersten Male experimentell gefertigte Stereogramme nach Maß und Zahl geschaffen an Stelle mancher Phantasiegebilde der Strukturlehre, namentlich der anorganischen Chemie von früher. Beantwortbar erscheint jetzt auch die Frage nach dem Verbleiben des chemischen Moleküls bei der Wandlung der Materie aus dem amorphen in den krystallinen Zustand. (Naturwissenschaften **8.** 971—73. 10/12. 1920. Leipzig.) Byk.

Ernst Wagner, *Über die Grundlagen der Röntgenspektroskopie.* Die Laue'sche Beugungserscheinung am Krystallgitter besitzt nur ganz bestimmte Beugungs-

richtungen, keine Spektren wie im optischen Strichgitter, und jeder Richtung kommt ihr eigene Wellenlänge zu. Demnach setzt ihr Zustandekommen ein kontinuierliches primäres Spektrum (weißes Röntgenlicht) voraus, aus dem die Krystallinterferenzen sich die ihr zukommenden monochromatischen Bereiche auswählen können. Wäre das primäre Röntgenlicht monochromatisch, so würde es im allgemeinen den Krystall ungebeugt durchsetzen, und nur bei zufälliger Übereinstimmung seiner Wellenlänge mit der eines oder des anderen abgebeugten Strahles würde dieser und nur dieser zur Erscheinung kommen. Vf. zeigt, in welchem Sinne es nach den Braggs erlaubt ist, die abgebeugten Strahlen durch Reflexion an den Atomreihen entstanden zu denken. Die auf Grund der Reflexionstheorie abgeleitete Gleichung der Braggs führt unmittelbar zur Konstruktion ihres Spektrometers mit dem Drehkrystall. Die Spektralanalyse des langwelligen Röntgengebietes erfordert wegen der starken Absorbierbarkeit dieser Strahlen einen Vakuumspektrographen. Bei sehr genauen Messungen der Gitterkonstante, die für die Wellenlängebest. in absol. Masse erforderlich ist, macht sich die Wärmebewegung der Moleküle bemerklich. (Naturwissenschaften 8. 973—78. 10/12. 1920. München.) Byk.

W. Kossel, *Über die Bedeutung der Röntgenstrahlen für die Erforschung des Atombaues.* Vf. setzt die Rutherford-Bohrsche Atomtheorie auseinander, deren experimentelle Grundlagen sich durch die Laueische Entdeckung der Interferenz der Röntgenstrahlen verschärfen ließen. Den Laueschen Röntgenlinien entsprechen keine Absorptionslinien. Sie haben vielmehr den Charakter von Fluoreszenzstrahlung, sofern sie durch Absorption von Wellen größerer Schwingungszahl erzeugt werden können. Vf. setzt für die Emission und Absorption von Röntgenstrahlen die Vorstellung auseinander, nach der dabei das Herausreißen innerer u. Nachfallen äußerer Elektronen eine Rolle spielt. Es ergeben sich daraus Wechselbeziehungen für die Schwingungszahlen der einzelnen Röntgenserien. Auf eine Anordnung der Elektronen in Schalen deutet der regelmäßige Wechsel der chemischen Eigenschaften mit wachsender Elektronenzahl hin. Neben den Kreisbahnen der Schalen treten noch elliptische auf. (Naturwissenschaften 8. 978—84. 10/12. 1920. München.) Byk.

T. R. Merton, *Über den Einfluß der Konzentration auf die Spektra leuchtender Gase.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **96**. 388; C. **1920**. I. 768) Vf. stellte Verss. an, um zu sehen, ob die Linienverbreiterung im Falle von *Na* u. *Li* auf quasi-chemische Wrkgg. dieser beiden Metalle aufeinander im Dampfzustande zurückgeführt werden kann. Doch sind Verbb. zwischen diesen beiden Elementen ausgeschlossen. *He* und H_2 beeinflussen gegenseitig ihre Linienbreite erheblich. Die Einschaltung einer Funkenstrecke oder eines Kondensators ändert in diesen wie in ähnlichen Fällen die relativen Intensitäten der Linien beider Elemente. Man hat dies gewöhnlich auf die Änderung der elektrischen Bedingungen als solche geschrieben. Doch scheint es, als ob diese auch indirekt dadurch wirken können, daß sie die relativen Mengen der Gase in der Capillarröhre der Entladungsröhre verändern. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **98**. 255—60. 3/11. [10/11] 1920. Univ. Oxford.) Byk.

J. Geißler, *Einige elementarmechanische Betrachtungen und ihre kritische Bedeutung für die Thermodynamik.* Vf. beschreibt ein Modell, dessen Energiegleichung für einen Spezialfall analog der Helmholtzschen Gleichung $A - U = T\frac{dA}{dT}$ lautet, und entwickelt an ihm verschiedene auf thermodynamische Verhältnisse übertragbare Energiebeziehungen Vf. sucht nachzuweisen, daß für A die exakte Bezeichnung Arbeitspotential und für $T \cdot \frac{dA}{dT}$ kinetisches Potential heißen muß, und formuliert den zweiten Hauptsatz: „Änderungen der latenten Wärme

und Änderungen des kinetischen Potentials stimmen miteinander überein". (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 209—15. 1/5. Königshütte, O.-S.) Wohl.

William R. Fielding, *Aggregation beim Schmelzpunkt.* Es besteht eine Beziehung zwischen F. und At.-Gew. bei den Elementen; aber diese Beziehung ist keine einfache Proportionalität. Um das Gesetz der Abhängigkeit zu formulieren, nimmt Vf. beim F. eines Elementes oder auch einer Verb. eine Aggregation oder Polymerisation unter B. komplexer Moleküle an, die er als Meltiküle (melting point = Schmelzpunkt) bezeichnet, u. deren Gew. er Meltikulargewicht nennt. Durch geeignete Annahmen über den Grad der Aggregation, bezw. die Höhe des Meltikulargew. kann Vf. die FF. gegen die Meltikulargeww. auf einer parabolischen Kurve auftragen. Br u. J wird beim F. je das 5-fache Meltikulargew. des n. At.-Gew. zugeschrieben. Für Cl ergibt sich dann z. B. eine Aggregation R zu 7 Molekülen, für Na 26, Hg 1,74. Es wird weiter eine Formel aufgestellt, die die spezifischen Wärmen beim F. mit den FF. und den Werten von R in Beziehung setzt. Es soll $\frac{T \cdot s}{R} = 4{,}15$ sein. (T ist der F. in absol. Maße, s die spezifische Wärme). Vf. teilt die Parabel zur Darst. der FF. und spezifischen Wärme in 5 Gebiete. Bei den Edelgasen fällt die spezifische Wärme der Reihe entlang. Beim Fortschreiten im periodischen System nimmt die spezifische Wärme mit wachsendem At.-Gew. ab. Die berechnete Atomwärme fällt regelmäßig größer als die beobachtete aus, besonders bei O_2. Bei den Elementen mit hohem F. sind die Beobachtungen weniger genau. Vf. gibt eine Übersicht der R-Werte für die meisten Elemente, wobei R von 0,25 bei He bis zu 726 bei C schwankt. Zum Schluß wird die Betrachtung auf Verbb., insbesondere auch Hydrate, ausgedehnt. (Chem. News 120. 241—42. 21/5. 255—56. 28/5. 302 bis 303. 25/6. 121. 87—88. 20/8. 150—53. 24/9. 1920.) Byk.

Jean Timmermans, *Untersuchungen über die Erstarrungstemperatur der organischen Verbindungen. V. Über die Alternanz gerade-ungerade und das Minimum der Schmelztemperatur in homologen Reihen.* (IV. vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 62; C. 1921. III. 287.) Vf. schließt sich der Theorie von Hinrichs (Ztschr. f. physik. Ch. 8. 232) an, nach der Verb. mit offener Kette bei ungerader Zahl der C-Atome infolge des geringeren Trägheitsmomentes des Moleküls niedriger schmelzen müssen als Verbb. von gerader C-Zahl. Die Existenz von alternierenden Reihen ist eine ganz allgemeine Erscheinung; in den typischen Fällen, z. B. bei den Fettsäuren, den Homologen der Oxalsäure, den Glykolen und den Diaminen schm. die Verb. mit ungerader C-Zahl niedriger als die vorhergehende Verb. mit gerader C-Zahl; in anderen Fällen, z. B. bei den Paraffinen u. Ketonen, äußert sich die Alternanz nur in einem verhältnismäßig stärkeren Ansteigen des F. beim Übergang von einem ungeraden Glied zu dem nächst höheren geraden Glied. Ist das Molekül in bezug auf die Mitte der Kette nicht s., so können die ungeraden Glieder auch höher schmelzen: dies ist der Fall bei der Pentanon-4-säure-1, Hexanon-5-säure-1 und Heptanon-6-säure-1, ferner bei den monosubstituierten Homologen der Malonsäure, den salzsauren primären Aminen, bei den Monohalogenderivv. der Paraffine und den Äthylestern der Fettsäuren. Ein Minimum des F. zeigen für C_1 die Amide der Fettsäuren und die Ester der Essigsäure, für C_2 die Alkylhalogenide und die Aldehyde, für C_3 die Paraffine, 1,2-Alkylene, diprimäre Dibromide und Dijodide, primäre Alkohole, Glykole, Amine und Diamine, Oxysäuren, Ketone, Dimethyl- und Diäthylester der zweibasischen Säuren, Alkylbenzole, für C_4 höchste Ketosäuren und disubstituierte Malonitrile, für C_5 1,2-Dibromide, Fettsäuren, zweibasische Säuren, für C_6 Äther $C_2H_5 \cdot O \cdot C_nH_{2n+1}$ (?), für C_7 o-Toluidide, p-Bromanilide, β-Naphthylamide, für C_8 p-Toluidide u. ihre o-Bromderivv., Monoalkylmalonsäuren, für C_9 Anilide (?), für C_{10} Ester der Caprylsäure. Nach der Theorie von Hinrichs kann die Existenz eines Minimums auf einen Wechsel der Rotationsachse des

Moleküls zurückgeführt werden. (Bull. Soc. Chim. Belgique **30**. 89—97. April. [5/3.].) Richter.

Faillebin, *Über einige Gemische mit minimalem Siedepunkt.* Folgende Mischungen mit einem Minimum des Kp. wurden beobachtet: *Propylacetat* + W. mit 15,4% W., $Kp._{781}$ 83°. — *n-Butylacetat* + W. mit 27,0% W., Kp_{765} 90,5°. — *Benzylacetat* + W. mit 87% W., Kp. 99,2°. — *n-Propylalkohol* + n-Propylacetat mit 49,8% Acetat, $Kp._{769}$ 94,8°. — *Äthylbenzoat* + W., Kp. 98,5°. — *n-Butyl-n-butyrat* + W., Kp. 97°. — *Phenylessigsäureäthylester* + W., Kp. 99,4°. — *Oxalsäurediäthylester* + W., Kp. 97,5°. — *Methylacetat* + W., Kp. ca. 53—54°, trübt sich bei starkem Abkühlen. — *Ameisensäureäthylester* + W., Kp. 53—53,5°. — *Methylalkohol* + *Äthylacetat*, Kp_{769} 62,2°. — *n-Butylalkohol* + *Isobutylacetat*, Kp_{763} 113°. — Einen konstanten Kp. beobachtet man auch bei *Methyljodid* (37°) und *Isobutylbromid* (74,5°), solange noch keine Hydrolyse eingetreten ist. — Folgende D.D. wurden bestimmt: *n-Butylacetat*, D.°$_0$ 0,903. *Benzylacetat*, D.°$_0$ 1,074. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 272—73. 20/5. [19/3.].) Richter.

W. Herz, *Dampfdruckregelmäßigkeiten VI.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **24**. 333; C. **1919**. I. 269.) Vf. wendet sich gegen die Auffassung v. Rechenbergs (Ztschr. f. physik. Ch. **95**. 154; C. **1920**. III. 575), daß die von letzterem modifizierte Dühringsche Dampfdruckregel ein allgemeines Naturgesetz sei. Dem von v. Rechenberg entwickelten Begriff des „Nullpunkts der Verdampfung" mißt Vf. nur empirische Bedeutung bei u. zeigt in 2 Tabellen, daß für die von v. Rechenberg berechneten Nullpunkte der Verdampfung weniger exakte Regelmäßigkeiten gelten als für gemessene Kpp. bei niedrigem Druck. (Zeitschr. f. Elektrochem. **27**. 216 bis 218. 1/5. [9/2.] Breslau, Univ.) Wohl.

B. Anorganische Chemie.

W. Jaeger und **H. v. Steinwehr**, *Die Wärmekapazität des Wassers zwischen 5 und 50° in internationalen Wattsekunden.* (Vgl. Ann. der Physik [4] **58**. 487; C. **1919**. III. 307.) Die bisherigen Messungen der Wärmekapazität des W. in elektrischen Einheiten, sowie der relativen spezifischen Wärme des W. haben hinsichtlich des Absolutwertes wie auch der Temp.-Veränderlichkeit der Kapazität so abweichende Resultate ergeben, daß eine Neubest. innerhalb eines größeren Temp.-Bereiches wünschenswert war. Die Abweichungen liegen zum Teil an der Unsicherheit der elektrischen Grundeinheiten und der Temp.-Skala. Doch liegen diese jetzt so genau fest, daß eine Best. der Wärmekapazität auf einige Zehntausendstel möglich erscheint. Dazu mußten allerdings auch die calorimetrischen Messungen von den Vff. noch erheblich verfeinert werden. Vff. erwärmten eine gegebene W.-Menge elektrisch und maßen die Erwärmung mittels eines Pt-Thermometers. Vorverss. ergaben die Notwendigkeit der Verwendung eines allseitig geschlossenen Calorimetergefäßes und einer genaueren Definition der sogenannten Außentemp. Zur Erhöhung der Genauigkeit der calorimetrischen Messung wurde eine große W.-Menge von 50 l zu dem Vers. verwandt, und wurden kleine Temp.-Intervalle (1,4°) benutzt, deren Best. auf einige Zehntausendstelgrade nur mittels Widerstandsthermometer möglich war. Kleine Temp.-Intervalle sind nicht nur erwünscht, um wirklich mit hinreichender Annäherung die Wärmekapazität, die in ihrer Definition ein Differentialquotient ist, zu erhalten, sondern auch weil sich dann der Wärmeaustausch mit der Umgebung regelmäßiger gestaltet, sofern die Störungen des Newtonschen Abkühlungsgesetzes nicht hervortreten. Für die verwendeten W.-MM. war eine obere Grenze durch die Notwendigkeit gesetzt, sie noch mit einer gleicharmigen Wage wägen zu können, sowie durch die Möglichkeit der Durchrührung des W. Vff. beschreiben im einzelnen die Teile ihrer Apparatur, Calorimetergefäß, Rührwerk, Pumpvorrichtung, Heizspule, Thermometer. Durch die Pump-

vorrichtung wird ein vollständiger Kreislauf des W. aufrecht erhalten. Bei höherer Temp. wurde zur Regulierung der Temp. ein Toluolregulator benutzt. Die Heizspule bestand aus Konstantandraht. Durch die Konstruktion der Widerstandsthermometer sind schädliche Thermokräfte nach Möglichkeit vermieden. Die elektrische Leistung des Stromes wurde in der Weise bestimmt, daß während des Stromdurchganges durch die Heizspule abwechselnd Strom und Spannung gemessen wurde, und zwar mittels eines Kompensators. Man umgeht so die Schwierigkeit, daß die Temp. des Heizwiderstandes nicht genau bekannt ist. Die der Leistungsmessung zugrunde liegenden Einheiten sind der Wert des Normalelementes u. ein bestimmter Widerstand, während im übrigen nur Widerstandsverhältnisse eingehen. Die Einzelwiderstände wurden auf die Widerstandseinheit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zurückgeführt. Als Normalelement diente ein im Jahre 1909 zusammengestelltes Weston'sches Element, das an die international verglichene Spannungseinheit der Reichsanstalt angeschlossen wurde. Die Zeitmessung, für die eine Genauigkeit von wenigstens 0,03 Sekunden erforderlich war, wurde mit einem Chronographen der Firma Peyer, Favarger und Co., Neuchatel, mit zwei Schreibfedern ausgeführt. Die Regulierung der Geschwindigkeit geschieht dabei durch eine schwingende Feder, die in das Steigrad des Uhrwerks eingreift. Bei der Temp.-Messung, die den schwierigsten Teil der gesamten Messung bildet, handelt es sich einerseits um die Best. der beobachteten Temp.-Erhöhung, die wegen der Veränderung der Calorimetertemp. durch den Wärmeaustausch mit der Umgebung von der Wahl der für die Messung geltenden Zeitpunkte abhängt; andererseits handelt es sich um Ermittlung der Korrektion, welche man an der tatsächlich gemessenen Temp.-Erhöhung wegen des Wärmeaustausches mit der Umgebung anzubringen hat. Die beobachtete Temp.-Erhöhung ist auf diejenige zurückzuführen, welche eingetreten sein würde, wenn kein Wärmeaustausch mit der Umgebung eingetreten wäre. Um die thermometrischen Grundlagen der Messungen sicher zu stellen, haben Vff. die benutzten Pt-Thermometer auf eine stets reproduzierbare Temp.-Skala, die durch die Quarz-Quecksilber Widerstandsthermometer dargestellt wird, bezogen. Beim Wärmeaustausch mit der Umgebung wird für die Korrektur auch die Veränderung der Außentemp. während der Messung und die Widerstandsänderung der Vergleichswiderstände in Rechnung gezogen. Für den Wärmeaustausch mit der Umgebung wird eine ausführliche mathematische Theorie gegeben. Die Messungen ergeben nach Anbringung aller Korrektionen als Wert der Wärmekapazität des W. bei 15°, d. h. als Wert der 15°-Calorie in internationalen Wattsekunden 4,1842; das Minimum der Wärmekapazität des W. liegt bei 33,5°. Das Weston'sche Element ist dabei mit 1,0183 Volt bei 20° zugrunde gelegt, die Temp. ist auf die durch 0°, 100° und den Kp. des Schwefels (444,5°) fixierte n. Temp.-Skala fundiert. Die elektrischen Grundlagen, zu denen noch die Widerstandseinheit der Reichsanstalt kommt, sind jetzt mit größerer Genauigkeit festgelegt, als es für den vorliegenden Zweck erforderlich war. Durch die Verss der Vff. ist innerhalb der Genauigkeitsgrenze von einigen Zehntausendsteln die Wärmekapazität des W. auf die internationale Wattsekunde und die n. Temp. Skala zurückgeführt. (Ann. der Physik [4] **64**. 305—66. 24/2. 1921. [3/8. 1920.] Charlottenburg, Physik.-Techn. Reichsanstalt.) Byk.

Schmolke, *Die Zustandsgleichungen von Eichelberg und von Callendar.* (Vgl. Ztschr. f. Dampfkessel u. Maschinenbetrieb **44**. 3; C. **1921**. I. 717.) Die Zustandsgleichung von Eichelberg ist der von Callendar in jeder Hinsicht überlegen. (Ztschr. f. Dampfkessel u. Maschinenbetrieb **44**. 189. 17/6. Berlin.) Schroth.

E. Tomkinson, *Die Farbe und Molekularformel von Wasser und Eis.* Im Anschluß an eine Abhandlung von W. D. Bancroft über den genannten Gegenstand (Journ. Franklin. Inst. **187**. 249; C. **1919**. III. 366) werden Äußerungen von W. Spring

(5. internat. Kongreß für Hydrologie, Klimatologie und Geologie, Lüttich 1898), ferner von R. Threlfall (Nature **59**. 461), Aitken (Nature **59**. 509), E. Ray Lankester (Nature **83**. 68), H. T. Barnes (Nature **83**. 188), W. N. Hartley (Nature **83**. 487) und J. Y. Buchanan (Nature **84**. 87) über die Farbe des W. und des Eises in Erinnerung gebracht. Man kann die verschiedenen Theorien, die über diesen Gegenstand aufgestellt worden sind, folgendermaßen gruppieren: 1. die blaue Farbe von reinem W. und Eis rührt von selektiver Absorption der Komplementärfarben her, die vielleicht in einer Molekularaggregation ihren Grund hat; 2. die blaue Farbe rührt von der Lichtstreuung von feinen suspendierten Teilchen her; 3. die Farbe ist eine Wrkg. von derjenigen des Himmels; 4. die Farbe wird, soweit es sich um Seewasser handelt, von gelösten organischen Stoffen hervorgebracht. Vf. hält die Ansichten 1. und 4. zur Erklärung für ausreichend.

Im 2. Teil der Arbeit werden die Ansichten von Ramsay u. Shields (Ztschr. f. physik. Ch. **12**. 464; Journ. Chem. Soc. London **63**. 1089), Lowry und Bousfield, Sutherland u. E. P. Sexton (Trans. Faraday Soc. **6**. 1910) über die Assoziation der Wassermolekeln zusammengestellt. Auf die einschlägigen Arbeiten einiger anderer Forscher wird verwiesen. (Chem. News **122**. 205—8. 6/5. [4/4.] Barrow-in-Furness.) Böttger.

S. Aschkenasi, *Über Perphosphorsäure und Perphosphate.* (Vgl. Fuhrmann, Chem.-Ztg. **45**. 437; C. **1921**. III. 90.) Polemik. (Chem.-Ztg. **45**. 639. 5/7. [15/5.] Berlin.) Jung.

Franz H. Fuhrmann, *Über Perphosphorsäure und Perphosphate.* (Vgl. Aschkenasi, vorst. Ref.) Polemik. (Chem.-Ztg. **45**. 639—40. 5/7. [1/6.] Berlin-Wilmersdorf.) Jung.

Barlot, *Über eine komplexe Verbindung des Thalliums und der Fluorwasserstoffsäure.* Bei Einw. von h verd. HF auf metallisches Tl l. dieses sich langsam auf. Durch Verdunsten der Lsg. im Sandbade erhält man eine weißliche M., die nach Wiederauflösen und Verdunsten in vacuo glänzende weiße Krystalle von länglicher prismatischer Form darstellen, u. Mk. erweisen sie sich oft als reihenförmig aneinandergekettet und den Umriß eines regulären Sechsecks oder farnkrautartige Verzweigungen unter 60° bildend. Das Salz, das nach der Tl-Best. die Zus. $TlF,2HF$ hat, schmilzt leicht unter Abgabe von HF-Dämpfen und löst sich in k. W. mit saurer Rk., ohne Glas zu ätzen, was auf Abwesenheit von F-Jonen schließen läßt. Auch läßt sich F durch keine der gewöhnlichen F-Rkk. nachweisen. Die Konstitutionsformel ist daher $H_2(F_2)Tl$. Auch die Neutralisationskurve mit K_2CO_3 bestätigt dies, da sie zwei Knickpunkte für die Verbb. $KHTlF_3$ und K_2TlF_3 aufweist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **171**. 1143—45. [6/12.* 1920].) Bister.

Eleonore Albrecht, *Über die Verzweigungsverhältnisse bei RaC, AcC, ThC und die Zerfallskonstanten der C″-Produkte.* Vf. nimmt das von Marsden u. Barrat (Physikal. Ztschr. **13**. 193; C. **1912**. I. 1094) gefundene Verzweigungsverhältnis: ThC″ : ThC = 0,35 als Ausgangswert und bestimmt mit dessen Hilfe die Ver-

	Halbwertszeit T	Verzweigungsverh. C″ : C
AcC″	4,76 min. [1])	99,84 [4])
ThC″	3 20 „ [2])	(0,35)
RaC″	1,32 „ [3])	0,0004 [5])

[1]) 4,71 nach Kovarik (Physikal. Ztschr. **12**. 83; C. **1911**. I. 795). — [2]) 3,1 nach Hahn und Meitner (Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. **11**. 55; C. **1909**. I. 981). — [3]) 1,38 nach Fajans (Physikal. Ztschr. **12**. 369; C. **1911**. II. 12). — [4]) 99,85 nach Marsden und Perkins (Philos. Magazine [6] **27**. 690; C. **1914**. I. 1922). — [5]) 0,0003 nach Fajans (Physikal. Ztschr. **13**. 699; C. **1912**. II. 1190).

zweigungsverhältnisse bei AcC und RaC. Die C″-Prodd. werden durch Rückstoß aus sehr aktiven C-Prodd. gewonnen, ihre Aktivität wird elektrometrisch gemessen, ihre Halbwertszeiten lassen sich scharf bestimmen (s. umstehende Tabelle).

Die C″-Prodd. wurden auf einer negativ geladenen Messingscheibe angesammelt, die sich dicht über der mit den C-Prodd. aktivierten Platte befand. Eine Restaktivität, die von einer Verseuchung der C″-Platten mit Ac(B + C), Th(B + C), bezw. RaC infolge von Aggregatrückstoß herrührte, wurde mit Hilfe von Zerfallskurven in Abzug gebracht, und so die reine C″-Zerfallskurve erhalten. Gestützt auf den Wert des Verzweigungsverhältnisses ThC″ : ThC, wurde das Verzweigungsverhältnis AcC″ : AcC aus den berechneten Ionisierungsverhältnissen C″ : C unter der Annahme gefunden, daß in den verknüpfenden Gleichungen das eine Paar von Proportionalitätsfaktoren sich verhält wie die ionisierende Wrkg. der α-Teilchen von AC und ThC, das zweite Paar wie die (etwa gleichen) Absorptionskoeffizienten der β-Strahlen von AC″ und ThC″. Zur Berechnung des Verhältnisses RaC″ : RaC wurden dieselben Proportionalitätsfaktoren wie oben verwandt. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien [2a] **128**. 925—44. [12/6.* 1919.].) Wohl.

Carl **Renz**, *Zur Photochemie der Bleiverbindungen.* (Vgl. Helv. chim. Acta **2**. 704; C. **1920**. I. 604.) Lufttrocknes oder unter W. befindliches $PbCl_2$ wird bei langer und intensiver Belichtung erst graugelb, dann grau und schließlich schwarzgrau. Relativ rasch schwärzt sich das aus h. HCl-Lsg. auskrystallisierte $PbCl_2$. Mit verd. HNO_3 erfolgt keine Aufhellung, so daß es sich um die B. von Bleiphotochloriden handelt.

Mit W. bedecktes PbO schwärzt sich an der besonnten Fläche, vielleicht infolge der Abscheidung von metallischem Pb. Der schwarze Anflug zieht sich bei weiterer Besonnung von oben gegen den Boden des Glases, und seine Farbe geht in Dunkel- bis Orangebraun über. Die mit W. in Berührung befindliche Schicht wird weiß [$Pb(OH)_2$ oder Pb-Carbonat]. Im Hinblick auf das Verh. des TlCl ist anzunehmen, daß PbO in Pb und O gespalten wird, und der freiwerdende O unverändertes PbO zu PbO_2 oxydiert, welches dann mit PbO Plumbate bildet. Wird PbO mit 19—38%ig. HCl verrieben und durchgeschüttelt, wobei sich ein Teil in $PbCl_2$ umwandelt, so wird die M. im Sonnenlicht bald schwarz punktiert, indem $PbCl_2$ weiß bleibt und die damit gemengten PbO-Körnchen sich schwärzen. Beim Absitzenlassen liegen die schwarzen Körnchen mehr unten, während der obere Teil grau gefärbt ist. Nach dem wiederholten Auskochen des PbO mit HCl zeigt sich dieselbe Erscheinung. PbO wird also auch bei längerem und wiederholtem Auskochen mit wss. HCl zunächst nur zum Teil in $PbCl_2$ verwandelt; im Licht wird dann das PbO unter Freiwerden von Pb gespalten, ohne daß es indes zur B. von Plumbaten kommt. Das dissoziierte Pb wird von verd. HNO_3 unter Entw. von H_2 gelöst, während ein geringer dunkelbrauner Rückstand (PbO_2) bleibt. Daß ein basisches Bleichlorid der Träger der Lichtrk. ist, erscheint nicht wahrscheinlich. Dagegen liegt die Möglichkeit vor, daß die stufenweise erfolgende Auflösung des PbO durch HCl in dem Vorhandensein von Pb-Isotopen ihre Ursache hat. Die durch die Säure zuerst in $PbCl_2$ umgewandelten PbO-Molekeln wären dann diejenigen, die dem Licht gegenüber am beständigsten sind. Vielleicht liegen bei der Entstehung von Pb_3O_4 beim Erhitzen von PbO ähnliche Verhältnisse vor, u. ebenso lassen sich, wie Vf. am Schluß ausführt, möglicherweise andere Vorgänge, besonders die Entstehung der Photohaloide, auf Isotopie zurückführen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **116**. 62—70. 13/4. 1921. [18/12. 1920.] Lugano.) Böttger.

R. Weinland, *Über Bleiacetatkomplexe.* (Nach Unterss. von **Rudolf Stroh**.) Bei der Einw. von *Überchlorsäure* auf *Bleiacetate* entsteht eine Reihe verschiedener

Verbb. mit komplexen Anionen und Kationen; demnach bildet *Pb* mit *Essigsäure komplexe Kationen.* Salze, denen Anionen zugrunde liegen, sind folgende: $\left[Pb\begin{smallmatrix}ClO_4\\(CH_3COO)_2\end{smallmatrix}\right]Na$; $\left[Pb_2\begin{smallmatrix}ClO_4\\(CHCOO)_4\end{smallmatrix}\right]Na$. Ferner wurde ein eigentümliches Perchloratohydroxoanion beobachtet: $\left[Pb_4\begin{smallmatrix}(ClO_4)_5\\(OH)_4\end{smallmatrix}\right]Na$. Ein komplexes, mehrkerniges Kation enthalten wahrscheinlich:

$$[Pb_2(CH_3COO)_3]ClO_4;\ [Pb_3(CH_3COO)_4](ClO_4)_2;\ [Pb_3(CH_3COO)_5]ClO_4.$$

Das Salz $[Pb_4(CH_3COO)_6][Pb(ClO_4)_4] + 3H_2O$ enthält vermutlich beiderseits Komplexe. Es wurden einige *basische Bleiperchlorate* beobachtet, l. in Wasser: $3Pb(ClO_4)OH \cdot 2H_2O$; $\left[Pb\left(\begin{smallmatrix}H\\<\\O\\O\\>\\H\end{smallmatrix}\right)_2\right](ClO_4)_2$. Die Verbb. sind gegen Schlag und Reibung ziemlich unempfindlich und explodieren heftig bei Erhitzung über den F. (Ztschr. f. angew. Ch. **34**. 354. 8/7. [21/5.*] Würzburg.) JUNG.

Thomas Iredale, *Seifen als Schutzkolloide für kolloidales Gold.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **119**. 109; C. **1921**. I. 883.) Typische Seifen können als Schutzkolloide für Goldhydrosol dienen. Bei Salzen niederer Säuren wirkt bei Zunahme der Konz. die koagulierende Wrkg. der Na-Ionen dem stabilisierenden Einfluß der kolloidalen Seifen entgegen. Die Schutzwrkg. ist auch bei sehr großer Verdünnung vorhanden, so daß anscheinend auch das Prod. der Hydrolyse bei Seifen kolloidaler Natur ist. In alkoh. Lsg. sind die Seifen ohne Wrkg. (Journ. Chem. Soc. London **119**. 625—34. Mai. [17/2.] Sydney, Univ.) SONN.

John L. Haughton und **Kathleen E. Bingham**, *Die Konstitution von Aluminium-Kupfer Zinklegierungen mit hohem Zinkgehalt.* (Vgl. HAUGHTON, Metal Ind. [London] **18**, 4; C. **1921**. II. 732). Eingehende Erörterung des ternären Systems Al-Cu-Zn an Hand von Kurven- und Schliffbildern. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **99**. 47—69. 6/4. 1921. [5/5. 1920*] National Phys. Laboratory.) DITZ.

B. H. Bennetts, *Eine magnetische Kupfer-Eisenlegierung, die in einer Probe von Schwarzkupfer in Tacoma (Washington) gefunden worden ist.* Die in einer Ladung Schwarzkupfer vorgefundene, auffallend harte Probe enthielt 14,51 % Cu, 2,21 % Co und Ni, 56,13 % Fe, 3,0 % Si, 4,28 % Mn, 5,96 % Zn, 0,21 % P. Das Cu stammt aus einem Gebläseofen, in dem Schwarzkupfer und hochgrädiger Kupferstein erzeugt wurden. Die magnetischen Eigenschaften waren in verschiedenen Proben, auch bei gleichem Cu-Gehalt, verschieden. (Mining and Metallurgy **1921**. Nr. 173. 50. Mai.) DITZ.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

C. Schlumberger, *Studie über die Feststellung der Erdelektrizität.* Zunächst werden die vor dem Jahre 1912 hierfür angewandten Methoden (durch Messung des Widerstandes, mittels HERTZscher Wellen und der Telephonmethode), hierauf die elektrische Leitfähigkeit verschiedener Felsen und Mineralien, die Theorie der Methode und die Herst der Potentialkarte besprochen. Es folgen eine theoretische Studie über die Schichtung und deren elektrische Best., die Feststellung der Form eines leitenden Körpers, der induzierten und spontanen Polarisation und die Ergebnisse von Verss. in der Eisenregion von Calvados. Bestimmte und genaue Resultate wird man wahrscheinlich auf diesem Wege nicht erzielen. (Engin. Mining Journ. **111**. 782—88. 7/5. 818—23. 14/5.) DITZ.

F. Millosevich, *Blödit und andere Mineralien aus dem Salzlager des Monte Sambuco im Gebiet von Calascibetta (Sizilien).* In dem im wesentlichen aus Kieserit und Steinsalz bestehenden Hartsalz finden sich stellenweise Bänke oder Linsen von

grauen grobkörnigen MM., die hauptsächlich aus Blödit (*Astrakanit*) bestehen, mit Drusen und Spalten, die mit gut ausgebildeten großen monoklinen Krystallen des Minerals ausgekleidet sind. Sie kommen in zwei Ausbildungsformen vor, deren eine, klar und farblos, an der Luft trübe wird, während die andere durch Fe_2O_3-Einschlüsse rötlich gefärbt ist. Zus. in guter Übereinstimmung mit der Formel $Na_2SO_4.MgSO_4\ 4H_2O$. Unter vollständiger Ausscheidung des Namens *Simonyit* möge die Bezeichnung Blödit aus Prioritätsgründen für das Mineral gewählt werden, während Astrakanit als Name für das aus dem Mineral gebildete Gestein verwendet werden kann. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **29**. 344—47. [2/5.* 1920].) BI.

F. **Rinne** und **Charlotte Kulaszewski**, *Studien über chemische Wirkungen an Krystallen 1. Ätz- und Lösungserscheinungen an Turmalin.* An Turmalinkrystallen aus Drusenräumen eines Pegmatits von Wolkenburg im sächsischen Granulitgebirge und an Turmalinkugeln aus grünem Material von Minas Geraes, Brasilien, wurden Ätzfiguren durch kurze Einw. von geschmolzenem KOH oder durch mehrere Wochen lange Einw. von warmer HF erzeugt und, soweit möglich, ausgemessen. Die Ätzungen an den Kugelpräparaten ergaben keine deutlichen Ätzfiguren, aber Lichtfiguren, die eine deutliche Abhängigkeit des Ätzvorganges von dem jeweiligen „chemischen Felde" erweisen (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. **72**. 48—55. [1/11.* 1920]. Leipzig. Min.-petr. Inst. d. Univ.) BISTER.

F. **Rinne** und **Max Kemter**, *Studien über chemische Wirkungen an Krystallen. 2. Ätz- und Lösungserscheinungen an Cölestin.* Die Ätzerscheinungen durch Einw. von HNO_3, HCl und H_2SO_4 auf Cölestin von Bristol (England), Girgenti und Strontian Island (Ohio) werden beschrieben. HNO_3 und HCl ergeben am Cölestin eine anders gerichtete Lösungsumsetzung, als H_2SO_4. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. **72**. 56—64. [6/12.* 1920]. Leipzig. Min.-petr. Inst. d. Univ.) BI.

L. **Cayeux**, *Die Magneteisenerze des Beckens von Longwy-Briey.* Magneteisen findet sich entweder in den Oolithen, vergesellschaftet mit Chlorit oder mit Eisenspat, oder es können Reste von Organismen zum Teil in Magneteisen umgewandelt erscheinen, oder es kommt in dem Zement der Oolithe an den gleichen Chlorit wie in den Oolithen gebunden vor. Einerseits hat es einen ursprünglich vorhandenen Oolithbestandteil verdrängt; andererseits wird gefolgert, daß seine Entstehung in den Oolithen deren Ablagerung vorausging. Vor der Neigung, das V. des Magneteisens auf metamorphische Prozesse zurückzuführen, wird gewarnt; Vf. nimmt an, daß es sich unter gewöhnlichen Temp.- u. Druckbedingungen gebildet habe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 1513—16. 13/6.*) SPANGENBERG.

C. **Engler** und **J. Tausz**, *Zur Frage der Konstitution der fossilen Organoide (Bernstein, Copal, Dammar, Bitumen der Steinkohlen, der Ölschiefer, der Schwelkohlen, des Pyropissits) und der Beziehung ihrer Löslichkeit in organischen Solvenzien (Benzol usw.) unter gewöhnlichem Luftdruck und unter Überdruck zu ihrer natürlichen Bildungsweise.* Das Bitumen der Cannelkohle wird, wie FR. FISCHER und GLUUD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1460; C. **1916**. II. 1089) festgestellt haben, nach dem Erhitzen mit Bzl. im Autoklaven auf 270° erheblich löslicher als beim bloßen Extrahieren mit kochendem Bzl. unter gewöhnlichem Luftdruck. Dies ist jedoch nicht als eine Folge des höheren Druckes, sondern nur der höheren Temp. anzusehen, wodurch eine partielle Depolymerisation des sehr hochmolekularen Bitumens zu durchschnittlich niederen molekularen und deshalb leichter l. Prodd. herbeigeführt wird. Parallelverss. der Vff. mit Württemberger u. Braunschweiger Posidonienschiefern bestätigten diese Ansicht. Aus diesem Verh. der hochpolymeren Bitumen beim Erhitzen kann zurückgeschlossen werden, daß alle schwerlöslichen fossilen Organoide, die beim Erhitzen l. oder löslicher werden, durch Polymerisation entstandene natürliche Gebilde sind. Harze, Fette, Wachse unterliegen zunächst einem natürlichen Verseifungsprozeß unter B. freier hochmolekularer Fett- und

Harzsäuren. Unter Abspaltung von CO_2 und wahrscheinlich auch von W. und CH_4 oder unter B. von Resten ungesättigter KW-stoffe sind dann mit der Zeit die hochpolymerisierten Hartorganoide entstanden. (Ztschr. f. angew. Ch. **34**. 308—9. 5/7.) Rosenthal.

Richard Lang, *Humuserhaltung und Braunkohlenbildung.* Die Ausgangssubstanz für die Braunkohlenlager sind die abgestorbenen pflanzlichen Überreste (der Humus), soweit sie der Zerstörung durch Verwesung entgangen sind. Je geringer die Verwesung im Verhältnis zur B. organischer Substanz, desto erheblicher die Humuserhaltung, desto leichter die Möglichkeit zur Kohlebildung. Im allgemeinen ist die größte Anhäufung organischer Substanz dort zu erwarten, wo höchste Tempp. und höchste Ndd. auftreten. Durch hohe Feuchtigkeit wird die Verwesung verhindert, der Humus also angereichert. Diese Anreicherung kann lokal (in Seen oder Sümpfen) oder regional (in stark feuchtem Klima) sein. Da nun die tertiären Braunkohlenflöze sich über ein gewaltiges Gebiet in Deutschland ausdehnen, so ist daraus mit Sicherheit zu schließen, daß diese Bb. sich in einem allgemein sehr feuchten Klima entwickelt haben müssen. Wenn nun auch die Tempp. erst in 2. Linie in Betracht kommen, so ist doch nicht von der Hand zu weisen, daß die Anhäufung von Humus unter Voraussetzung großer Befeuchtung in den Tropen sehr viel rascher und somit in viel kürzerer Zeit zu Torflagern von einer bestimmten Mächtigkeit führen kann, daß also die Bildungsgeschwindigkeit von Torf und Braunkohle in den Tropen viel höher ist als unter kühlen Breiten. Damit fällt aber die irrige Meinung, als ob Kohlenflöze nicht Bb. wärmeren oder gar heißen Klimas sein könnten, in sich zusammen. (Braunkohle **20**. 177—81. 25/6. Halle a. S.) Rosenthal.

Arthur H. Redfield, *Erdöl im Nordwesten Canadas.* Besprechung der Geologie, der Art des V. und des Charakters des in dieser Region erschlossenen Erdöls an Hand der einschlägigen Literatur, die am Schlusse zusammengestellt ist. (Engin. Mining Journ. **111**. 871—75. 21/5.) Ditz.

Rely Zlatarovic, *Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektrizität.* Nr. 61. *Messungen des Ra-Emanationsgehaltes in der Luft von Innsbruck.* (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **129**. 59—66. 4/3.* 1920. — C. **1920**. III. 334.) Pflücke.

Jacques Bourcart und **René Abrard**, *Über einige krystallinische Gesteine Albaniens.* Verbreitet sind Granite und Granulite im nördlichen krystallinen Gebiet u. Grünsteine in den dinarischen Ketten Albaniens. Letztere erscheinen fast immer als nahezu schwarze Serpentine von großer Mächtigkeit. Wo aber natürliche, tiefe Aufschlüsse frisches Material lieferten, zeigten sie sich als typische Gabbros oder als Peridotite. (C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 1508—10. 13/6.*) Spangenberg.

D. Organische Chemie.

Paul Pfeiffer, *Der Aufbau der Verbindungen höherer Ordnung.* Vortrag über die *Best. der Konstitution der Verbb. höherer Ordnung* (*Molekülverbb.*) durch das *Isomorphieprinzip* (vgl. Bellucci und Parravano, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **45**. 142; C. **1905**. I. 1632 und Langmuir, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1543; C. **1920**. I. 356) u. das *Austauschprinzip* (vgl. Vf. und Wittka, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1289; C. **1915**. II. 591 und Vf., Liebigs Ann. **412**. 253; C. **1917**. I. 189) und die Bedeutung dieser Unterss. zur Lsg. konstitutioneller Fragen, für die Theorie der Lsgg. und der Krystallstruktur. (Ztschr. f. angew. Ch. **34**. 350—54. 8/7. [20/5.*.] Karlsruhe.) Jung.

Marie Reimer und **Helen Rupert Downes**, *Die Darstellung von Estern durch direkte Ersetzung der Alkoxylgruppen* (vgl. Amer. Chem. Journ. **45**. 417; C. **1911**. II. 453). Beim Schütteln eines Esters mit 10 Mol. eines Alkohols in Ggw.

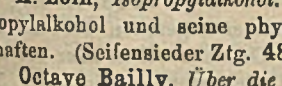
von 0,05 Mol. Alkoholat findet bei gewöhnlicher Temp. in etwa 1 Stde. ein weitgehender Austausch der Alkoxylgruppen statt, was besonders für die Darst. solcher Ester wichtig ist, die bei höheren Tempp. oder in Ggw. von Säuren unbeständig sind. Unter den angeführten Bedingungen ist die Rk. auf primäre Alkohole beschränkt; sie bleibt auch bei schwer zu veresternden Säuren, z. B. Phthalsäure, aus. (Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 945—51. April. [14/2.] New York, BARNARD College.) FRANZ.

Alphonse Mailhe, *Über die katalytische Zersetzung der aliphatischen polyhalogenierten Kohlenwasserstoffe.* (Vgl. Caoutchouc et Guttapercha **18**. 10908; C. **1921**. III. 467.) Es wurde die Einw. von Ni in Gegenwart von H_2 u. in mehreren Fällen die Einw. von $BaCl_2$ auf aliphatische Polyhalogenverbb. untersucht. *Tetrachloracetylen* lieferte mit Ni *Dichloräthylen*, *Tetrabromacetylen* ergab *Dibromäthylen*. Dagegen entstand aus *Tetrabromacetylen* mit $BaCl_2$ neben dem *Dibromäthylen* auch *Tribromäthylen*. *Chlordibrompropan* ergab mit Ni *β-Chlorpropylen*, das sehr flüchtig ist und nur in seiner Dibromverb. gefaßt wurde, *Dichlordibromacetylen* lieferte *α,β-Dichloräthylen* und ferner *Trichlordibromacetylen Trichloräthylen*, auch mit $BaCl_2$ ohne Nebenprodd. Die Rkk. entsprechen also denen des *Hexachloräthans*. Es bildet sich immer ein polyhalogenierter Äthylen-KW-stoff. Bei mehreren Halogenen werden die schwereren zunächst mit H_2 fortgeführt. Die direkte Katalyse mit $BaCl_2$ führt zu gleichen Resultaten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 1582 bis 1584. 20/6.) FONROBERT.

K. Löffl, *Isopropylalkohol.* Kurze Zusammenfassung der neueren Arbeiten über Propylalkohol und seine physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften. (Seifensieder Ztg. **48**. 542—43. 30/6. [15/6.] Berlin-Wilmersdorf.) FON.

Octave Bailly, *Über die Einwirkung von Epichlorhydrin auf Dinatriumphosphat in wässeriger Lösung und über die Beständigkeit eines Monoglyceromonophosphorsäurediesters.* (Journ Pharm. et Chim. [7] **23**. 361—66. 1/5.: Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 274—80. 20/5. [11/3] — C. **1921**. III. 291.) RICHTER.

Octave Bailly, *Einwirkung von Brom auf die Allylphosphate in wässeriger Lösung: Übergang der Monoallylphosphorsäure in α,γ-Monoglyceromonophosphorsäurediester.* (Ergänzende Mitteilung.) (Vgl. Ann. de Chim. [9] **6**. 139; C. **1917**. I. 303.) Versetzt man eine wss. Lsg. eines Allylphosphats mit Br, so werden 2 Atome aufgenommen, und es entsteht unter gleichzeitiger Hydrolyse eine *Monobromverb.*, welcher aus Analogiegründen die Formel $(NaO)_2PO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$ zukommen dürfte. Neutralisiert man die Fl. und dampft ein, oder erhitzt man im Autoklaven auf 120°, so entsteht an Stelle der erwarteten α-Glycerophosphorsäure das Na-Salz des *Monoglyceromonophosphorsäurediesters* (vgl. nebenstch. Formel), wie durch Best. des in Freiheit gesetzten Br und der Acidität gegen Phenolphthalein gefunden wurde. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 280—83. 20/5. [11/3.].) RICHTER.



Frederick George Mann, William Jackson Pope und Richard Henry Vernon (†), *Die Reaktion von Äthylen mit Schwefelmonochlorid. β,β'-Dichlordiäthylsulfid* wird bei allen Tempp. von 30—100° aus C_2H_4 und S_2Cl_2 gebildet; die geeignetste Reaktionstemp ist 60°. — Fast theoretische Ausbeuten werden erhalten, wenn das C_2H_4 eine kleine Menge Alkoholdampf enthält. — Als Nebenprod. wurde *β,β'-Dichlordiäthyltrisulfid* aufgefunden.

Experimentelles. Das technische S_2Cl_2 wird nach Zusatz von 1% aktiver Kohle durch Dest. gereinigt. Kp. 137°; $Kp._{11}$ 40°. — *β,β'-Dichlordiäthyltrisulfid*, $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl = C_4H_8Cl_2S_3$. Aus dem Rückstand des Monosulfids durch fraktionierte Dest. — $Kp._5$ 146,5°; F. 270°. Dimorph. — L. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln. — Der höchste F. des *Monosulfids* war 14,2°. —

Die Reaktionsgeschwindigkeit von C_2H_4 und S_2Cl_2 ist bei 60° 2,5 mal und bei 100° 7 mal so groß als bei 30°. — Bis zu 60° bleibt das zweite S-Atom in Pseudolsg. (Journ. Chem. Soc. London **119**. 634—46. Mai [3/3.] Cambridge, Univ.) SONN.

Eric Keightley Rideal, *Über die katalytische Dehydrogenierung der Alkohole.* Es wurde die Zers. von *Äthylalkohol* und *Isopropylalkohol* in Berührung mit Cu nach den Gleichungen:

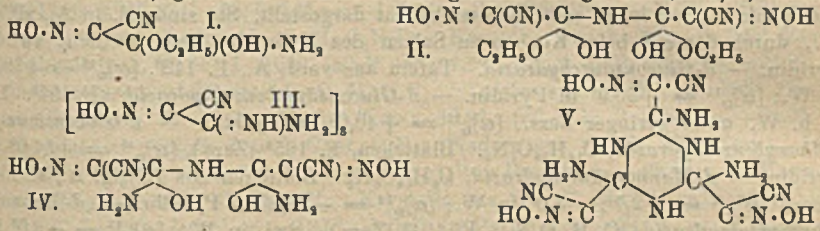
$$CH_3 \cdot CHO + H_2 \rightleftharpoons C_2H_5 \cdot OH, \quad CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + H_2 \rightleftharpoons CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$$

mit Hilfe eines Gasthermometers für konstantes Volumen studiert u. im Einklang mit den Angaben von SABATIER gefunden, daß die Dissoziationskonstanten mit der Temp. sehr stark variieren. Es wird gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Zers. an der Oberfläche eines festen Katalysators viel größer ist als die umgekehrte Rk. der Hydrierung. Einigermaßen übereinstimmende Werte bei auf- u. absteigender Temp. konnten nur unter vermindertem Druck erhalten werden. Der Wert von ΔU_0 für die Zers. von A. wurde zu 11,500 Cal. gefunden, während sich aus der Verbrennungswärme 10,700 Cal. berechnen; die entsprechenden Werte für Isopropylalkohol sind 21,300 und 11,800 Cal. In dem letzten Fall würde ein Fehler von 1% in der Best. der Verbrennungswärme zur Erklärung der Differenz ausreichen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **99**. 153—62. 2/5. [16/2.].) RICHTER.

Ben H. Nicolet, *C_{18}-Fettsäuren. I. Die Nichtidentität des Eläostearinsäuretetrabromids aus Tungöl mit gewöhnlichem Linolsäuretetrabromid.* Das Tetrabromid der *Eläostearinsäure* aus Tungöl ist nicht mit dem Tetrabromid der *Linolsäure* identisch (vgl. KAMETAKE, Journ. Chem. Soc London **83**. 1042; C. **1903**. II. 657), die ungebromten Säuren können also nicht als stereoisomer angesehen werden. Die Tetrabromide haben die resp. FF. 115 und 114°, ihr Gemisch schm. aber bei 103° nach dem Erweichen bei 100°. *α* Eläostearinsäureäthylestertetrabromid hat F. 50°, während das entsprechende Deriv. der Linolsäure bei 63° schm. Schließlich besteht auch der Unterschied, daß Linolsäure bei Anwendung einer unzureichenden Menge Br immer nur das Tetrabromid liefert, während der Rest unverändert bleibt; *α*-Eläostearinsäure gibt dagegen zunächst ein Dibromid. *β*-Eläostearinsäure liefert dasselbe Tetrabromid wie die *α*-Säure in etwas besserer Ausbeute. — *α-Eläostearinsäure*, aus Tungöl, Krystalle aus A., F. 48°. — *α-Eläostearinsäuredibromid*, $C_{18}H_{32}O_2Br_2$, Krystalle aus Lg., F. 85°, ll. in A., Bzl., wl. in PAe., wenig beständig. — *α-Eläostearinsäuretetrabromid*, $C_{18}H_{32}O_2Br_4$, Krystalle aus Lg., F. 115°. — *α-Eläostearinsäureäthylestertetrabromid*, Krystalle aus A., F. 50°, ll. in Lg. (Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 938—40. April. [25/1.] Chicago, Illinois. Univ. Kent Lab.) FRANZ.

Otto Diels und **Erich Borgwardt**, *Über den Verlauf der Reaktion zwischen Malonitril und salpetriger Säure.* — Bei der Einw. von salpetriger Säure auf Malonitril entsteht nicht die Isonitrosoverb., vielmehr spielen sich unerwartete, komplizierte Rkk. ab. Mit Amylnitrit bei Ggw. von Natriumäthylat erhält man vorwiegend Verb. I., die zwar in verd. Alkali unverändert l. ist, von HCl aber glatt in NH_3 und Isonitrosocyanessigester gespalten wird. Beim Kochen mit A. zerfällt I. in zwei Spaltprodd., von denen das eine (II.) sich durch Abspaltung von NH_3 u. Verkupplung zweier Reste bildet und von NH_3 in das Ammoniumsalz des Isonitrosocyanessigesters, von HCl in diesen selbst übergeführt wird. Das andere (III.) setzt sich aus 3 Resten von I. zusammen, wobei das bei der B. von II. frei werdende NH_3 verbraucht wird. Es entsteht auch direkt aus I. mit NH_3 neben IV., das vielleicht die Brücke von II. zu III. bildet. IV. gibt mit HCl NH_3 und Isonitrosocyanacetamid, $HO \cdot N : C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. III. liefert mit verd. H_2SO_4 ein Sulfat, das mit Alkali III. zurückliefert, konz. HCl spaltet unter B. von 1 Mol. NH_3 und einer Base $C_9H_{11}O_4N_{11}$. Essigsäureanhydrid verwandelt III. in ein Isomeres des Diacetylisonitrosocyanacetamids, das bei vorsichtiger Verseifung in eine Monoacetylverb. übergeht. Methylierung in alkal. Lsg. führt zum Methyläther des Isonitrosocyan-

acetamids. Starke alkal. Laugen verändern tiefgreifend unter anderem unter B. von Isonitrosomalonamid (TILDEN und FORSTER, Journ. Chem. Soc. London **67**. 489; C. **95**. II. 30; A. WHISTELEY, Journ. Chem. Soc. London **77**. 1040; C. **1900**. II. 625). III. enthält danach vermutlich einen Isocyanurring und hat Formel V. — *Verb. I.*, $C_5H_9O_3N_3$, aus Malonitril und frisch destilliertem Amylnitrit in A. u. Zugabe von Na in A. bei 0°. Die Lsg. wird gelbrot und scheidet schwach gelb gefärbtes Prod. ab; verwandelt sich beim Eintragen in eiskalte, 50%ig. Eg. in einen tiefgelben Körper, der aus k., verd. NaOH durch Eg. in gelben Krystallprismen ausfällt. Färbt sich bei 90° ziegelrot und zers. sich bei ca. 110° unter Aufquellen zu grauer Masse; gibt beim Verreiben mit gleicher Menge HCl (D. 1,19) rötlich-



weiße Masse, aus h. W., F. 129°, identisch mit Isonitrosocyanessigester. — *Verb. III.*, $C_9H_{11}O_3N_{11}$, fällt beim Kochen von I. mit 95% A. aus, gelbe Krystalle aus h. W., färbt sich bei 240° braun, zers. sich bei ca. 321° unter B. brauner Dämpfe; l. in NaOH unter B. von NH_3. — *Verb. II.*, $C_{10}H_{15}O_6N_5$, in der alkoh. Mutterlauge bei Darst. von III. Aus A. kaum gefärbte Prismen, sintert bei 152°, Zers. bei 153,5°; färbt sich mit starkem NH_3-Wasser tief orange, beim Erwärmen B. von Ammoniumsalz des Isonitrosocyanessigesters. — *Verb. IV.*, $C_6H_9O_4N_7$. Beim Übergießen von Verb. I. mit 25% NH_3 u. Erwärmen auf dem Wasserbad fällt III. aus, beim Eindunsten schwach gelb gefärbte Krystalle von IV., F. 198° (Zers.), aus verd. Acetonitril; gibt beim Erwärmen mit konz. HCl (D. 1,19) Isonitrosocyanacetamid. — *Derivate von III.* 1. Sulfat, $(C_9H_4ON_4)_3$, $1^1/_2H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$, schneeweiße, verfilzte Nadeln aus III. beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4, F. 203—204°. — Mit gleicher Menge konz. HCl beim Übergießen und Erwärmen bis zur Lsg. beim Erkalten Krystalle eines *Salzes*, $C_9H_{11}O_4N_{11}$, 3HCl, färbt sich bei ca. 180° braun, F. ca. 195° unter Aufschäumen, beim Zerlegen mit Sodalsg. *freie Base*, $C_9H_{11}O_4N_{11}$, gelbe, abgestumpfte Oktaeder, aus h. W., färbt sich gegen 280° braun, Zers. gegen 316°, ohne zu schmelzen. — *Acetylierung.* $C_7H_7O_4N_3$, beim Kochen von III. mit Essigsäureanhydrid gelbbraune Lsg., daraus Krystalle, monomolekular, F. 122°, gibt beim Aufkochen mit W. unter B. von Eg. Lsg., aus der beim Erkalten farblose, gezackte Krystallblättchen einer *Monoacetylverb.*, $C_5H_5O_3N_3$, sich abscheiden, F. 207°. — *Methylierung.* Beim Schütteln von III. mit k., 8%ig. KOH und Dimethylsulfat. B. des *Methyläthers des Isonitrosocyanacetamids*, $C_4H_5O_2N_3$, farblose Prismen aus W., F. 172°, 169° Sintern, auch aus Isonitrosocyanacetamid mit Dimethylsulfat in 5% KOH erhältlich. — *Einw. von Alkali.* Beim Übergießen von III. mit 30% NaOH und Erwärmen der hart werdenden Masse entsteht dunkelgrüne Lsg., die plötzlich NH_3 entwickelt. Danach Abscheidung hellgrünlichgelber Substanz, aus W. mit Tierkohle, kaum gefärbte, dünne Prismen, identisch mit Oximidomalonamid, färben sich bei ca. 180—185° stark braun, Zers. über 200° plötzlich unter B. dunkel gefärbter Prodd., nicht im Einklang mit M. A. WHITELEYs Angaben. Gibt die von TILDEN u. FORSTER betonte Rk. mit Ferrosulfat und Alkali intensiv. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 1334—42. 11/6. [1/4.].) BENARY.

Th. W. J. van Marle, *Über die Beziehungen zwischen der Konfiguration und dem optischen Drehungsvermögen einiger Derivate der Säuren der Zuckergruppe.* Die

Regel von Hudson (Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 465; C. **1918**. I. 183), daß die Drehungsrichtung der Phenylhydrazide die Stellung des Hydroxyls am α-Kohlenstoff angibt, gilt auch für die Hydrazide, p-Bromphenylhydrazide, o-, m- u. p-Tolylhydrazide, Amide, Anilide und o-, m- und p-Toluidide in wss. Lsg., dagegen nicht in Pyridinlsg. Ersatz eines H-Atoms der Amidgruppe durch Phenyl oder Tolyl bewirkt eine beträchtliche Steigerung des Drehungsvermögens. Bei den Toluiditen besitzt die o-Verb. das geringste, die p-Verb. das stärkste Drehungsvermögen. Ersatz des H in den Hydraziden durch Phenyl oder Tolyl bewirkt keine so erhebliche Änderung des Drehungswertes

Die folgenden *Hydrazide* wurden durch Kochen der Lactone der Hexonsäuren und Pentonsäuren in A. mit Hydrazinhydrat dargestellt. Sie sind wl. in A., zll. in W., durch das sie beim Kochen zu Salzen des Hydrazins zers. werden; swl. in Pyridin. — *d-Gluconsäurehydrazid*. Tafeln aus verd. A., F. 142°, $[\alpha]_D^{12} = +30,4°$ in W.; $[\alpha]_D^{14} = +20,9°$ in Pyridin. — *d-Gluconsäurebenzalhydrazid*. F. 157°. Ll. in h. W. unter geringer Zers. $[\alpha]_D^{17} = +46,6°$ in Pyridin. — *d-Gluconsäure-p-methoxybenzalhydrazid*, $C_{14}H_{20}O_7N_2$. Blättchen, F. 185° (Zers.), $[\alpha]_D^{15} = +54,0°$ in Pyridin. — *d-Mannonsäurehydrazid*, $C_6H_{14}O_6N_2$. Blättchen aus 70%ig. A., F. 161° (Zers.), $[\alpha]_D^{15} = -2,7°, -3,0°$ in W.; $[\alpha]_D^{14} = -38,8°$ in Pyridin. — *d-Mannonsäurebenzalhydrazid*, $C_{13}H_{18}O_6N_2$. F. 194° (Zers.). Swl. in W., $[\alpha]_D^{13} = -8,0°$ in Pyridin. — *d-Mannonsäure-p-methoxybenzalhydrazid*, $C_{14}H_{20}O_7N_2$. F. 191° (Zers.), $[\alpha]_D^{15} = -18,8°$ in Pyridin. — *d-Galactonsäurehydrazid*, $C_6H_{14}O_6N_2$. Mkr. Krystalle aus verd. A. F. 178°. Zwl. in W., swl. in A., $[\alpha]_D^{13} = +40,1°$ in W.; 1 Teil löst sich in 475 Teilen Pyridin, $[\alpha]_D^{14} = +31,1°$. (Die an Löslichkeitsangaben durch Komma angeschlossenen Drehungswerte beziehen sich auf dieses Lösungsmittel.) — *d-Galaktonsäurebenzalhydrazid*, $C_{13}H_{18}O_6N_2$. Farblose, quadratische Blättchen, F. 193° (Zers.), $[\alpha]_D^{18} = +63,4°$ in Pyridin. — *d-Galaktonsäure-p-methoxybenzalhydrazid*, $C_{14}H_{20}O_7N_2$. Gelatinöse M., nach dem Trocknen mkr. Krystalle, F. 191° (Zers.). Färbt sich am Licht intensiv gelb. Wird durch W. zers. $[\alpha]_D^{16} = +67,7°$ in Pyridin. — *l-Gulonsäurehydrazid* Nicht krystallisierend. $[\alpha]_D^{12} = +4,3°$ in W. — *l-Gulonsäurebenzalhydrazid*, $C_{13}H_{18}O_6N_2$. Blättchen aus W., F. 173°, zers. sich bei 183°. $[\alpha]_D^{17} = -11,2°$ in Pyridin. — *l-Gulonsäure-p-methoxybenzalhydrazid*, $C_{14}H_{20}O_7N_2$. Blättchen, F. 176—177° (Zers.), $[\alpha]_D^{14} = -2,9°$ in Pyridin. — *l-Idonsäurehydrazid*. Sirup. $[\alpha]_D^{5} = -21,8°$ in W. — *l-Idonsäurebenzalhydrazid*, $C_{13}H_{18}O_6N_2$. Krystalle, F. 153°. — *Isosaccharinsäurehydrazid*. Sirup. $[\alpha]_D^{12} = -11,6°$ in W. — *Isosaccharinsäurebenzalhydrazid*, $C_{13}H_{18}O_5N_2 + H_2O$. F. bei langsamem Erhitzen 147°, bei raschem Erhitzen 140—144°. Zers. sich bei 1-stdg. Erhitzen auf 110° unter B. von Benzalazin. $[\alpha]_D^{17} = -48,2°$ in Pyridin. — *Isosaccharinsäure-p-methoxybenzalhydrazid*, $C_{14}H_{20}O_6N_2 + {}^1/_2H_2O$. Blättchen aus h. W. F. bei langsamem Erhitzen 138°, bei raschem Erhitzen 120—122°, zers. sich gegen 135°. Wird durch W. gespalten. $[\alpha]_D^{14} = -36,2°$ in Pyridin. — *l-Arabonsäurehydrazid*. Blättchen aus A., F. 138°. Ll. in W., wl. in A. $[\alpha]_D^{12} = +52,6°$ in W., $[\alpha]_D^{14} = +61,8°$ in Pyridin. — *l-Arabonsäurebenzalhydrazid*, $C_{13}H_{18}O_5N_2$. Blättchen, F. 208° (Zers.). Wird durch W. leicht gespalten. $[\alpha]_D^{17} = +81,3°$ in Pyridin. — *l-Arabonsäure-p-methoxybenzalhydrazid*, $C_{13}H_{18}O_6N_2$. Krystalle aus verd. A., F. 208° (Zers.), $[\alpha]_D^{17} = +81,7°$ in Pyridin. — *d-Ribonsäurehydrazid*, $C_5H_{12}O_5N_2$. Krystalle aus verd. A., F. 150°. Ll. in W., wl. in A., $[\alpha]_D^{15} = +27,5°$ in W. — *d-Ribonsäurebenzalhydrazid*. Krystalle aus verd. A., F. bei langsamem Erhitzen 138—142°, bei raschem Erhitzen 115—129° unter Zers. Zll. in h. W. u. h. A., unl. in Ä. — *l-Xylonsäurehydrazid*. Sirup. $[\alpha]_D^{18} = +34,5°$ in W. — *l-Xylonsäurebenzalhydrazid*. Krystalle aus h. W., F. 153—155°. — *d-Lyxonsäurehydrazid*, $C_5H_{12}O_5N_2$. Blättchen aus verd. A., F. 188°. Zwl. in k. W., $[\alpha]_D^{14} = -3,6°$ in W. — *d-Lyxonsäurebenzalhydrazid*, F. 175° (Zers.).

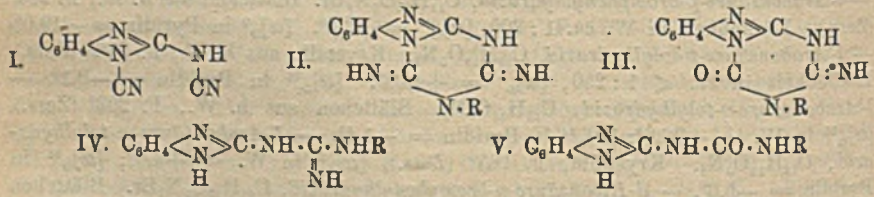
Die nachfolgend beschriebenen *p-Bromphenyl- und Tolylhydrazide* sind wl. in h. W. unter geringer Zers., swl. in k. W., weshalb die Drehwerte nur approximativ bestimmt werden konnten, wl. in Chlf., Aceton und A. Färben sich am Licht gelb. — *d-Gluconsäure-p-bromphenylhydrazid*, $C_{12}H_{17}O_6N_2Br$. Nadeln aus A., F. 203° (Zers.). Löst sich in mehr als 150 Teilen k. W., $[\alpha]_D^{20} = +3,6°$. $[\alpha]_D^{9,5}$ in Pyridin = −15,3°. — *d-Gluconsäure-p-tolylhydrazid*, $C_{13}H_{20}O_6N_2$. Nadeln aus h. W., F. 204°. Löslichkeit in W. < 1 : 100, $[\alpha]_D^{5} = +5,0°$. $[\alpha]_D^{24}$ in Pyridin = +2,0°. — *d-Gluconsäure-o-tolylhydrazid*, $C_{13}H_{20}O_6N_2$. Nadeln aus h. W., F. 218° (Zers.), Löslichkeit in W. < 1 : 500, $[\alpha]_D^{22} = +13,7°$. $[\alpha]_D^{17}$ in Pyridin = +5,1°. — *d-Gluconsäure-m-tolylhydrazid*, $C_{13}H_{20}O_6N_2$. Nadeln aus h. W., F. 185° (Zers.). Löslichkeit in W. < 1 : 75, $[\alpha]_D^{16} = +4,5°$. $[\alpha]_D^{14}$ in Pyridin = +2,7°. — *d-Mannonsäure-p-bromphenylhydrazid*, $C_{12}H_{17}O_6N_2Br$. Krystalle aus h. W., F. 225° (Zers.). Löslichkeit in k. W. < 1 : 1000, $[\alpha]_D^{35} = -7,3°$. $[\alpha]_D^{10}$ in Pyridin = −24,9°. — *d-Mannonsäure-p-tolylhydrazid*, $C_{13}H_{20}O_6N_2$. Tafeln aus h. W., F. 208° (Zers.). Löslichkeit in k. W. < 1 : 375, $[\alpha]_D^{16} = -10,9°$. $[\alpha]_D^{11}$ in Pyridin = −24,8°. — *d-Mannonsäure-o-tolylhydrazid*, $C_{13}H_{20}O_6N_2$. Nadeln aus W., F. 208° (Zers.). Löslichkeit in W. < 1 : 350, $[\alpha]_D^{16} = -8,7°$. $[\alpha]_D^{14}$ in Pyridin = −28,6°. — *d-Mannonsäure-m-tolylhydrazid*, $C_{13}H_{20}O_6N_2$. Krystalle aus W., F. 214° (Zers.), Löslichkeit in W. < 1 : 350, $[\alpha]_D^{22} = -12,5°$. $[\alpha]_D^{14}$ in Pyridin = −24,7°. — *d-Galaktonsäure-p-bromphenylhydrazid*, $C_{12}H_{17}O_6N_2Br$. Krystalle aus h. W., F. 125° (Zers.). Löslichkeit in W. < 1 : 60, $[\alpha]_D^{18} = +2,5°$. $[\alpha]_D^{10}$ in Pyridin = −30,3°. — *d-Galaktonsäure-p-tolylhydrazid*, $C_{13}H_{20}O_6N_2$. Scheidet sich aus der Lsg. in h. W. teils gelatinös, teils krystallinisch aus. F. 212° (Zers.), $[\alpha]_D^{6}$ in W. = +2,9°; $[\alpha]_D^{14}$ in Pyridin = −13,5°. — *d-Galaktonsäure-o-tolylhydrazid*, $C_{13}H_{20}O_6N_2$. Mkr. Krystalle aus h. W., F. 191° (Zers.), $[\alpha]_D^{12,5}$ in W. = +12,2°; $[\alpha]_D^{19}$ in Pyridin = −8,6°. — *d-Galaktonsäure-m-tolylhydrazid*, $C_{14}H_{20}O_6N_2$. Mkr. Krystalle aus h. W., F. 174° (Zers.), $[\alpha]_D^{13}$ in W. = +0,8°; $[\alpha]_D^{14}$ in Pyridin = −15,8°. — *l-Gulonsäure-p-bromphenylhydrazid*, $C_{12}H_{17}O_6N_2Br$. Nd. aus A. + Ä., F. 153°. Nicht rein erhalten. — *l-Gulonsäure-p-tolylhydrazid*, $C_{13}H_{20}O_6N_2$. Nicht rein erhalten. F. 135° (Zers.). — *l-Idonsäure-p-tolylhydrazid*, $C_{13}H_{20}O_6N_2$. Nicht rein erhalten. F. ca. 125°. — *l-Arabonsäure-p-bromphenylhydrazid*, $C_{11}H_{15}O_5N_2Br$. Blättchen aus h. W., F. 204° (Zers.). Löslichkeit in W. ca. 1 : 200, $[\alpha]_D^{17} = +2,4°$. $[\alpha]_D^{9}$ in Pyridin = −19,0°. — *l-Arabonsäure-p-tolylhydrazid*, $C_{12}H_{18}O_5N_2$. Krystalle aus h. W., F. 216° (Zers.). Löslichkeit in W. < 1 : 250, $[\alpha]_D^{5} = +4,08°$. $[\alpha]_D^{14}$ in Pyridin = −3,1°. — *l-Arabonsäure-o-tolylhydrazid*, $C_{12}H_{18}O_5N_2$. Blättchen aus h. W., F. 203° (Zers.), $[\alpha]_D^{18}$ in W. = +26,6°; $[\alpha]_D^{14}$ in Pyridin = −1,4°. — *l-Arabonsäure-m-tolylhydrazid*, $C_{12}H_{18}O_5N_2$. Krystalle, F. 185° (Zers.), $[\alpha]_D^{5}$ in W. = +4,6°; $[\alpha]_D^{14}$ in Pyridin = −5,0°. — *d-Ribonsäure-p-bromphenylhydrazid*, $C_{11}H_{15}O_5N_2Br$. Blättchen aus h. W., F. 169° (Zers.), $[\alpha]_D^{16}$ in W. = +3,8°; $[\alpha]_D^{10}$ in Pyridin = +14,0°. — *l-Xylonsäure-p-bromphenylhydrazid* konnte nicht rein erhalten werden.

Die im folgenden aufgeführten *Anilide* und *Toluidide* wurden durch Erhitzen der Lactone mit Anilin bezw. Toluidin auf die angegebenen Tempp. bereitet. — *d-Gluconsäureanilid*. Bei 140°. Nadeln aus A., F. 171°. Ll. in w., zll. in k. W., $[\alpha]_D^{11}$ in W. = +50,6°. — *d-Gluconsäure-p-toluidid*, $C_{13}H_{19}O_6N$. Bei 120°. Farblose Krystalle aus A., F. 181°, $[\alpha]_D^{14}$ in W. = +50,9°. — *d-Galaktonsäureanilid*. Bei 150°. Krystalle aus 70%ig. A., F. 210°, $[\alpha]_D^{17} = +62,6°$. — *d-Galaktonsäure-p-toluidid*, $C_{13}H_{19}O_6N$. Blättchen, F. 224° (Zers.). Löslichkeit in W. < 1 : 1000, daher zum Nachweis der Galaktonsäure geeignet. $[\alpha]_D^{16}$ in W. = +72,9°. — *d-Galaktonsäure-o-toluidid*, $C_{13}H_{19}O_6N$. Bei 150°. Mkr. Krystalle aus verd. A., F. 204°. Zwl. in k. W., $[\alpha]_D^{11}$ in W. = +49,9°. — *d-Galaktonsäure-m-toluidid*, $C_{13}H_{19}O_6N$. Bei 140°. Blättchen aus 70%ig. A., F. 212°. Löslichkeit in W. 1 : 500, daher zum Nachweis der Galaktonsäure geeignet. $[\alpha]_D^{14,5} = +63,3°$ in W. —

l-Arabonsäureanilid, $C_{11}H_{15}O_5N$. Bei 150°. Mkr. Krystalle aus A., F. 204°, $[\alpha]_D^{20}$ in W. = +68,1°. — *l-Arabonsäure-p-toluidid*, $C_{12}H_{17}O_5N$. Bei 150°. Mkr. Krystalle, F. 200°. Löslichkeit in k. W. < 1 : 200. $[\alpha]_D^{17}$ in W. = +68,2°. — *l-Arabonsäure-o-toluidid*, $C_{12}H_{17}O_5N$. Bei 150°. Mkr. Krystalle aus A., F. 172°, $[\alpha]_D^{11}$ in W. = +56,5°. — *l-Arabonsäure-m-toluidid*, $C_{12}H_{17}O_5N$. Bei 150°. Scheidet sich aus A. als Gel aus, F. (bei 105° getrocknet) 186°. $[\alpha]_D^{11}$ in W. = +67,7°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **39**. 549—72. 15/7. [19/2.] 1920. Leyden, Univ.) RICHTER.

Yrjö Kauko, *Über die Hydrolyse der Cellulose*. Vorläufige Mitteilung. Sättigt man feuchte Cellulose mit HCl-Gas in der Kälte, so entsteht eine fast farblose, dicke Lsg., die nach 40-stdg. Stehen noch ungefärbt ist, und deren Reduktionsvermögen gegenüber FEHLINGscher Lsg. nach dieser Zeit 40—60% der theoretisch zu erwartenden Menge Glucose entspricht. Bei dieser Behandlung entstehen in mit der Reaktionsdauer steigender Menge Stoffe, welche sich bei nachträglicher Behandlung im Autoklaven in Glucose umwandeln. Mit der Zeit stellt sich ein Gleichgewicht ein, das etwa 90% Glucose ergeben kann. Bei 13° können schon nach 4 Stdn. 80% Glucose erhalten werden. Oberhalb 13° entstehen dunkel gefärbte Zersetzungsprodd. Aus der Messung der zur Sättigung erforderlichen Menge HCl folgt, daß Cellulose mit HCl eine Additionsverb. bildet. Wird die Cellulose mit größeren Wassermengen befeuchtet, so nimmt die Glucoseausbeute rasch zu. Mit großen Mengen HCl ist eine quantitative *Best. der Cellulose* möglich. (Naturwissenschaften **9**. 237—38. 8/4. 1921. [27/12. 1920.] Tammerfors.) RICHTER.

G. Pellizzari, *Einwirkung der Halogenverbindungen des Cyans auf Phenylhydrazin*. V. Mitteilung. *Derivate des Melamins*. (IV. Mitt. vgl. Gazz. chim. ital. **48**. II. 151; C. **1919**. III. 45.) Das früher beschriebene *o-Phenylen-α,β-dicyanguanidin* (I.) liefert mit NH_3 und primären Aminen Additionsprodd., die als *Derivate des Isomelamins* (II.) aufzufassen sind. Sie liefern, wie das Melamin selbst, beim Kochen mit HCl die entsprechenden *Ammeline* (III). Diese sind gegen HCl sehr beständig; bei langem Kochen wird der Ammelinring völlig zerstört; die der Melanursäure entsprechenden Verbb. konnten nicht erhalten werden. Mit Alkali reagieren die Ammeline (III.) leicht und liefern zunächst die *Phenylenbiguanide* (IV.)



und dann *Phenylguanylharnstoff* (V.). Hieraus folgt, daß das schon von ZIEGELBAUER (Monatshefte f. Chemie **17**. 653; C. **97**. I. 91) dargestellte einfache Phenylenbiguanid, das auch direkt aus o-Phenylendiamin und Dicyandiamid entsteht, nicht die früher angenommene Konst. besitzt, sondern der Formel IV. (R = H) entspricht. *Phenylenphenylbiguanid* (IV., R = C_6H_5) liefert mit Alkali nicht den zugehörigen Harnstoff, wohl aber mit salpetriger Säure.

Experimentelles. *o-Phenylenisomelamin* (II., R = H). Krystallinisches Pulver, unl. in W. u. den anderen üblichen Lösungsmitteln, l. in verd. KCl, bei 300° noch nicht geschmolzen, bei höherer Temp. Zers. — *o-Phenylenisoammelin*, $C_9H_7ON_5$ = III. (R = H), Krystalle aus wss. NH_3 durch Verdunstung, unl. in W., l. in Säuren u. Basen, bei 300° noch nicht geschmolzen. K-Salz kolloidal. $C_9H_7ON_5$, HCl. Nadeln, zers. sich bei hoher Temp., mit W. teilweise Hydrolyse. — *o-Phenylenbiguanid*, $C_8H_9N_5$, H_2O (IV., R = H). Blättchen aus W., wl. in k. W., zll. in A., zers. sich bei 245°. Das Krystallw. entweicht bei 100° — $(C_8H_9N_5)_2(HNO_3)_5$, $3H_2O$. Krystalle,

gegen 178° plötzliche Zers. Gibt mit W.: $C_8H_9N_5, HNO_3$. Nadeln, F. 216° unter Zers., zwl. in W. — $(C_8H_9N_5)_2H_2PtCl_6$. Orangefarbige Nadeln. — *Pikrat*, $C_8H_9N_5$, $C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln mit W., F. ca. 269—270°, wl. in W. u. A. — *Phenylenguanylharnstoff* (V., R = H) ist schon früher (l. c.) beschrieben.

o-Phenylenphenylisomelamin, $C_{15}H_{12}N_6, H_2O$ (II., R = C_6H_5). Nadeln aus A., F. 241° unter Zers. unl. in W. u. Ä., l. in HCl. — $(C_{15}H_{12}N_6)_2H_2PtCl_6$. Hellgelbe Krystalle, wl. in W. — *o-Phenylenphenylisoammelin*, $C_{15}H_{11}ON_5$ (III., R = C_6H_5). Nadeln mit 1 Mol. C_2H_5OH aus A., F. 292° unter Zers. unl. in W. u. Bzl., unl. in Alkali, l. in Säuren. — $C_{15}H_{11}ON_5$, HCl, Krystalle, von W. teilweise hydrolysiert. — $C_{15}H_{11}ON_5, HNO_3$. Krystalle, wl. in k. W., F. 225° unter Zers. — *Pikrat*. Nadeln. — *o-Phenylenphenylbiguanid* (IV., R = C_6H_5). Rundliche Aggregate von Nadeln aus A., F. 178°, wl. in A. — $C_{14}H_{13}N_5, HNO_3$. Nadeln aus W., F. gegen 95°, zwl. in W. Zuerst entsteht anscheinend ein saures Nitrat mit Krystallw. vom F. 173—174°, das zll. im W. ist. — $C_{14}H_{13}N_5, H_2PtCl_6$. Orangegelbe Krystalle, wird von W. anscheinend verändert. — *o-Phenylenylgualphenylharnstoff*, $C_{14}H_{12}ON_4$ (V., R = C_6H_5). Krystalle, wl. in A., zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $C_{14}H_{12}ON_4$, HCl. Nadeln mit A., F. 193° unter Zers.

o-Phenylenamidoisomelamin, $C_8H_9N_7, H_2O$ (II., R = NH_2). Aus o-Phenylendicyanguanidin u. Hydrazinhydrat. Nadeln aus W., zers. sich bei 283°, wl. in W., zll. in A., l. in Säuren. — *o-Phenylenamidoisoammelin*, $C_9H_8ON_6$ (III., R = NH_2). Mkr. Nadeln, wl. in W., F. 303°, unl. in Alkali. — $C_9H_8ON_6$, HCl, H_2O. Nadeln aus W. + HCl, F. 289°. — *Benzalverb.* Nadeln aus A., bei 300° noch nicht geschmolzen. — $C_{16}H_{12}ON_6$, HCl. Nadeln aus A., zers. sich ohne bestimmten F., ll. in A., wl. in W. — *o-Phenylenamidobiguanid* (IV., R = NH_2). Fast farblose Krystalle, die sich beim Umkrystallisieren aus W. hellviolett färben, wl. in W., zwl. in A., F. 195—197° unter Zers. Reagiert alkalisch. (Gazz. chim. ital. **51**. I. 89—107. Febr. 1921. [Nov. 1920.] Florenz, Istituto Superiore.) Posner.

G. Pellizzari, *Synthese des o-Phenylendicyanguanidins aus o-Phenylendiamin.* Im Anschluß an die kürzlich veröffentlichte Arbeit (Gazz. chim ital. **51**. I. 89; vorst. Ref.) teilt Vf. mit, daß das *Phenylenbiguanid* (I.) bei der Behandlung mit

I. II. III.

$C_6H_5{<}^{N}_{NH}{>}C\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ $C_6H_4{<}^{N}_{NH}{>}C\cdot NH\cdot CN$ $C_6H_4{<}^{N}_{N(CN)}{>}C\cdot NH\cdot CN$

HNO_3 nicht, wie anzunehmen war, den Phenylenguanylharnstoff, sondern in guter Ausbeute *Phenylen-β-cyanguanidin* (II.) liefert. Letzteres kann mit Bromcyan in *Phenylendicyanguanidin* (III.) übergeführt werden, wie schon früher mitgeteilt worden ist. — *o-Phenylenbiguanid.* Darst. aus o-Phenylendiaminhydrochlorid und ebensoviel Dicyandiamid in W. beim Kochen (5—6 Stdn.). Reinigung durch Lösen in HCl, Zusatz von wenig $NaNO_2$ und Wiederausfällen mit NaOH. Blättchen aus W. Zers. bei 254°. — *o-Phenylen-β-cyanguanidin.* Nadeln aus W. (Gazz. chim. ital. **51**. I. 140—44. März 1921. [Dez. 1920.] Florenz, Ist. Superiore.) Posner.

Alfred Coehn und **Heinrich Tramm**, *Zum Mechanismus photochemischer Vorgänge.* Die Explosion von *Kohlenoxyknallgas* am Funken erfolgt nicht bei völliger Abwesenheit von W., ist also wahrscheinlich durch intermediäre B. von *Ameisensäure* zu erklären. Das bei ultravioletter Bestrahlung zustandekommende „photochemische Gleichgewicht" zwischen CO, O_2 und CO_2 erfolgt von der CO_2-Seite her nur, wenn das Gas sehr stark getrocknet ist (vgl. Coehn, Siepe, Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 397; C. **1916**. II. 127). Vff. weisen jetzt nach, daß ein vollkommen trocknes Gemisch von CO und O_2, das sich am Funken nicht mehr vereinigt, im ultravioletten Licht mit derselben Geschwindigkeit reagiert, wie feuchtes. Der Weg der photochemischen Vereinigung führt also, auch bei Ggw. von W., nicht über Ameisensäure, sondern geht ohne Beteiligung des W.

direkt vor sich. Für die CO_2-Zerlegung im ultravioletten Licht folgt daraus, daß die hemmende Wrkg. des W. nicht in dessen Einfluß auf die Gegenrk. gefunden werden kann. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 1148—51. 11/6. [21/4.] Göttingen, Phys.-chem. Inst.) Posner.

James M. Bell, Edward B. Cordon, Fletcher H. Spry und Woodford White, *Untersuchungen über die Nitrotoluole.* V. *Binäre Systeme von o-Nitrotoluol und anderen Nitrotoluolen.* (IV. vgl. Bell und Herty, Journ. Ind. and Engin. Chem. **11**. 1128; C. **1921**. I. 284.) Nach mehrfachem Umkrystallisieren wurde der F. für *p-Nitrotoluol* zu 51,3°, für *1,2,4-Dinitrotoluol* zu 69,55° und *1,2,4,6-Trinitrotoluol* zu 80,35° festgestellt. Frisch destilliertes *o-Nitrotoluol* konnte durch fraktionierte Abkühlung in 2 Fraktionen, die metastabile α-Form, F. —4,45° und die stabile β-Form, F. —10,5°, zerlegt werden. Das binäre System p-Nitrotoluol-o-Nitrotoluol liefert mit 26% der p-Verb. ein eutektisches Gemisch mit dem F. —15,73°, das System 1,2,4-Dinitrotoluol-o-Nitrotoluol mit 21% Dinitrotoluol und F. —11,45°, das System 1,2,4,6-Trinitrotoluol-o-Nitrotoluol mit 19,5% Trinitrotoluol und der β-Verb. F. 9,7°, bezw. 16% Trinitrotoluol und der α-Verb. F. —15,6°. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **13**. 59—61. 1/1. 1921. [8/11. 1920.] Chapel Hill [N. C.], Univ. f. Nordkarolina.) Grimme.

Alvin S. Wheeler und Samuel C. Smith, *Äther der Additionsprodukte von Nitroanilinen und Chloral.* II. (I.: Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1862; C. **1920**. I. 615). *Chloral* und *m-Nitroanilin* addieren sich zu amorphem *Chloral-m-nitroanilin*, das sich bei langem Stehen oder mehrstündigem Erhitzen auf 100° in $CCl_3 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$, orangegelbe, monokline Tafeln aus Chlf. + Lg., F. 130°, und Chloralhydrat umwandelt. Bei kurzem Erhitzen mit primären AA. gibt Chloral-m-nitroanilin Äther der Formel $CCl_3 \cdot CH(OR) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Da sich *Chloral-p-nitroanilin* sehr schnell in das Kondensationsprod. umwandelt, empfiehlt es sich, zur Darst. entsprechender ÄÄ. p-Nitroanilin auf Chloralalkoholate einwirken zu lassen; die Rk. gelang nur mit CH_4O und A. — *N-(α-Oxy-β-trichloräthyl)-m-nitroanilin*, $C_8H_7O_3N_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus Chloral und m-Nitroanilin, amorph, wird durch starke Säuren und Basen zers. — *N-(α-Methoxy-β-trichloräthyl-m-nitroanilin*, $C_9H_9O_3N_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OCH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus Chloral-m-nitroanilin bei kurzem Erhitzen mit $CH_3 \cdot OH$, gelbe, monokline Prismen oder Tafeln aus A., F. 108—109°, l. in $CH_3 \cdot OH$, A., Ä., Bzl., unl. in W., Lg., wird durch b. Alkali, schneller durch h. starke Säuren zers. — *N-(α-Äthoxy-β-trichloräthyl)-m-nitroanilin*, $C_{10}H_{11}O_3N_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, gelbe, monokline Krystalle aus A., F. 90°. — *N-(α-Propoxy-β-trichloräthyl)-m-nitroanilin*, $C_{11}H_{13}O_3N_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OC_3H_7) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, amorph. — *N-(α-n-Butoxy-β-trichloräthyl)-m-nitroanilin*, $C_{12}H_{15}O_3N_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OC_4H_9) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, gelbe, monokline Prismen, F. 70°. — *N-(α-Isoamoxy-β-trichloräthyl)-m-nitroanilin*, $C_{13}H_{17}O_3N_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OC_5H_{11}) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, rhombische Tafeln oder monokline Prismen aus A., F. 90°.

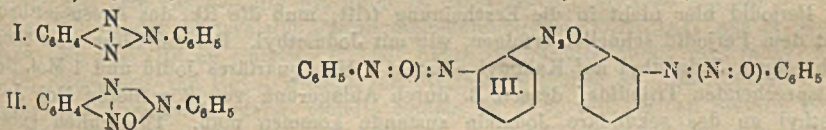
N-(α-Methoxy-β-trichloräthyl)-p-nitroanilin, $C_9H_9O_3N_2Cl_3$, aus 5 ccm Chloral in 50 ccm $CH_3 \cdot OH$ und 5 g p-Nitroanilin beim Erhitzen bis zum Sd., gelbe, monokline Prismen aus $CH_3 \cdot OH$, F. 146—147°. — *N-(α-Äthoxy-β-trichloräthyl)-p-nitroanilin*, $C_{10}H_{11}O_3N_2Cl_3$, trikline Tafeln aus A., F. 138°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 941—45. April. [26/1.] Chapel Hill, North Carolina, Univ. Chem. Lab.) Franz.

G. Cusmano und L. della Nave, *Teilweise Reduktion der Nitroazoxybenzole mit Wasserstoff und Platin.* Während Nitroazoxybenzole mit Sn und HCl im allgemeinen zu Nitrohydrazoverbb. reduziert werden, hat Cusmano (Giorn. chim. appl. **12**. 123; C. **1920**. III. 338) bereits mitgeteilt, daß durch katalytische Red vornehmlich die NO_2-Gruppe stufenweise zu NHOH und NH_2 reduziert wird.

o-Nitroazoxybenzol liefert in Ä. mit $2H_2$ bei Ggw. von Pt-Schwarz *o Hydroxyl-*

aminoazoxybenzol, $C_{12}H_{11}O_2N_3$ = $(NHOH)C_6H_4 \cdot N:(N:O) \cdot C_6H_5$. Hellgelbe Prismen aus Ä., die sich am Licht rötlich färben. Erweicht bei 115°, F. 118°. Liefert mit Phenylisocyanat die *Verb.* $C_{19}H_{16}O_3N_4$. Hellgelbe Krystalle aus A., F. 140° unter Zers. — *o-Nitrosoazoxybenzol*, $C_{12}H_9O_2N_3$ = $(NO)C_6H_4 \cdot N:(N:O) \cdot C_6H_5$. Aus der Hyroxylaminoverb. in Ä. mit gelbem HgO. Schwefelgelbe Rosetten. F. 106° zu einer grünblauen Fl. Bei weiterer katalytischer Red. liefert die Hydroxylaminoverb. o-Aminoazoxybenzol und o-Phenylendiamin. Bei der Darst. der Hydroxylaminoverb. finden sich in den Mutterlaugen derselben folgende beiden Verb.: *o-Nitroazobenzol*, $C_{12}H_9O_3N_3$. Blutrote Krystalle aus A. oder Ä., F. 105—106°. Liefert bei weiterer katalytischer Red. das schon bekannte Aznitrosobenzol. — *o-Aminoazoxybenzol*, $C_{12}H_{11}ON_3$ = $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:(N:O) \cdot C_6H_5$, Prismen aus verd. A., F. ca. 98°. — *Acetylverb*, $C_{14}H_{13}O_2N_3$. Hellgelbe Nadeln, F. 156° unter Gasentw. Wenn man o-Nitroazoxybenzol mit $3H_2$ katalytisch reduziert, entsteht hauptsächlich o-Aminoazoxybenzol und daneben Aznitrosobenzol, Anilin und o-Phenylendiamin. (Gazz. chim. ital. 51. I. 65—70. Februar 1921. [November 1920.] Florenz, Ist. di Studi Superiori.) Posner.

G. Cusmano, *Intramolekulare Kondensationen mittels der Gruppe* $\cdot N:(N:O) \cdot$ *der Azoxyverbindungen.* Vf. hat bei den von ihm und Della Nave (Gazz. chim. ital. 51. I. 65; vorst. Ref.) beschriebenen Verbb. folgende intramolekulare Kondensationen beobachtet. *o-Aminoazoxybenzol* liefert beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 *Phenylazimidobenzol* (I.), daneben tritt in geringem Umfange Wallachsche Umlagerung zu *o-Amino-p'-oxyazobenzol*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$, ein. *o-Hydroxylaminoazoxybenzol* kondensiert sich in h. A. bei Ggw. von etwas NaOH zu *Aznitrosobenzol* (II.). Ein erheblicher Teil des Ausgangsprod. geht dabei in der für aromatische β-Hydroxylamine bekannten Weise in *Triazoxybenzol* (III.) über.



Phenylazimidobenzol (I.). Farblose Krystalle aus A., F. 108°. — *o-Amino-p'-oxyazobenzol*, $C_{12}H_{11}O_2N$ = $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$, Krystalle aus Bzl., F. 159°. Na-Salz. Gelb, zwl. in W. K-Salz. Blutrot, ll. in W. Gibt mit 11%ig. HCl ein zwl. grünes, mit konz. HCl ein rotes Salz. Liefert bei katalytischer Red. p-Aminophenol und o-Phenylendiamin. — *Triazoxybenzol*, $C_{24}H_{18}O_3N_6$ (III.). Schwefelgelbe Krystalle aus A. oder Ä. (Tafeln mit rhombischer Grundfläche), F. 121—122°. — *Aznitrosobenzol* (II.), Krystalle aus A., F. 88°. (Gazz. chim. ital. 51 I. 71—74. Febr. 1921. [Nov. 1920.] Florenz, Ist. di Studi Superiori.) Posner.

Wilhelm Steinkopf und **Gustav Schwen**, *Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen.* IV. *Über die Einwirkung von Halogenalkyl auf Kakodyle und eine neue Bildung von Tetraalkyl- (bezw. aryl-)arsoniumtrijodiden.* (III. Mitt. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54.** 848; C. **1921.** I. 865.) Die noch unbekannten Hexaalkyldiarsoniumverbb. (vgl. Mannheim, Liebigs Ann. **341.** 182; C. **1905.** II. 813) ließen sich nicht durch Addition von 2 Mol. Halogenalkyl an Kakodyle gemäß:

$$R_2As \cdot As \cdot R_2 + 2RHlg = HlgR_2As \cdot AsR_2Hlg$$

gewinnen, vielmehr entstehen, wie Cahours und Riche (Liebigs Ann. **122.** 206) schon beim Kakodyl fanden, auch bei milder Einw. nur die entsprechenden Tetraalkylarsoniumhalogenide neben den sekundären Halogenarsinen:

$$R_2As \cdot AsR_2 + 2RHlg = R_4As \cdot Hlg + R_2AsHlg.$$

Die Rk. wird so erklärt, daß zunächst 1 Mol. Halogenalkyl addiert wird; das

Prod. mit 2 vierwertigen As-Atomen zers. sich in Dialkyljodarsin und tertiäres Arsin, das mit einem 2. Mol. Halogenalkyl zu quartären Salz vereinigt:

$$\underset{J}{R_2As}\cdot\underset{CH_3}{AsR_2} \longrightarrow R_2AsJ + CH_3R_2As \longrightarrow (CH_3)_2R_2AsJ.$$

Analog lässt sich eine ganze Reihe von Spaltungsrkk. der Kakodyle und Arsenoverbb. erklären, so die Spaltung der Kakodyle mit Halogen unter B. von sekundären Arsinmono-, bezw. -trihalogeniden, die Autoxydation der Kakodyle, der Übergang von Arsenoverbb. in Arylarsindihalogenide durch Halogen. Bertheim fand bei der Einw. von Jodmethyl auf Arsenobenzol (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 271; C. 1914. I. 773) als Rk.-Prod. Phenylarsindijodid, Trimethylphenylarsoniumjodid und dessen Perjodid, was durch Nachprüfung bestätigt wurde. Die B. des Perjodids wird aber nicht durch B. freien Jods, sondern nach der Gleichung erklärt:

$$C_6H_5As:As\cdot C_6H_5 \longrightarrow \underset{J}{C_6H_5As}\cdot\underset{CH_3}{AsC_6H_5} \longrightarrow \underset{C_6H_5}{CH_3}\text{—}\underset{J}{As} + \underset{CH_3}{As}\cdot\underset{C_6H_5}{J} \longrightarrow 2\,\underset{CH_3}{C_6H_5AsJ} \longrightarrow$$

$$2\,C_6H_5(CH_3)_2As\cdot J : J_2.$$

Die B. des Monojodids ist auf Rk. von Perjodid auf noch nicht in Rk. getretenes Arsenobenzol, die tatsächlich beim Erhitzen auf A. so aufeinander einwirken, zurückzuführen:

$$C_6H_5As:As\cdot C_6H_5 + 2(C_6H_5)(CH_3)_3AsJ_3 = 2\,C_6H_5\cdot AsJ_2 + 2(C_6H_5)(CH_3)_3As\cdot J.$$

Die B. von Methyldijodarsin und Tetramethylarsoniumjodid aus Arsenomethan und Jodmethyl (Auger, C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1705; C. 1904. II. 415) wird folgendermaßen erklärt:

$$CH_3As:As\cdot CH_3 + 2JCH_3 \longrightarrow (CH_3)_2\cdot\underset{J}{As}\text{—}\underset{J}{As}(CH_3)_2 \longrightarrow 2(CH_3)_4As\cdot J +$$

$$4JCH_3 \longrightarrow 2(CH_3)_4AsJ_3 + (CH_3)_2As_2 \longrightarrow 2\,CH_3\cdot AsJ_2 + 2(CH_3)_4As\cdot J;$$

da Perjodid hier nicht in die Erscheinung tritt, muß die Rk. des Arsenomethans mit dem Perjodid schneller erfolgen, wie mit Jodmethyl. Bei der Einw. von überschüssigem Jodmethyl auf Kakodyl entsteht 1 Mol. quartäres Jodid und 1 Mol. des entsprechenden Trijodids, dessen B. durch Anlagerung von 2 weiteren Mol. Jodmethyl an das sekundäre Jodarsin zustande kommen muß. Tatsächlich geben sekundäre Jodarsine mit Jodmethyl bei 100° glatt Trijodide; so war die Darst. von Tetramethyl-, Trimethylphenyl- und Dimethyldiphenylarsoniumtrijodiden möglich. Da gefunden wurde, daß sich sekundäre Jodarsine leicht aus den Chlorarsinen nach Finkelstein bilden, scheint es möglich, über Trijodid, quartäres Monojodid und Dest. über Kali zu tertiären Arsinen (vgl. Hibbert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 161; C. 1906. I. 738) zu gelangen. Die Einw. von Brommethyl auf sekundäre Chlor-, Brom-, Cyan- u. Rhodanarsine liefert nur die betreffenden Trijodide, gemäß: $R_2AsJ + JCH_3 \longrightarrow R_2(CH_3)AsJ_3 + JCH_3 \longrightarrow R_2(CH_3)_2AsJ_3$. Die Dijodide sind als Zwischenprodd. anzusehen, denn Triphenylarsindijodid gab bei Einw. von Jodmethyl Methyltriphenylarsoniumtrijodid. Bei der Einw. von Jodmethyl auf Kakodylbromid blieb die Rk. beim Trimethylarsindibromid stehen. Bei der Jodmethylrk. entsteht nebenher quartäres Monojodid, indem gebildetes Perjodid auf unverändertes Halogenarsin einwirkt:

$$(CH_3)_2As\cdot Br + (CH_3)_4AsJ_3 = (CH_3)_2AsBrJ_2 + (CH_3)_4AsJ.$$

Die Einw. von Jodmethyl auf s. Diphenyldijoddiarsin führt zum Trimethylphenylarsoniumtrijodid und Phenyldijodarsin:

$$\underset{J}{C_6H_5As}\cdot\underset{J}{As}\cdot C_6H_5 \longrightarrow \underset{J}{C_6H_5}\cdot\underset{J}{As} - \underset{J}{As}\cdot\underset{CH_3}{C_6H_5} \longrightarrow C_6H_5AsJ_2 + (C_6H_5)(CH_3)AsJ +$$

$$2JCH_3 \longrightarrow (C_6H_5)(CH_3)_3AsJ_3$$

neben Monojodid gemäß:

$$(C_6H_5)(CH_3)_3AsJ_3 + (C_6H_5)(J)As\cdot As(J)(C_6H_5) \longrightarrow (C_6H_5)(CH_3)_3AsJ + 2\,C_6H_5AsJ_2.$$

Die Rkk. können auch analytischen Zwecken dienen, indem Jodmethyl auf primäre Halogenarsine nicht einwirkt, und die aus den sekundären Halogenarsinen entstehenden Perjodide sich von den aus den tertiären Arsinen sich bildenden quartären Monojodiden leicht trennen lassen; dabei kommen allerdings Komplikationen infolge Wanderung des Jods von Perjodid zum Monojodid vor. Die Einw. von Jod auf Dimethyldiphenylarsoniumtrijodid führt zu einem Enneajodid, das, wie derartige Verbb. der Stickstoffreihe (vgl. Strömholm, Journ. f. prakt. Ch. **67**. 358; C. **1903**. I. 1297), leicht Jod abspaltet. — *Dimethylphenylarsin* (vgl. Winmil, Journ. Chem. Soc. London **101**. 723; C. **1912**. I. 333; Burrows u. Turner, Journ. Chem. Soc. London **117**. 1373; C. **1921**. I. 444), aus Phenyldichlorarsin u. CH_3MgBr, Kp. 193—200°. — *Trimethylphenylarsoniumbromid*, $(CH_3)_3(C_6H_5)AsBr$, $C_9H_{14}BrAs$, aus Dimethylphenylarsin und Brommethyl bei mehrtägigem Stehen. Aus A. kompakte Krystalle, F. 284° unter Zers.; in W. neutral l., ll. in A., wl. in Aceton, Chlf., Bzl., unl. in Ä, Pyridin, Bzn., gibt in A. käsiges Pt-Doppelsalz, braune Blättchen, F. 197—200°. — *Trimethylphenylarsoniumpikrat*, $(CH_3)_3(C_6H_5)As \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot C_{15}H_{16}O_7N_3As$, aus dem Bromid in A.-W., orangegelbe Nadeln, F. 145°. — *s. Methylphenylkakodyloxyd*, $[(C_6H_5)(CH_3)As]_2O$, $C_{14}H_{16}OAs_2$, aus dem Bromid in sd. A. mit alkoh. Kali, Kp_{11} ca. 94° im CO_2-Strom, fast farbloses, stark lichtbrechendes Öl, l. in A., kaum in W., gibt in sd. A. mit phosphoriger Säure *s. Methylphenylkakodyl*, $[(CH_3)(C_6H_5)As]_2$, F. 70°, schm. an der Luft unter starker Erwärmung. — *Kakodyl* und *Brommethyl* gaben beim Erhitzen im Rohr in Ggw. von CO_2 3 Stdn. auf 100° hygroskopische Nadeln, Gemisch von *Tetramethylarsoniumbromid* u. *Trimethylarsinoxybromid*. — *Kakodyl* und *Jodmethyl*. Mit *2 Mol.* Jodmethyl im Rohr mit CO_2 gefüllt bei Eiskühlung, weißer Nd., *Tetramethylarsoniumjodid*, neben gelbem Öl von starker Reizwrkg.; mit *5 Mol.* Jodmethyl bei analoger Einw. beim Herausnehmen aus dem Eis lebhafte Rk. unter B. einer festen, braunen M.; beim Ausziehen mit Aceton hinterbleibt *Tetramethylarsoniumjodid*, $C_4H_{12}AsJ$, aus A. Krystalle, die von 310° an sintern, F. 328° unter stürmischer Zers., gibt in W. mit $FeCl_3$ rotbraunen, mit $HgCl_2$ weißen, mit Pikrinsäure gelben Nd. Im Aceton Tetramethylarsoniumtrijodid, aus A. violette Nadeln, F. 133°, von 127° an Sintern, geht mit konz. KOH in weißes Monojodid über. — *s. Dimethyldiphenyldiarsin* u. *Brommethyl*, mit letzterem im Überschuß eingeschm., gibt *Trimethylphenylarsoniumbromid*, aus A., und *Methylphenylbromarsin* im Filtrat. Mit *Jodmethyl* analog bei 24-stdg. Stehen B. von Trimethylphenylarsoniumjodid. — *Tetraphenyldiarsin* u. *Jodmethyl*, 4 Tage verschlossen, gaben Dimethyldiphenylarsoniumjodid (Michaelis, Link, Liebigs Ann. **207**. 204) neben Diphenyljodarsin (Dehn u. Wilcox, Amer. Chem. Journ. **35**. 48; C. **1906**. I. 738). *Arsenobenzol* und *Jodmethyl* (vgl. Bertheim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 271; C. **1914**. I. 773) gaben bei Ausschluß freien Jods bei 1-stdg. Erhitzem im Wasserbade die gleichen Prodd., wie dort angegeben. — Die Rk. von *Jodmethyl* mit *Kakodylchlorid* verläuft im Rohr bei 3 Stdn. Erhitzen auf 100° unter B. eines dunkelbraunen Öls neben farbloser Fl., großer Druck, Chlormethyl. Öl erstarrt, identisch mit Tetramethylarsoniumtrijodid, gibt mit alkoh. Kali Monojodid. — *Kakodylbromid* (Cahours, Riche, Liebigs Ann. **92**. 362). Darst. durch Zufließen von Natriumhypophosphit in konz. HBr-Lsg. in 2 Anteilen zu Lsg. von Kakodylsäure in HBr-Lsg. Rk. bei gelindem Erwärmen, Temp. durch Kühlen unter 60° halten. Im CO_2-Strom dest. Kp. 128—129°. Ausbeute 74%. — *Kakodylbromid* u. *Jodmethyl* 2 Stdn. im Rohr auf 100° geben rotbraune, strahlige M.; starker Druck und Reizwrkg. Aus A. Tetramethylarsoniumtrijodid, im Filtrat Tetramethylarsoniumjodid. — *Kakodylbromid* und *Brommethyl* im Rohr mit CO_2 3 Stdn. auf 100° erhitzt gaben wasserhelle Krystalle, die mit trocknem PAe. gewaschen *Trimethylarsindibromid*, $C_3H_9Br_2As$, sind; erweicht bei 100°, F. 150—160° unscharf; in konz. Lsg. gelber Nd. mit Pikrinsäure; in W. stark saure Rk. Da-

neben noch Brommethyl u. Kakodylbromid unverändert. — *Kakodyljodid* (Burrows, Turner), auch aus Kakodylchlorid (Steinkopf u. Mieg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53.** 1016; C. **1920.** III. 505) mit NaJ in Aceton, gibt, mit *Jodmethyl* im Rohr 1 Stde. auf 100° erhitzt, dunkelrotbraunes, erstarrendes Öl, identisch mit Tetramethylarsoniumtrijodid. — *Kakodylcyanid*, $(CH_3)_2As \cdot CN$ (Bunsen, Liebigs Ann. **37.** 23). Darst. durch Erhitzen von Kakodyloxyd mit wasserfreier HCN im Rohr 2 Stdn. auf 100°. Kp. 160°; F. 32,5°. Ausbeute 64%. Gibt, mit *Jodmethyl* in Ggw. von CO_2 2 Stdn. auf 100° erhitzt, Dunkelbraunfärbung und Abscheidung weißer Krystalle von Tetramethylarsoniumjodid; in Lsg. auf Zusatz von Ä.-Tetramethylarsoniumtrijodid, im Ä. unverändertes Cyanid. — *Methylphenylchlorarsin* u. *Jodmethyl* 2 Stdn. im Rohr bei 100° geben Chlormethyl u. Trimethylphenylarsoniumtrijodid. — *Methylphenyljodarsin*, aus dem Chlorarsin mit NaJ in Aceton, Kp_{17-18} 143—144° (vgl. Burrows, Turner), mit *Jodmethyl* ebenso behandelt, gibt Trimethylphenylarsoniumtrijodid. — *Diphenylchlorarsin* u. *Jodmethyl*, 3 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt, geben Diphenyljodarsin und Dimethyldiphenylarsoniumtrijodid. — *Diphenylbromarsin*, $(C_6H_5)_2AsBr$ (vgl. La Coste u. Michaelis, Liebigs Ann. **201.** 230), aus Diphenylarsinoxyd mit etwas mehr wie 1 Mol. rauch. HBr beim Erhitzen auf 115—120°, fast weiße Blättchen aus A. mit etwas Tierkohle, F. 54°. Mit *Jodmethyl* 6 Stdn. im Rohr auf 100° entstehen Bromäthyl, Dimethylphenylarsoniumtrijodid, Dimethyldiphenylarsoniumjodid in Ä. ungel. und Diphenyljodarsin im Ä. — *Diphenyljodarsin* (vgl. Dehn u. Wilcox), aus dem Chlorarsin mit NaJ in Aceton, gelbe, glänzende, sechseckige Krystalle, F. 40,5°, unl. in W., wl. in A., ll. in Ä., Bzl., Chlf., reagiert mit *Jodmethyl* bei 5 Stdn. Erhitzen im Rohr auf 100° unter B. von *Dimethyldiphenylarsoniumtrijodid*, $C_{14}H_{16}AsJ_3$, aus A. kompakte, metallglänzende, violette Krystalle, sintern bei 60°, F. 69°, unl. in W. und Ä., wl. in A., ll. in Chlf., Aceton. — *Diphenylarsincyanid*, nach Verss. von Röhlich aus Diphenylarsinoxyd und HCN 2 Stdn. bei 400°, $Kp._{13}$ 200—201°, und *Jodmethyl*, 6 Stdn im Rohr auf 100° gaben auf Zusatz von Ä. Dimethyldiphenylarsoniumjodid neben -trijodid. — *Diphenylarsinrhodanid* (Steinkopf und Mieg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53.** 1017; C. **1920.** III. 505) und *Jodmethyl* 6 Stdn. im Rohr auf 100° gaben das gleiche Trijodid neben Diphenyljodarsin. — *Triphenylarsindijodid*, $C_{18}H_{15}AsJ_2$, aus Triphenylarsin mit Jod in PAe.; gelb bis gelborange gefärbtes Pulver, F. unscharf 130—140°; gibt mit *Jodmethyl* 3 Stdn. im Rohr auf 100° *Methyltriphenylarsoniumtrijodid*, $C_{19}H_{18}AsJ_3$, aus A. braune Blättchen, F. 107°, unl. in W., Ä., PAe., wl. in A., ll. in Aceton, auch aus Monojodid mit Jod in A. erhältlich. — *Kakodylbromid* und *Tetramethylarsoniumtrijodid* gaben beim Erhitzen 6 Stdn. im Rohr auf 100° Tetramethylarsoniumjodid neben unverändertem Trijodid. — *Trimethylphenylarsoniumbromid* geht beim Erhitzen mit Jodmethyl allmählich völlig in das entsprechende Jodid über, zuerst entsteht ein Gemisch beider. — *Äthyldijodarsin* (vgl. Dehn, Burrows u. Turner), auch aus Äthyldichlorarsin mit NaJ in Aceton, $Kp._{11}$ 122,7°, gibt mit Pyridin u Chinolin krystalline Körper, im Überschuß l., mit Ä. wieder fällbar; mit Jodäthyl bei 2-stdg. Erhitzen auf 100° keine Rk. — Auch zwischen *Jodmethyl* u. *Phenyldijodarsin*, aus Phenyldichlorarsin mit NaJ u. Aceton, keine Rk. — s. *Diphenyldijoddiarsin*, mit *Jodmethyl* 6 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt, gab Phenylarsindijodid, in Ä. l. u. in Ä. unl. Trimethylphenylarsoniumjodid und -trijodid, mit Aceton trennbar. — *Trimethylphenylarsoniumtrijodid* u. *Diphenyldijoddiarsin* gaben in sd. A. im CO_2-Strom Phenyldijodarsin und Trimethylphenylarsoniumjodid. — Im Gemisch von *Phenyldijodarsin*, *Methylphenyljodarsin* u. *Dimethylphenylarsin* lassen sich die Komponenten beim Erhitzen mit Jodmethyl 1 Stde. auf 100° nachweisen. Beim Ausspülen mit A., Verdampfen, zuletzt im Vakuum, wird mit Ä. Phenyldijodarsin herausgelöst. In Ä. Ungelöstes mit $^1/_3$ Ä. u. $^2/_3$ Aceton gewaschen, Rückstand Trimethylphenylarsoniumjodid; im Aceton noch etwas davon,

hauptsächlich Trijodid. — *Dimethyldiphenylarsoniumenneajodid*, $(CH_3)_2(C_6H_5)_4AsJ \cdot J_8 \cdot C_{14}H_{16}AsJ_9$, aus Trijodid mit Jod in alkoh. Jodlsg., metallisch glänzende, dunkelgrüne Nadeln, F. 56°; riecht stark nach Jod, geht leicht in einen braunen Körper über, färbt Ä. und A. sofort braun. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1437—65. 9/7. [11/4.] Dresden, Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) BENARY.

Hans Lecher, *Untersuchungen über aromatische Disulfide. Über das Chlormethylat des p-Dimethylaminophenylschwefelchlorids.* Die Darst. der Verb. gelang aus dem Sulfid: $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4S \cdot S \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$, Überführung in das Jod-, bezw. Chlormethylat u. Einw. von Sulfurylchlorid auf die Thionylchloridlsg. des letzteren unter rigorosem Feuchtigkeitsausschluß. — *Dijodmethylat des Bis-[(dimethylamino)-4-phenyl]-disulfids* (Formel nebenstehend) aus Bis-[(dimethylamino)-4-phenyl]-disulfid (MERZ und WEITH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 1571) mit Jodmethyl in Chlf. beim Stehen. Gelbbrauner Krystallbrei aus A. in Ggw. von so viel wss. SO_2, daß die h. Lsg. nicht mehr orange, sondern hellgelb ist. Krystalle, hygroskopisch, ll. in h., wl. in k. A. Färbt sich ab 130° gelblich, F. 150° zu roter Fl. unter Gasentw. — In den meisten anderen Lösungsmitteln entsteht das *Monojodmethylat*, F. ca. 164° unter Aufbrausen. — *Dichlormethylat*, $C_{18}H_{26}N_2Cl_2S_2$, aus Dijodmethylat beim Schütteln mit AgCl in W. 18 Stdn., Eindampfen des Filtrats im Vakuum, Trocknen über P_2O_5. W. wird völlig erst im Vakuum der Gaedepumpe abgegeben. Farblose Krystalle, sll. in W., A., fl. SO_2, Thionylchlorid; sintert bei 131°, F. 133° unter Zers. zu oranger Fl. — *Chlormethylat des p-Dimethylaminophenylschwefelchlorids*, $(CH_3)_3N(Cl)C_6H_4S \cdot Cl$, $C_9H_{13}NCl_2S$, beim Lösen des vorigen Dichlormethylats in Thionylchlorid und Zufügen von Sulfurylchlorid, Eindunsten der gelb bis orangen Lsg. und Trocknen im Hochvakuum. Rein gelbe Krystalle, sintern bei 93° an einzelnen Stellen, bei 97° völlig, bei 101° HCl-Entw. ohne F. und Aufblähen; ll. in Thionylchlorid, fl. SO_2, Sulfurylchlorid, auch in W. und A. unter Zers., l. in konz. H_2SO_4 unter HCl-Entw. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. (Habilitationsschrift, München 1920. SS. 25, 49—52. Sep. v. Vf.) BENARY.

$$\begin{matrix} [(CH_3)_3N \cdot C_6H_4S]_2, \\ | \\ J \end{matrix} \quad C_{18}H_{26}N_2J_2S_2$$

J. Halberkann, *Umlagerung und Verseifung des Toluol-p-sulfonsäure-p-anisidids und seines N-Methylderivates.* Bei der Einw. von H_2SO_4 + Eg. auf *Toluol-p-sulfonsäure-N-methyl-p-anisidid* bei 100—150° wird es nicht verseift, sondern zu einer isomeren *Sulfonverb.* umgelagert. Die Spaltung zu *N-Methyl-p-anisidin* erbrachte bei Anwendung einer 60%ig. H_2SO_4 eine Ausbeute von 60%. Auch Sulfamide primärer Basen lassen sich mit H_2SO_4 von bestimmtem Gehalt umlagern.

Versuche. *Methyl-4-benzolsulfonsäure-1-[methyl-(methoxy-4'-phenyl)-amid]*, [*N-Methyl-N-p-toluolsulfonyl-p-anisidin*], $[4]CH_3O \cdot C_6H_4[1] \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4CH_3[4]' = C_{15}H_{17}O_3NS$. Aus *Toluol-p-sulfonsäure-p-anisidid* (lange, vierkantige, prismatische Nadeln aus verd. A., F. 113—114°) mit $(CH_3)_2SO_4$. Derbe, meist vierkantige, prismatische Säulen, F. 68—69°. In Bzn. wl., in A. mäßig, in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln, auch in CS_2 sll. In h. W. l., in k. W. wie auch in verd. Säuren und Alkalien swl. Die farblose Lsg. in H_2SO_4 nimmt beim Stehen an der Luft eine tiefblauviolette Farbe an. — *p-Tolyl-[(methylamino)-2-methoxy-5-phenyl]-sulfon*, (*p-Toluolsulfonyl-3-[N-methyl-p-anisidin]*), $C_6H_3(NH \cdot CH_3)[2](OCH_3)[5] \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3[4]$. Große, schiefwinklige Prismen, F. 150°. Sll. in Chlf., ll. in Aceton, wl. in k., ll. in h. Bzl., Essigsäure, Essigester u. A., swl. in Ä., unl. in W., Alkalien, k. verd. Säuren, Bzn. und CS_2. Krystalle u. Lsgg. von blauer Fluorescenz, ebenso außer Lsg. in Essigsäure. — H_2SO_4 löst l., ohne Fluorescenz u. bleibend farblos. — *p-Tolyl-[(methylnitrosoamino-2)-(methoxy-5)-phenyl] sulfon*, $C_6H_3(N[NO] \cdot CH_3)[2](OCH_3)[5] SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3[4'] = C_{15}H_{16}O_4N_2S$. Aus wenig A. rhomboedrische, teils fast kubische Krystalle, F. 86—87°. Nach LIEBERMANN erst grüne, dann beständige blaue Farbe. In Aceton, Chlf., Bzl., Essigester und Essigsäure l., in A. mäßig, in Ä. und

CS_2 wl., in sd. W. swl.; unl. in PAe., Alkalien und verd. Säuren. — *p-Tolyl-[(methylacetylamino)-2-methoxy-5-phenyl]-sulfon*, $C_6H_3(N[COCH_3]\cdot CH_3)[2](OCH_3)[5]\cdot SO_2\cdot C_6H_4CH_3[4']$ = $C_{17}H_{19}O_4NS$. Aus wenig A. in Drusen angeordnete, vierkantige Nädelchen, F. 138°. Ll. in Aceton, Chlf., Bzl., PAe., Essigester, ll. bis mäßig l. in Ä., A. und CS_2, unl. in W., verd. Säuren und Alkalien. H. W. löst reichlich, wobei der ungelöste Teil zusammenschmilzt. — *p-Tolyl-[amino-2-methoxy-5-phenyl]-sulfon*, (*p-Toluolsulfonyl-3-p-anisidin*), $C_6H_3(NH_2)[2](OCH_3)[5]\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3[4']$ = $C_{14}H_{15}O_3NS$. B. durch Erhitzen (1 Stde) von 1 g Substanz mit 3 ccm H_2SO_4 auf 110°. Mit Ä. aus der Mutterlauge der abgeschiedenen *Amino-4-phenolsulfonsäure-2* = $C_6H_7O_4NS$, aus W. in der Hitze Würfel oder Täfelchen, in der Kälte Nadeln (mit 1 Mol. H_2O), die sich gegen 270° schwach violett, höher erhitzt, dunkler färben und oberhalb 300°, ohne zu schm., allmählich verkohlen. Swl. in A., W. und Bzl., unl. in sonst benutzten organ. Lösungsmitteln. Aus sd. A., Prismen, F. 148°. Ll. in Aceton, Chlf., Essigester, Essigsäure, wl. in Ä., A., Bzl., CS_2, unl. in W., PAe., Alkalien und verd. Säuren. $FeCl_3$ fällt die alkoh. Lsg. olivbräunlich. — *Chlorhydrat.* Nädelchen. — *Acetylverb.* $C_{16}H_{17}O_4NS$. Aus verd. A. Nadeln, F. 134°. Sll. in Aceton, Chlf. und Essigsäure, mäßig in Ä., Bzl., CS_2, l. in A., Essigester, unl. in PAe. und k. W. — *Bis-[methoxy-4'-p-toluolsulfonyl-2'-benzolazo]-1,3-dioxy-4,6-benzol*, $(C_6H_2[OCH_3][4'][C_7H_7\cdot SO_2][2']\cdot N:N)_2[1,3]C_6H_2(OH)_2[4,6]$ = $C_{34}H_{30}O_8N_4S_2$, scheidet sich als Nebenprod. aus der Lsg. des Monoazofarbstoffs in sd. Essigsäure beim Erkalten in orangeroten, glitzernden Nädelchen ab, die sich oberhalb 250° dunkler färben und bei 272° unter Zers. schm. Ll. in Chlf. u. Bzl., sonst schwer oder nicht l. Auch wss. Laugen lösen nicht, alkoh. l. mit tiefroter Farbe. H_2SO_4 löst l. mit violetter Farbe. — *[Methoxy-4'-p-toluolsulfonyl-2'-benzolazo]-1-dioxy-2,4-benzol*, $(C_6H_3[OCH_3][4'][C_7H_7\cdot SO_2][2']\cdot N:N)$—[1]—$C_6H_3(OH)_2[2,4]$ = $C_{20}H_{18}O_5N_2S$. Aus der Mutterlauge der Bisazoverb. mit W. gefällt. Aus verd. Essigsäure glänzende, derbe, braunrote Nadeln, F. 219°. Ll. in Aceton u. ätzenden Alkalien, mäßig in Essigsäure, Essigester, Chlf., wl. in Bzl., swl. in Ä., A., unl. in W., PAe., CS_2. Konz. H_2SO_4 löst l. mit tief braunroter Farbe. — *[Methoxy-4'-p-toluolsulfonyl-2'-benzolazo]-1-oxy-2-naphthalin*, $(C_6H_3[OCH_3][4'][C_7H_7\cdot SO_2][2']\cdot N:N)[1]\cdot C_{10}H_6(OH)[2]$ = $C_{24}H_{20}O_4N_2S$. Aus sd. A. leuchtend rote, glänzende, vierkantige, an den Enden abgeschrägte Nadeln, in Drusen verwachsen, F. 203°. Ll. in Aceton, Chlf., Essigsäure u. CS_2, mäßig in Bzl., Essigester, wl. in Ä., A., unl. in PAe., W. und ätzenden Alkalien. H_2SO_4 löst permanganatfarbig, die Farbe geht nach Zusatz einer Spur $FeCl_3$ in Rötlichblau über. — *[Methoxy-4'-p-toluolsulfonyl-2'-benzolazo]-1-diamino-2,4-benzol*, $(C_6H_3[OCH_3][4']\cdot[C_7H_7\cdot SO_2][2']\cdot N:N)[1]\cdot C_6H_3(NH_2)_2[2,4]$ = $C_{20}H_{20}O_3N_4S$. Zähe, dicke, grünschillernde Masse. — *Chlorhydrat.* Aus verd. A. violettrote, derbe Nadeln. A. löst reichlich, Aceton mäßig, sonst ganz oder fast nahezu unl. H_2SO_4 löst violettstichig-braunrot. — *p-Tolyl-[amino-2-oxy-5-phenyl]-sulfon*, (*p-Toluolsulfonyl-3-p-aminophenol*), $C_6H_3(NH_2)[2](OH)[5]\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3[4']$ = $C_{13}H_{13}O_3NS$. B. durch mehrstdg. Erhitzen des Methyläthers mit der 10-fachen Menge HCl (D. 1,125) bei 150° unter Druck. Aus verd. A. und aus Bzl., derbe, prismatische Säulen, F. 150°. Ll. in ätzenden Alkalien, Aceton, Essigsäure, Essigester, mäßig in Ä. und Chlf., wl. in Bzl., swl. in sd. W., verd. Säuren und PAe. Die Substanz fluoresciert sowohl in festem Zustand als auch in W., Ä. und Bzl. schön blau. Die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ über grünlich olivbraun gefärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 1665—75. 9/7. [26/4.] Hamburg, Inst. f. Schiffs- und Tropenkrankheiten.) Sonn.

D. C. L. Sherk, *Thymol- und Carvacrolurethane.* (Vgl. Amer. Journ. Pharm. 93. 115; C. **1921**. III. 218). *Nitrosocarvacrolnatrium*, $C_{10}H_{12}NO_2Na$, kastanienbraunes, krystallinisches Pulver, durch Fällung der alkoh. Lsg. durch Ä. — *Nitrosothymolnatrium*, $C_{10}H_{12}NO_2Na$, braunrote Nadeln, wl. in Ä. — *Nitroso-*

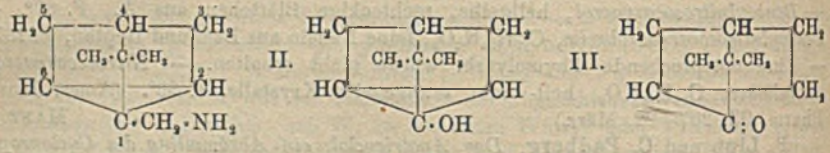
carvacrolkalium, $C_{10}H_{12}NO_2K + H_2O$, blauschwarze Masse oder grünes Pulver, wl. in Ä. — *Nitrosothymolkalium*, $C_{10}H_{12}NO_2K + H_2O$, malachitgrüne Masse, wl. in Ä. — *Nitrosocarvacrolsilber*, $C_{10}H_{12}NO_2Ag$, braunes Pulver, wl. in W. — *Nitrosothymolsilber*, graubraun, wird im Licht grau. — *Benzoylnitrosophenol*, $C_{17}H_{17}NO_3$, hellgelbe, im Licht dunkelwerdende Krystalle aus A., F. 109—110,5°, ll. in Heptan. — *Benzoylnitrosocarvacrol*, hellgelbe, rechteckige Blättchen aus A., F. 87°. — *Benzoylnitrosocarvacroloxim*, $C_{17}H_{18}N_2O_3$, feine Nadeln aus Bzn. und Heptan, F. 137°. — Eine entsprechende Thymolverb. wurde nicht erhalten. — *Nitrosocarvacrolmethyläther*, $C_{11}H_{15}NO_3$, hell- oder orangegelbe Krystalle, F. 39°. (Amer. Journ. Pharm. **93**. 207—22. März.) Manz.

P. Lipp und C. Padberg, *Das Apotricyclol, ein Abkömmling des Cyclopropanols, und seine Ketisierung.* Bei der Spaltung des salzsauren *CO-Aminotricyclens* (I) in Camphenilanaldehyd und NH_3 durch Erwärmen mit rauchender HCl (vgl. Lipp, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 769; C. **1920**. III. 144) erfolgt die Ringöffnung wahrscheinlicher zwischen C-Atom 1 u. 2, bezw. 1 u. 6 als zwischen 2 u. 6. Die Leichtigkeit dieser Spaltung zeigt, daß der Trimethylenring auch im Tricyclensystem noch seinen Spannungszustand besitzt und das Molekül zu Umlagerungen geneigt macht. Während aus letzterem Grund das einfache Cyclopropanol bisher nicht erhalten werden konnte, gelang die Darst. einer entsprechenden tricyclischen Verb., des *Apotricyclols* (II.), auf dem Weg Tricyclensäure —→ Chlorid —→ Amid —→ Urethan —→ Apotricyclylamin —→ *Apotricyclol* II.

Bei der Chlorierung größerer Mengen *Tricyclensäure* verd. man zweckmäßig mit PAe. Zum Abbau versetzt man 1 g Tricyclensäureamid in 2 g k. absol. CH_3OH mit einer Lsg. von 0,28 g Na in 6—7 g CH_3OH, dann mit 0,93 g Br, u. kocht noch 1 Stde. *Apotricyclylmethylurethan*, $C_{11}H_{17}O_2N$, Prismen (aus PAe. + wenig Bzl.), F. 85,5—86° (korr.), Kp$_{15,5}$ 128—142°; ll. in den meisten Mitteln, schwerer in PAe. — Als Nebenprod. erhält man bei der Darst. des Urethans den *Tricycloylapotricyclylharnstoff*, $C_{20}H_{28}O_2N_2 = [C_9H_{13}]\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot[C_9H_{13}]$, entstanden durch Einw. von intermediär gebildetem Isocyanat $[C_9H_{13}]\cdot N:C:O$ auf noch unverändertes Amid; Nädelchen (aus Xylol), zers. sich bei 238—239° (korr.); wl. in den meisten Mitteln, besser in h. Xylol, unl. in Ä. — Apotricyclylmethylurethan liefert bei der Verseifung durch Mineralsäuren (sd. 40%ig. H_2SO_4) als Hauptprod. *Camphenilon* (III.), während es durch sd., konz. wss. oder methylalkoh. KOH nicht angegriffen wird; glatte Verseifung zu *Apotricyclylamin*, $[C_9H_{13}]\cdot NH_2$, wird durch 5 Min. langes Verschmelzen mit 2 Gewichtsteilen pulverisiertem KOH bei 160° erreicht. Die freie Base ist eine paraffinartige M., F. unscharf 104°, Kp. 176,8—177° (korr., H-Atmosphäre), zeigt typischen, penetranten Amingeruch; sublimiert im Vakuum; zerfließt an der leicht unter NH_3-Abspaltung. *HCl-Salz*, Krystallschuppen, sll. in W. u. CH_3OH, weniger in konz. HCl, unl. in Ä., nicht hygroskopisch. — Nebenprodd. der alkal. Verseifung des Urethans sind, besonders bei höherer Temp. und längerer Reaktionsdauer, Camphenilon und aus diesem durch Red. entstandenes Camphenilol.

Sulfat des Apotricyclylamins, krystallinisch, in W. u. verd. H_2SO_4 etwas weniger l. als das Chlorid. — $(C_9H_{16}NCl)_2PtCl_4$, orangegelbe Prismen (aus h. W.). — *Pikrat*, gelbe Prismen (aus A.), F. ca. 200° unter Zers. — *Apotricyclylphenylharnstoff*, $C_{16}H_{20}ON_2$, mit dem Amin und Phenylisocyanat in Ä., wl. in Bzl., leichter in h. Xylol u. A. — Mit Phosgen in Ä. scheidet die Base sofort HCl-Salz ab; in Lsg. bleibt öliges, stechend riechendes Apotricyclylisocyanat, das mit Anilin schon in der Kälte Apotricyclylphenylharnstoff, mit verd. NaOH bei gelindem Erwärmen *symm. Diapotricyclylharnstoff*, $C_{19}H_{28}ON_2 = [(C_9H_{13})\cdot NH]_2CO$ liefert; letzterer bildet verfilzte Nädelchen (aus Toluol), zers. sich bei 243° (korr.). — *Monoapotricyclylharnstoff*, $C_{10}H_{16}ON_2 = [C_9H_{13}]\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, aus salzsaurem Apotricyclyl-

amin in konz. wss. Lsg. mit K·Cyanat bei kurzem Kochen; Nädelchen (aus Essigester-PAe.), F. 173—174° (korr.); etwas l. in h. W., sll. in A. in Essigester. — *Benzoylapotricyclylamin*, $C_{16}H_{19}ON$, Prismen (aus wss. A.), F. 173° (korr.). — *Acetylapotricyclylamin*, $C_{11}H_{17}ON$, flache Prismen (aus verd. A.), F. 177° (korr.), besitzt ungewöhnliches Sublimationsvermögen.



Beim Mischen konz., gut gekühlter wss. Lsgg. von salzsaurem Apotricyclylamin und $NaNO_2$ scheidet sich zunächst das Nitrit des Amins als sandiger, bei schwachem Erwärmen wieder verschwindender Nd. aus; destilliert man die verd. wss. Lsg. mit Dampf und befreit die äth. Lsg. des Destillats mit verd. Säure von freiem Amin, so erhält man *Apotricyclol* = II., Ausbeute 50—55% der Theorie. Schichtige Nadeln (aus PAe.), F. unscharf 75—80°, destilliert im H-Vakuum (12,5 mm) unter geringer Verharzung bei 82—86°; sll. in den üblichen Mitteln; gibt mit $FeCl_3$ keine Farbenrk. In trockenem H längere Zeit haltbar; zerfließt an der Luft bald zu einem zähen, gelblichen Öl. — Mit Phenylisocyanat in Ä. entsteht *Apotricyclylphenylurethan*, $C_{16}H_{19}O_2N = [C_9H_{18}]\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$; Nadeln (aus verd. A.), F. 121,6—122° (korr.). — Durch 1-stdg. Erhitzen in trockenem H auf 193° oder ¼-stdg. Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 wird Apotricyclol in *Camphenilon* (III) umgelagert. — Verss. zur Enolisierung des Camphenilons z. B. durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat, blieben erfolglos. Acetylierungsverss. mit Apotricyclol lieferten nur Spuren von Acetat. — PCl_5 wirkt mit Apotricyclol in Ä. oder PAe. bei gewöhnlicher Temp. träge, beim Erwärmen etwas lebhafter ein, wobei zunächst OH durch Cl ersetzt, der entstandene HCl jedoch sofort addiert wird; als einziges Reaktionsprod. konnte Camphenilondichlorid gefaßt werden. — Diazouretban reagiert nicht mit Apotricyclol. Na wirkt auf äth. Apotricyclollsg. ohne H-Entw. ein; es entsteht die Na-Verb. eines Camphenilonpinakons (vermutlich Gemisch von Stereoisomeren), die durch Jodmethyl partiell, durch Dimethylsulfat vollständig in den Dimethyläther übergeht. — *Camphenilonpinakon*, $C_{18}H_{30}O_2$, Tafeln (mit Essigester), schm. bei 146—166°; wl. in A. u. Ä. — *Camphenilonpinakondimethyläther*, $C_{20}H_{34}O_2$, ölig, Kp.$_3$ ca. 160°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1316—29. 11/6. [1/4.] Aachen, Org. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

L. **Alessandri**, *Über einige Nitronderivate.* Vf. bespricht die Arbeit von STAUDINGER u. MIESCHER (Helv. chim. Acta 2. 554; C. 1920. I. 457). Wie schon bekannt, liefert das *Benzhydrylphenylhydroxylamin*, $(C_6H_5)_2CH\cdot N(OH)(C_6H_5)$, bei der Oxydation eine Verb., die man als *Benzophenonoxim-N-phenyläther* (*Diphenyl-N-phenylnitron*), $(C_6H_5)_2C:N(C_6H_5):O$, ansehen muß. Die Verb. sollte danach bei der Red. mit Zn und NH_4Cl *Benzophenonanilid*, $(C_6H_5)_2C:N\cdot C_6H_5$, liefern. In Wirklichkeit erhielt Vf. eine *Verb.* $C_{38}H_{32}N_2$, die sich als Additionsprod. von je 1 Mol. Benzophenonanilid und Benzhydrylphenylamin erwies, indem das Benzophenonanilid weiter zu $(C_6H_5)_2CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ reduziert worden war. Analog liefert das *Benzhydrylbenzylhydroxylamin*, $(C_6H_5)_2CH\cdot N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, bei der Oxydation mit HgO *Benzophenonoxim-N-benzyläther*, $(C_6H_5)_2C:N(CH_2\cdot C_6H_5):O$, daneben aber auch den isomeren *Benzaldoxim-N-benzhydryläther*, $(C_6H_5)_2CH\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_5$. Letzterer lieferte mit Phenylmagnesiumbromid neben einem orangegelben Öl nicht das erwartete *β-Dibenzhydrylhydroxylamin*, $(C_6H_5)_2CH\cdot N(OH)\cdot CH(C_6H_5)_2$, sondern dessen *Oxydationsprod.*, $C_{26}H_{21}ON = (C_6H_5)_2C:N(:O)\cdot CH(C_6H_5)_2$, das auch aus dem orangegelben Öl durch Oxydation mit HgO noch erhalten wird, und bei der Red.

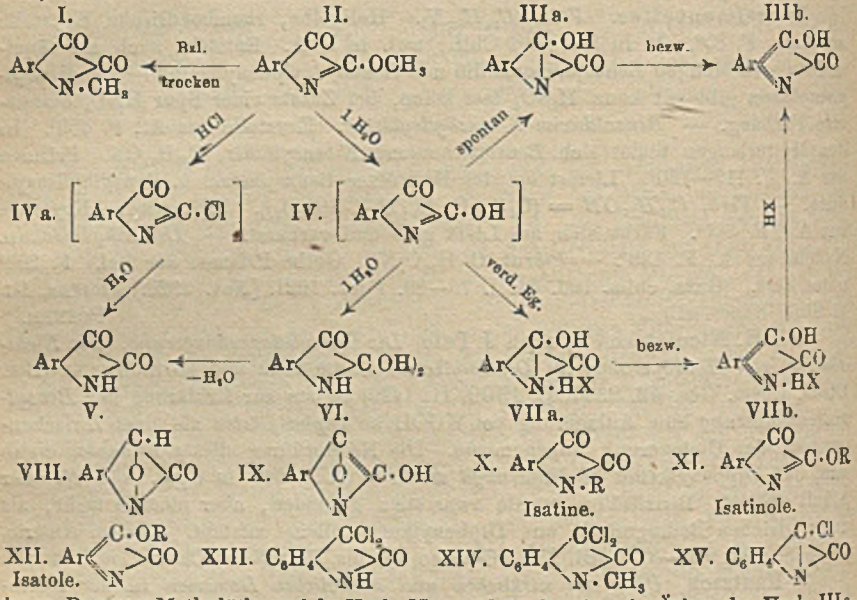
mit Al-Amalgam *Dibenzhydrylamin*, $(C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)_2$. In dem orangegelben Öl ist also wahrscheinlich das erwartete Dibenzhydrylhydroxylamin vorhanden, es läßt sich aber nicht isolieren. *Benzaldoxim-N-benzyläther*, $C_6H_5 \cdot CH : N(:O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, liefert mit Phenylmagnesiumbromid, wie schon bekannt, *Benzhydrylbenzylhydroxylamin.*

Experimentelles. *Verb.* $C_{38}H_{32}N_2$. Hellgelbe, rhomboedrische Krystalle aus Lg., F. 85°, sll. in Bzl. und Chlf., zwl. in k. A. Entsteht auch aus äquimolekularen Mengen Benzophenonanilid und Benzhydrylphenylamin. — *Benzhydrylphenylamin* gibt mit konz. H_2SO_4 fast keine, bei Zusatz einer Spur HNO_3 orangerote Färbung. — *Benzaldoxim-N-benzhydryläther.* Krystalle aus A., F. 159°. In den Mutterlaugen findet sich *Benzophenonoxim-N-benzyläther*, $C_{20}H_{17}ON$. Prismen aus Ä., F. 119—120°. Liefert bei der Hydrolyse Benzophenon u. Benzylhydroxylamin. — *Verb.* $C_{26}H_{21}ON = (C_6H_5)_2C : N(:O) \cdot CH(C_6H_5)_2$. Prismatische Krystalle aus A., F. 167°. Färbt sich am Licht gelb und verharzt. — *Dibenzhydrylamin.* Nadeln aus A., F. 139°. — *Pikrat*, $C_{32}H_{26}O_7N_4$. Gelbe Prismen aus Bzl. F. 202° unter Zers. (Gazz. chim. ital. **51.** I. 75—89. Febr. 1921. [Nov. 1920.] Florenz, Ist. di Studi Superiori.) Posner.

Ben H. Nicolet und Joseph J. Pelc, *Die Benzylsäureumlagerung. Die Nichtaddition von Hydroperoxyd an Diphenylketen.* Schroeter und Motschmann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42.** 2336; C. **1909.** II. 1429) haben zur Erklärung der *Benzylsäureumlagerung* eine Anlagerung von KOOH an *Diphenylketen* als einen Zwischenvorgang der Umlagerung angenommen. Die Nachprüfung dieser Annahme ergab nun, daß Diphenylketen *Hydroperoxyd* weder in Ä., noch in Ggw. von W. oder Alkali addiert. Benzilsäure wurde zwar stets gefunden, aber niemals mehr, als unter gleichen Bedingungen aus Diphenylketen allein entsteht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **43.** 935—37. April. [25/1.] Chicago, Illinois, Univ. Kent. Chem. Lab.) Franz.

A. Hantzsch, *Über die wirklichen und angeblichen Isomerien in der Isatin-Reihe.* Nach zahlreichen Unterss. C. Hellers (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52.** 437; C. **1919.** I. 645; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53.** 1545; C. **1920.** III. 666.) sollen in der Isatinreihe merkwürdige Isomerien existieren, so zwei isomere Ag-Salze (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54.** 1257; folgendes Ref.), aus Isatinsilber soll mit Benzoylchlorid das Isatol III., ein strukturisomeres des Isatins entstehen, außerdem soll es vom gewöhnlichen Isatin und Dimethylisatin noch insgesamt 3 neue Isomere geben, vom 5,7-Dimethylisatin eine Lactimform IV., das sog. Isatinon VIII. und das sog. Isatinol IX. Bei der Nachprüfung der Verss. Hellers konnte sein Isatol nicht erhalten werden. Was das Isatinon anlangt, das aus Isatinsilber und Methyljodid beim Erhitzen auf 200° aus dem primär gebildeten O-Methyläther entstehen soll, so nimmt Heller neuerdings Identität mit dem sog. *Methylisatoid* von A. v. Baeyer und Oekonomides (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15.** 2093) an, das von ihnen neben dem O-Methyläther bei gewöhnlicher Temp. erhalten, und für das eine komplizierte Zus. angenommen wurde. Diese Verb. hat sich als ein wahres Isomeres des Isatins ergeben, denn 1. entsteht sie auch aus Isatinsilber und Äthyljodid, 2. wird vom Methylisatoid, wie vom Isatinon $^1/_2$ Mol. HCl unter B. desselben Hydrochlorids $C_8H_5O_2N.^1/_2HCl$ aufgenommen und beim Erhitzen unter Abspaltung von HCl die ursprüngliche Gewichtsmenge aus beiden zurückerhalten, 3. hat das sog. Äthylbromisatoid A. v. Baeyers, aus Bromisatinsilber und Jodäthyl nicht die Bruttoformel $C_{18}H_{12}Br_2O_4N_2$, sondern $C_8H_4BrO_2N$, und entsteht auch durch Einw. von Jodmethyl. Damit sind alle Alkylisatoide Isomere der zugehörigen Isatine und der Name Isatoide ist aus der Literatur zu streichen. 4. wandelt sich der Isatin-O-methyläther quantitativ in das Methylisatoid durch Verseifung um, wenn man ihn fein pulverisiert an der Luft bis zur Gewichtskonstanz stehen läßt. Hellers Methoxylbest. mit dieser Verb. müssen demnach irrtümlich sein. Die

spontane Verseifung ist um so merkwürdiger, als dabei aus dem Äther nicht die zugehörige Enolform, bezw. aus dieser Isatin, sondern ein Isomeres des letzteren entsteht, also mit Umlagerung verbunden ist. Das neue Isomere kann nur das dem nicht beständigen 2-Hydroxylderiv. IV. isomere 3-Hydroxylderiv. IIIa oder IIIb sein, ein mit C. Hellers nicht identisches Isatol. Danach war es möglich, daß



in v. Bayers Methyläther nicht Verb. II., sondern bereits ein Äther der Verb. IIIa oder IIIb vorlag; es konnte sogar das Isatinsilber selbst bereits Isatolsilber oder ein Gleichgewicht von beiden sein. Dies ist ausgeschlossen, weil 1. Isatol einen vom obigen verschiedenen, viel beständigeren Methyläther bildet; 2. gibt Isatol ein vom Isatinsilber verschiedenes Ag-Salz, das beim Ansäuern Isatol zurückbildet, wie Isatinsilber Isatin; 3. absorbiert der bekannte Isatin-O-methyläther ganz anders als Isatol, während er als Isatolmethyläther dem Isatol auch optisch ähnlich sein sollte, wie z. B. Anisol dem Phenol; 4. wird der bekannte Äther schon durch Eindunsten seiner Lsg. in W.+A. glatt zu Isatin verseift und dabei nur noch untergeordnet zum Isatin-N-methyläther isomerisiert. Ferner wird der Isatin-O-methyläther durch Eindunsten seiner mit Eg. angesäuerten Lsg. in W.+A. (neben wenig Isatin) zu Isatol verseift und schließlich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Bzl. bei Abwesenheit von Feuchtigkeit glatt zum N-Methyläther isomerisiert. Die Umlagerungen sind beistehend veranschaulicht. Bei Ausschluß von W. isomerisiert sich II. als instabile Form leicht zu I.; bei Ggw. von W. wird II. durch 1 Mol. W. zum Isatinenol IV. verseift; dieses nicht existenzfähige Isomere geht im festen Zustande d. h. bei Abwesenheit von mehr als 1 Mol. W. spontan in das Isomere IIIa, bezw. IIIb Isatol über. Bei Ggw. von mehr W. wird es wohl deshalb zu Isatin zurückisomerisiert, weil sich aus dem Isatinenol durch Addition von einem weiteren Mol. W. an die C-N-Doppelbindung VI. u. aus dieser Verb. Isatin V. sich bildet. Die B. von vorwiegend Isatol bei Ggw. von wss. verd. Säuren liegt wahrscheinlich daran, daß Isatol zum Unterschiede von Isatin als Base mit Säuren Salze VIIa., bezw. VIIb liefert, die die Säure jedoch leicht wieder abspalten. Konz. Säure gibt allerdings Isatin, vielleicht weil bei Abspaltung des Methoxyls Isatinmonochlorid IVa. entsteht, das durch W. in Isatin verwandelt wird. —

G. HELLERS Isatinon ist also Isatol; entgegen seinen Angaben reagiert es mit Diazomethan unter N-Entw. und B. eines erst bei tiefer Temp. erstarrenden Methyläthers, bildet ferner ohne Umlagerung rote Salze, da es aus ihnen regeneriert wird, während HELLER annimmt, daß Isatinon mit Alkalien in Salze des sog. Isatinols IX. übergehe. Letzteres existiert also nicht, ebenso nicht Verb. VIII. Die Isomerieverhältnisse werden durch die optischen Befunde, in Diagrammen wiedergegeben, nach Verss. von Frl. DIEMAR bestätigt. Hierbei hat sich herausgestellt, daß die optische Unters. HARTLEYS (Proceedings Chem. Soc. 15. 47; C. 99. I. 758) gerade im wesentlichsten zu berichtigen ist. Die Kurven wurden in reinstem absol. A. aufgenommen. Isatin und dessen N-Methyläther sind optisch einander sehr ähnlich, aber auch der O-Methyläther, während HARTLEYS Kurve von letzterem völlig verschieden ist. Seine Kurve kommt nur den Zers.-Prodd. des Ä. zu, deren Art von dem W.-Gehalt des A. und seiner Reinheit abhängig, und deren B. nach Zeit und Temp. verschieden ist, deshalb muß die Lsg. in absol. A. sofort photographiert werden. Sehr verschieden absorbiert Isatol, ebenso wie dieses G. HELLERS sog. Isatinon. Was die Nomenklatur der Isatinderivv. anlangt, so empfiehlt Vf., die normalen Isatinenole — die roten O-Alkyläther und violetten Salze — mit dem Namen Isatinole XI. wegen ihrer Beziehungen und des direkten Übergangs in Isatinderivv. X. zu belegen, die jetzt als isomere Enole erwiesenen Verbb. als Isatole XII. Dabei wird der Name Isatol allerdings für ein nach G. HELLER verschiedenes so benanntes Isomeres verwendet. — Isatol existiert in zwei Formen. Die primäre entsteht nach v. BAEYERS Vorschrift aus dem Rk.-Prod. von Isatinsilber und Methyljodid beim Verdunsten der Bzl.-Lsg. bei gew. Temp. neben dem II. Isatinolmethyläther, natürlich auch aus reinem Isatinolmethyläther, sie ist identisch mit dem sog. Methylisatoid; sie ist ein wl. hellgelbes Pulver, das sich rein nicht schon nach A. v. BAYER und G. HELLER bei 219°, sondern erst bei 238—240° zers. Es ist beliebig lange haltbar, wandelt sich aber in Lsg., bezw. beim Umkrystallisieren aus jedem Mittel spontan und quantitativ in die stabile Form, F. 226° und Zers., um. Die labile ist heller gelb als die stabile, die als α-Isatol von der labilen β-Form unterschieden ist. Da sie in festem Zustand mit Diazomethan ebenso leicht reagiert wie β-Isatol, kann sie kein Polymeres, sondern nur ein Isomeres sein. Wahrscheinlich sind beide in der Struktur gemäß IIIa. und IIIb. unterschieden. Die durch Lsg. der Doppelbindung C : N des Isatinols frei werdenden Valenzen werden sich zunächst mit den 2 nächstliegenden Atomen absättigen und dadurch α-Isatol erzeugen, dann aber unter Sprengung der Ringbrücke mit den nun benachbarten Bzl.-C-Atomen Doppelbindung eingehen und so die recht stabile o-chinoide Struktur herstellen, die dem β-Isatol auch wegen der dunkleren Farbe zukommen muß. Daß die freien Isatole gesonderte Isomere, nicht wie die Isatinole tautomere Nebenformen sind, wird dadurch erklärt, daß in ihnen die Gruppe — N : C (OH) — nicht mehr wie im Isatol vorhanden ist. Die Verhältnisse sind bei den Isatinen ähnlich wie bei den Chinolonen (G. HELLER und A. SOUBLIS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2693; C. 1908. II. 1257), deren Isomere, die Oxychinolone in der o-Reihe auch nur tautomere Nebenformen sind, aber in der p-Reihe als Isomere bestehen können.

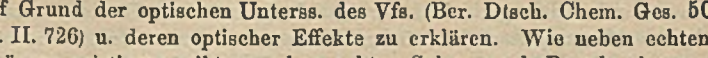
Vf. geht dann ausführlich auf die angeblichen verschiedenen Isomeren des *5,7-Dimethylisatins* ein, mit dem Ergebnis, daß das Dimethylisatol, das von HELLER im sog. Dimethylisatin III. annähernd rein erhalten wurde, das einzig existierende Isomere ist, während alle übrigen nur mehr oder minder stark verunreinigtes Dimethylisatol sind. Damit stimmt auch die optische Unters. der verschiedenen Verbb. HELLERS überein. — Was schließlich sein sog. Isatol anlangt, so kann es nur unreines β-Isatol sein. — Während Isatin mit PCl_5 beim Erwärmen A. v. BAEYERS Isatinchlorid, jetzt Isatinolchlorid IVa. bildet, gibt es bei gew. Temp. das Di-

chlorid XIII. Seine Konst. ist dadurch bestimmt, daß es in das bekannte β-Phenylhydrazon übergeht, und sein N-Methyläther das analoge Dichlorid XIV. (E. Fischer und O. Hess, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17.** 564, H. G. Colmann, Liebigs Ann. **248.** 114) liefert. XIV. entsteht merkwürdigerweise auch aus dem isomeren Isatinolmethyläther mit PCl_5 schon bei gew. Temp. durch Wanderung des Methyls vom O zum N. Daß Isatin in der Kälte das Ketodichlorid, in der Wärme das Enolmonochlorid gibt, wird so erklärt, daß Isatin bei gew. Temp. als Keton mit dem auch sonst reaktionsfähigeren β-O reagiert, beim Erwärmen aber zum Isatinol, wenn auch spurenweise, isomerisiert wird, das sofort in Isatinolchlorid, allmählich durch Gleichgewichtsverschiebung vollständig, übergeht. Daß β-Dichlorid verliert beim Erhitzen HCl, gibt aber dabei nicht Isatolchlorid XV. Letzteres entsteht vielleicht aus Isatol und PCl_5, ist aber sehr unbeständig und verwandelt sich rasch in einen blaugrünen, sehr beständigen, nicht näher untersuchten Farbstoff. — Verss. mit M. Stechow. — I. *Derivate des Isatins.* Bei der Einw. von Jodmethyl auf Isatinsilber ist auf möglichste Reinheit der Ausgangsmaterialien zur Erzielung guter Ausbeute zu achten. Jodmethyl wird bei allen folgenden Verss. in geringem Überschuß verwendet. *Isatinolmethyläther* (II.). Darst im Dunkeln in etwas trocknem Bzl. bei gew. Temp. in 8—14 Tagen, Verdunsten der mit Bzl. verd. Lsg. im dunklen Vakuumexsiccator über Paraffin, Abpressen auf Ton, wieder Lösen in Bzl. und langsamem Verdunsten im Dunkeln. Rote Prismen, F. 101—102°, so fast frei von Isatol. In kompakten Krystallen anscheinend unverändert haltbar, zers. sich der Ä. in Pulverform bei Luft- und Lichtzutritt in wenigen Tagen zu α-Isatol; gibt beim Erwärmen mit ca. 50% A. neben etwas N-Äther Isatin, letzteres auch beim Eindunsten seiner Bzl.-Lsg. auf dem Wasserbad in Berührung mit W.-Dampf dagegen bei Ausschluß feuchter Luft N-Methyläther. — *α-Isatol* (IIIa.) (A. v. Baeyers sog. Methylisatoid), direkt aus Isatin-Ag und Jodmethyl bei 20—30 Min. Erwärmen auf dem Wasserbade bei Lichtausschluß, Ausziehen der feuchten Masse in Ggw. von etwas Tierkohle mit w. Bzl. u. Verdunsten, Waschen mit Ä. u. lauwarmem Bzl.; hellgelbes Pulver, F. 238—240° unter Zers., swl. in W., Ä., A., Bzl., Xylol leichter, Aceton, sll. in Pyridin. Wandelt sich in Lsg. spontan in β-Isatol um. Bei der Darst. ist dessen B. daher unvermeidlich und Umkrystallisieren nicht möglich. Wird von Natronlauge unter B. eines roten Salzes gelöst, daß β-Isatol zugehört, da dieses beim Ansäuern gefällt wird; entwickelt in Ä. mit Diazomethan N, nicht mit Diazoessigester, enthält also ein phenolisches Hydroxyl. Gibt mit thiophenhaltigem Bzl. und konz. H_2SO_4 nur eine dunkelbraune Färbung. Addiert trocknes NH_3 nicht, dagegen ½ Mol. HCl beim Übergießen mit konz. HCl und Trocknen über KOH das Salz, verliert bei gew. Temp. langsam HCl, rasch beim Erwärmen unter B. von β-Isatol. Rauchende HNO_3 liefert Anhydro-α-isatinanthranilid, F. 262° wie G. Heller für sein Isatinon angibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52.** 441; C. **1919.** I. 645). Geht beim Lösen in h. A. und Verdunsten vollständig in β-Isatol über. *β-Isatol* (C. Hellers sog. Isatinon) IIIb. Darst. wie die α-Verb., nur genügt es, das Rk.-Prod. mit Ä. zu waschen und in w. Bzl. zu lösen, F. 226°, aus A., liefert dasselbe rote HCl-Salz wie die α-Verb. Seine roten in W. ll. Alkalisalze werden leicht hydrolysiert; das rote Ag-Salz fällt aus, wenn man zur Lsg. in A. erst wss. $AgNO_3$-Lsg., dann weniger als ber. Menge NaOH zutropfen läßt. Gegen Diazoessigester indifferent, gibt es mit Diazomethan unter N-Entw. Isatolmethyläther, der schon von Heller als Öl beschrieben, er ließ sich nicht weiter reinigen, erstarrte aber bei mäßigem Abkühlen. — II. *Derivate des 5-Bromisatins. 5-Bromisatol,* von G. Heller kurz erwähnt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53.** 1549; C. **1920.** III. 666), $C_8H_4BrO_2N$, aus Bromisatin-Ag u. Jodmethyl in Bzl., F. 247°, aus A. rote, prismatische Büschel. Baeyers Äthylbromisatoid kann nur unreines Bromisatol gewesen sein; addiert kein HCl wie Isatol. — III. *Derivate des 5,7-Dimethylisatins.* Proben

der angeblichen Isomeren G. Hellers wurden mit HCl behandelt, die Gewichtszunahme und Eigenschaften der entstandenen Verbb. sind tabellarisch zusammengestellt. Hellers Dimethylisatin (III.) addierte 1 Mol. HCl unter B. tiefroter Krystalle. Da das reine Salz gelb ist, ist es nicht ganz reines Dimethylisatol. Daß sein Hydrochlorid gelb, das des einfachen Isatols dagegen dunkelrot ist, wird darauf zurückgeführt, daß letzteres auf 1 Mol. HCl 2 Mol. Isatol enthält, entsprechend $C_8H_5O_2N, HCl + C_8H_5O_2N$, und daß dieses Salz ähnlich den merichinoiden Salzen seine Farbe dieser durch Restaffinitäten bewirkten Anlagerung des Isatols an das Hydrochlorid vertieft hat. — Die *Indopheninrk.*, die von G. Heller wiederholt zur Charakteristik seiner Isomeren verwandt wurde, ist nicht so eindeutig, schon der Farbton bei der Rk. hängt sehr von der Art der Ausführung ab. Löst man ca. 0,1 mg Isatin, bezw. N- und O-Derivv. oder Substitutionsprodd. in einigen ccm thiophenhaltigem Bzl. und gibt konz. H_2SO_4 dazu, so erfolgt rote, höchstens rotbraune Färbung, die sog. typische Blaufärbung geben erst größere Mengen. Isatolverbb. erzeugen nur rotbraune Färbungen. Bei nicht reinen Verbb. kann die Rk. bei Ggw. echter Isatinderivv. auch dann versagen, wenn Isatolderivv. oder andere Verunreinigungen zugegen sind. — *Isatin-3-dichlorid* (XIII.), $C_8H_5ONCl_2$, bei 12 stdg. Stehen von 5 g Isatin, 10 ccm Bzl. und 10 g PCl_5; die von braunem Sirup durchtränkte Krystallmasse wird mit Lg., dann A. und W. gewaschen, auf Ton gebracht. Aus Bzl. mit Tierkohle hellgelbe Prismen, F. 165°, und Dunkelfärbung u. Zers.; ll. in Bzl., schwerer in Chlf., CCl_4, A., kaum in Lg.; gibt in A. mit essigsaurem Phenylhydrazin das gelbe β-Hydrazon, F. 210°, aus Isatin. — *Isatin-N-methyläther-3-dichlorid* (XIV.), F. 143°, entsteht sowohl aus Isatin-N-methyläther, wie Isatinolmethyläther in Bzl. mit PCl_5. — Darst. von *Isatolchlorid* (XV.), gelang nicht beim Erhitzen von Isatin-3-dichlorid auf 100°, wobei wohl Gewichtsverlust eintrat, aber Dichlorid wieder erhalten wurde; auch nicht mit konz. H_2SO_4. Einw. von PCl_5 auf Isatol in $POCl_3$ und 24-stdg. Stehen gab fast farblose Lsg. beim Verdampfen im Vakuum geringe Menge farbloser Krystalle, vermutlich Isatolchlorid, sie gehen von selbst, beim Übergießen mit A. sofort in einen blaugrünen Farbstoff über, der beim Verdampfen des A., Aufnehmen in Alkali und Fällen mit Säure in dunkelblaugrünen, fast schwarzen Krystallen erhältlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1221—57. 11/6. [4/2].) Benary.

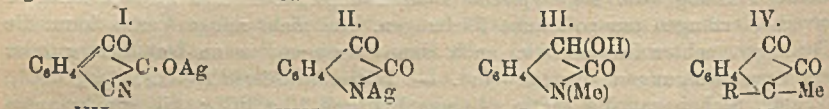
A. Hantzsch, *Über die Konstitution der Salze aus Isatin und verwandten Stoffen.* Die Behauptung G. Hellers (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2757; C. 1917. I. 210), daß zwei strukturisomere Ag-Salze des Isatins I u. II existieren, und die violetten Alkalisalze aus Isatin N-Salze sind, steht im Widerspruch zu der von Hantzsch u. a. begründeten Anschauung, daß die Alkalisalze derartiger tautomerer Stoffe O-Salze sind. Die angeblichen Farbunterschiede zwischen dem aus freiem Isatin gefällten sogen. N-Ag-Salz und dem aus Isatinnatrium entstehenden O-Salz bestehen nicht, ebenso nicht die angeblichen Unterschiede im Verh. zu NH_3 und Pyridin. Verss. mit M. Stechow ergaben, daß reines Isatinsilber mit Sicherheit nur bei Vermeidung jeder Alkalinität der Fällungsfl. entsteht, am besten bei Zusatz einer h. Lösung von Ag-Acetat in Wasser zu einer Lösung von Isatin in Wasser und Alkohol. Von bordeauxroter Farbe löst es sich violett in Pyridin, reagiert nach Waschen mit W., A., Ä., gut mit Jodmethyl unter primärer Bildung von O Methyläther. Die Farbvertiefungen, die schon bei Verwendung von Ag-Nitrat u. Na-Acetat an Stelle von Ag-Acetat auftreten, kommen nicht dem N-Salz zu, sondern sind durch wechselnde Beimengungen AgO erzeugt. So wird durch das noch schwächere 5,7-Dimethylisatin analog ein fast schwarzes Ag-Salz gefällt. Je mehr die Salze von AgO begleitet sind, umsomehr nimmt die Löslichkeit in Pyridin und die Farbintensität der Lsg. ab. Da schon Ag an O gebunden, so ist dies bei den Alkalisalzen um so sicherer der Fall. Daß sie im Vergleich zum

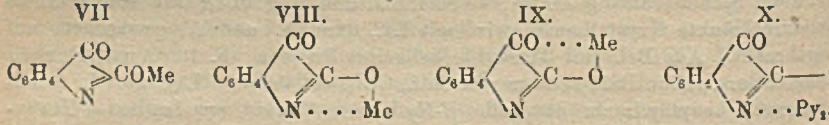
roten O-Ag-Salz u. O-Methyläther dunklere Farbe haben, hat seine Analogie z. B. bei der Chloranilsäure. Beide, bezw. Derivv. zeigen die Farben: Rot für Säuren, O-Äther, Ag-Salze; Violett für Ag-Py-Salze, K-Salze, Ionen. Die Farbunterschiede sind auf Grund der optischen Unterss. des Vfs. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**. 1422; C. **1917**. II. 726) u. deren optischer Effekte zu erklären. Wie neben echten Säuren Pseudosäuren existieren, gibt es neben echten Salzen auch Pseudosalze:



Echte Säure — Echtes Salz — Pseudosäure — Pseudosalz

Ähnlich werden die roten Salze bei Isatin gemäß VI., die violetten gemäß VII. oder VIII. gebaut aufgefaßt. IX. ist weniger wahrscheinlich, weil VIII. bereits eine gewisse Beziehung zum N-Methyläther aufweist, IX. aber zu den Isatolsalzen Beziehungen zeigen sollte, die nicht bekannt sind. Pyridin wandelt das Pseudo-Ag-Salz zu einem echten Salz X. um.

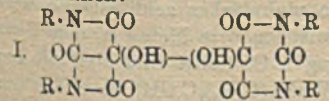




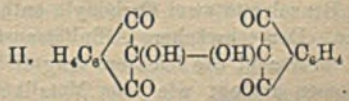
Dagegen liefert Hg, das mit Vorliebe N-Salze bildet, auch mit Isatin N-Mercurisalze. Aus Isatin oder Isatinnatrium fallen durch Mercuriacetat in W. + A. oder schwacher Eg. hellorangefarbene, krystallinische Hg-Salze aus, die sich in Natron vollkommen lösen, demnach N-Salze sind. Es existieren daher drei verschiedenfarbige Reihen von Isatinderivv.: 1. Orangefarbene N-Derivate: freies Isatin, N-Alkyläther, N-Mercurisalze. 2. Rote bis braunrote O-Derivv.: O-Alkyläther und O-Pseudosalze (Silbersalze). 3. Dunkelviolette O-Derivv.: Konjugierte oder echte Salze: Silberpyridinsalze, Alkalisalze, Isatinionen. — Die Alkalisalze aus den roten phenylierten Diketopyrrolidonen (RUHEMANN, Journ. Chem. Soc. London **95**. 986; C. **1909**. II. 436; MUMM und MÜNCHMEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 3335; C. **1911**. I. 32) sind entgegen C. HELLER keine N-, sondern O-Salze. — Seine Dioxindolsalze III. existieren überhaupt nicht. Die primär gebildeten Salze des Dioxindols sind farblos und gehen erst sekundär, und zwar durch Oxydation in die violetten Salze des sogen. Isatyds über, das als Additionsprod. von Isatin u. Dioxindol dem Alloxantin analog ist. Aus beiden entstehen blauviolette Salze (vgl. folgendes Ref.). Farbloses Dioxindol, löst sich bei Luftabschluß in ausgekochten Laugen und Barytwasser farblos: erst an der Luft werden die Lsgg. von der Oberfläche aus violett unter B. von Isatydsalzen. Daß die Isatydsalze tief violett sind, ergibt sich daraus, daß die farblose Lsg. von Isatyd in Pyridin durch luftfreies Barytwasser sofort intensiv violett wird, unter B. des unl. Bariumsalzes, Dioxindol dagegen als farbloses Dioxindolbarium ausfällt. — Die Behauptung G. HELLERS, daß die von v. BRAUN entdeckten violetten Salze aus den orangegelben 1,2-Indandionen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1268; C. **1916**. II. 477) Kohlenstoffsalze gemäß IV. sein sollten, ist hinfällig, sie sind normale Sauerstoffsalze von der Form (R)C : C(OMe)CO; daß aus der ketoiden Gruppe (R)CH·CO·CO, durch abnorme Atomverschiebung der Komplex >C(H)·CO·C(OMe)<, wie v. BRAUN annimmt, erzeugt wird, ist unwahrscheinlich. Die Annahme von Kohlenstoffsalzen widerspricht den Unterss. des Vfs. bei den isomeren 1,3-Indandionen (LIEBIGS Ann. **392**. 286; C. **1912**. II. 1646). Nach allem lagern sich in Verbb. mit den Gruppen ·NH·CO·CO· und (R)CH·CO·CO· die stärkst positiven Metalle stets an den un-

gesättigten O an und erzeugen die intensiv farbigen Salze durch Umlagerung. C- oder N-Salze der Alkalimetalle existieren also nur bei Abwesenheit des additionsfähigen Carbonylsauerstoffs. Daß auch farblose, nicht zur Benzolreihe gehörige Sauerstoffverbb. tieffarbige Alkalisalze erzeugen können, zeigt deren B. aus Kondensationsprodd. des Oxalessigesters (SIMON, C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1760; C. **1910**. II. 637), aus sogen. Benzilaldol (HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1519; C. **1907**. I. 1697) aus Campherchinon (BREDT, Journ. f. prakt. Ch. [2] **95**. 64; C. **1917**. II. 466), sowie aus Alloxantinen und verwandten Verbb. (vgl. folgendes Ref.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 1257—67. 11/6. [4/2.].) BENARY.

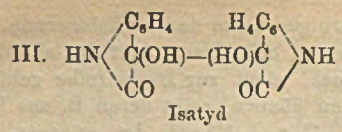
A. Hantzsch, *Dreiwertiger Kohlenstoff als Chromophor bei der Halochromie der Alloxantine und verwandter Stoffe.* Über die Natur der tieffarbigen Salze aus Alloxantinen besteht noch weniger Übereinstimmung, wie über den Bau ihrer farblosen Muttersubstanzen. Daß die Salze bestimmt direkte Derivv. der Alloxantine sind, ergibt sich aus der Darst. verschiedener Ba- und Alkalisalze, die bei vorsichtigem Ansäuern die ursprünglichen Alloxantine regenerieren. Die violetten Salze aus Alloxantin, s. und a. Dimethylalloxantin enthalten auf 1 Mol. 4 Atome Alkalimetall, bezw. 2 Atome Ba, die aus Tetramethylalloxantin (Amalinsäure) aber nur 2 Atome Alkalimetall, bezw. 1 Atom Ba an Stelle der hier noch vorhandenen 2 sauren H-Atome. Die in W. l. Alkalisalze werden fast sofort unter Entfärbung in dialursaure u. alloxansaure Salze aufgespalten, sind daher nur in A. herstellbar. Die Erdalkalisalze, namentlich die Ba-Salze, sind, weil in W. unl., beständiger, werden aber beim Waschen mit W. langsamer wie die Alkalisalze, rasch durch CO_2 zers. Konz. HCl bildet die Alloxantine zurück, verd. HCl liefert fast stets unreine Fällungen, weil sich hier die Alloxantine und noch mehr ihre Salze leicht durch Oxydation und Spaltung in ihre Komponenten verändern. — Folgendes nach Verss. von J. RETINGER und FELIX KRÄMER. *Alloxantin-Ba*, $C_8H_2O_8N_4Ba_2$, durch rasches Versetzen von Alloxantin in W. mit überschüssigem Barytwasser, tiefviolett, amorph. — *Alloxantin-Na*, $C_8H_2O_8N_4Na_4$, beim Fällen von Alloxantin in absol. A. mit ca. $^1/_{10}$ n. Alkalialkoholat als blauvioletter, amorpher Nd., mit A. und Ä. gewaschen. Das gleich gefärbte K- und Rb-Salz war wegen Zers. nicht analysierbar und schon nach 1—2 Stdn. fast farblos. — *Dimethylalloxantin-Ba*, $C_{10}H_6O_8N_4Ba_2$, aus s. und a. Dimethylalloxantin, etwas blaustichiger und zersetzlicher wie bei Alloxantin. Darst. ebenso. — *Tetramethylalloxantin(amalinsaures)-Ba*, $C_{12}H_{12}O_8N_4Ba$, aus fein pulverisiertem Tetramethylalloxantin bei mehrstdg. Schütteln mit Barytwasser bei Ausschluß von CO_2 und O feste, homogen violette Masse. — Ähnlich wie beim Alloxantin sind die tieffarbigen Salze aus dem nahe verwandten farblosen Hydrindantin und Isatyd direkt aus diesen und nicht etwa aus ihren Spaltprodd. gebildet, entgegen der Annahme von S. RUHEMANN für die blauen Salze aus den Reaktionsprodd. des Indantrions (Journ. Chem. Soc. London **99**. 792. 1306; C. **1911**. I. 1845. II. 609) u. G. HELLERS für die fast gleichfarbigen Salze aus den Reduktionsprodd. des Isatins. Wird das in W. swl. Hydrindantin in Pyridin gel. und sofort mit frisch ausgekochtem Barytwasser versetzt, so wird sofort das tiefblaue Ba-Salz gefällt, aus dem sich mit HCl wieder Hydrindantin gewinnen läßt. Was die umstrittene Frage nach der Konst. des Alloxantins, Hydrindantins und Isatyds anlangt, so hält Vf. die folgenden pinakolinähnlichen alten Formeln für wahrscheinlich:

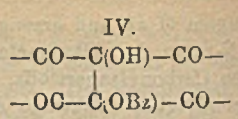


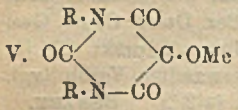
Alloxantine

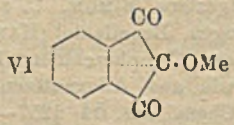


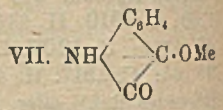
Hydrindantin







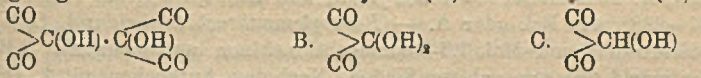




Die Annahme von Oxoniumsalzen für die Alloxantine (M. M. Richter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 2155; C. **1911**. II. 858) ist schon von Bülmann u. Benzon (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 522; C. **1918**. I. 1607) widerlegt. Der Annahme chinhydronartiger Verbb. für Alloxantine u. Isatyd (C. Heller, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1406; C. **1916**. II. 392) widerspricht ihre Farblosigkeit, sie müßten viel intensiver farbig sein, wie die gelben Alloxananhydride (W. Biltz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3659; C. **1913**. I. 515). Das gelbe Dimethylalloxananhydrid, dessen Absorption im Diagramm dargestellt wird, besitzt ein Absorptionsband im sichtbaren Spektralgebiet, das in Form und Lage dem Chinonband sehr ähnlich ist. Das gleiche gilt für eine Chinonformel des Isatyds, die zudem mit der Existenz des farblosen, in Lsg. monomolekularen Tetracetylisatyds von Kohn u. Ostersetzer (Monatshefte f. Chemie **37**. 25; C. **1916**. I. 1248) nicht vereinbar ist. Was die Frage der großen optischen Veränderung bei der Halochromie anlangt, so läßt sie sich nicht durch ionogene Komplexbindung hervorgerufen erklären, da die Farbvertiefungen in solchen Fällen nur gering sind, zudem wird gerade in der Alloxantinreihe bei der B. der Monometallsalze überhaupt keine dem Auge bemerkbare optische Veränderung hervorgebracht, da das farblose Benzoylalloxantin mit dem Komplex IV. (R. Behrend, Liebigs Ann. **344**. 13; C. **1906**. I. 1006) ein farbloses Monobariumsalz bildet. Erst sekundär durch Abspaltung des Benzoyls entsteht dann das bekannte violettblaue Ba-Salz. Da die einmalige B. ionogener Bindungsverhältnisse infolge Salzbildung optisch also kein halochromer Vorgang ist, kann die Wiederholung desselben Vorganges bei der B. der Dimetallsalze nicht die Ursache der Halochromie sein. Als Erklärung hält Vf. nur die Sprengung der an sich schon sehr lockeren C-Bindungen für möglich, die die beiden mittelständigen C-Atome in den freien Alloxantinen zusammenhalten, unter B. von dreiwertigem Kohlenstoff als wesentlichen Bestandteil des chromophoren Komplexes der violetten Salze. Das gleiche gilt für die Salze der Hydrantine und des Isatyds, die die Formeln V.—VII. erhalten.

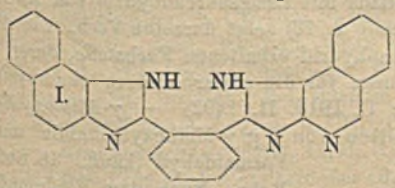
Eine starke Stütze findet diese Auffassung in der Analogie mit Schlenks Metallketylen. Die Halbierung der Moleküle des Alloxantins und Hydrindantins durch Natriumäthylat entspricht der Halbierung des Tetraphenylpinakons durch Natriumäthylat unter B. eines blauen Metallketyls: $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot(HO)C(C_6H_5)_2 \rightarrow 2(C_6H_5)_2C(OMe)\cdot\cdot\cdot\cdot$ Ein direkter Beweis für die Auffassung durch Best. des Mol.-Gew. war nicht möglich, weil die Salze zu wl. und zers. durch W. sind. Aus der wenn auch vorübergehenden Existenz der Salze in wss. Alkali und ihrer geringen Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff ergibt sich, daß sie beständiger wie die Metallketyle sind. Dies wird dadurch erklärt, daß die Anionen der Salze an Stelle zweier Benzolreste zwei Carbonyle enthalten, die viel stärker acidifizierend wirken als jene. Der schwächere Affinitätsaustausch zwischen dem Metall u. den Benzolresten verursacht die leichtere Angreifbarkeit gegen O. Sonst sind aber die Zerss. vollkommen analog; wie beim Metallketyl die Verb. $(C_6H_5)_2C(OH)$ entweder durch Polymerisation das ursprüngliche Pinakon oder bei Ggw. von W. Benzophenon u. Benzhydrol liefert, so entsteht z. B. aus den Alloxantinsalzen bei Zers. mit Säure

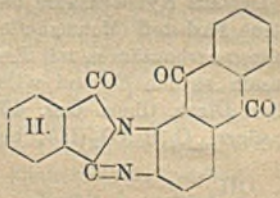
wieder das ursprüngliche Alloxantin mit der pinakolinähnlichen Gruppe (A.), bei Ggw. von genügend viel W. aber Alloxanhydrat (B.) und Dialursäure (C.). Der

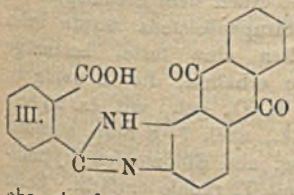


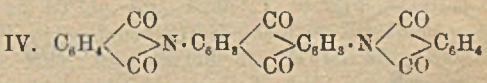
Benzolring wirkt bei diesen Verbb. nicht wesentlich stärker farbvertiefend, wie die Carbonylgruppe. Auch die B. der farbigen Salze aus Hydrindantin ist nur mit der B. von dreiwertigem C zu erklären. Erhitzt man Hydrindantin mit einer zur Lsg. unzureichenden Menge wasserfreien Pyridins zum Sieden, so wird die vorher gelbliche Lsg. tief blaustichigrot und entfärbt sich beim Abkühlen wieder fast unter Abscheidung von Hydrindantin. Das ist nur durch die Annahme erklärlich, daß sich die Verb. als Pyridinsolvat bei höherer Temp. in zwei gleiche Hälften mit dreiwertigem C spaltet. Was die Ansicht RUHEMANNs anlangt, daß das Hydrindantin primär rote Monometallsalze bilden soll, so handelt es sich um keine analysierten Salze; zur Erklärung wird angenommen, daß die blauvioletten Salze in sehr geringer Konz. oder in sehr dünnen Schichten rot erscheinen, es sich also nicht um chemisch verschiedene Salze handelt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 1267—79. 11/6. [19/2.].) BENARY.

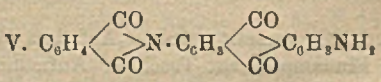
Hans Lieb und **Gustav Schwarzer**, *Über die Kondensation von aromatischen Diaminen mit Phthalsäureanhydrid. II.* (I. Mitt.: Monatshefte f. Chemie **39**. 873; C. **1919**. III. 190.) Im Anschluß an Verss. über Kondensation von 1,2-Naphthylendiamin mit Phthalsäureanhydrid im offenen Gefäß (l. c.) berichten Vff. über solche im geschlossenen Rohr, dabei resultierte analog wie beim o-Phenylendiamin das Kondensationsprod. I. Phthalsäureanhydrid u. 1,2-Diaminoanthrachinon reagierten immer nur auch bei verschiedenen Versuchsbedingungen unter B. von II., das sich in Laugen zu Salzen von III. löst. — 1,5-Diaminoanthrachinon und Phthalsäureanhydrid verbinden sich, im Verhältnis 1 : 2 zusammengeschmolzen zu IV., im Verhältnis 1 : 1 hauptsächlich zu V., neben IV. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen im geschlossenen Rohr entstand gleichfalls ein Gemisch von IV. und V., außerdem







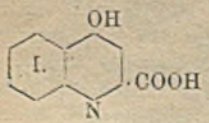


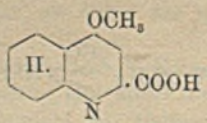


aber ein dunkelrotes, in organischen Lösungsmitteln unl. Prod., l. in konz. H_2SO_4 unverändert, mit W. in roten Flocken wieder fällbar, enthielt 11% Stickstoff. — Reduktionsverss. wurden mit den Kondensationsprodd. aus p-Phenylendiamin mit Phthalsäureanhydrid (vgl. R. MEYER, LIEBIGS Ann. **327**. 42; C. **1903**. I. 3335) angestellt und deren Darstellungsmethode verbessert. — *o Phenylendi-1,2-naphthimidazol*, $C_{28}H_{18}N_4$ (I.), beim Erhitzen von 2 Tln. 1,2-Naphthylendiamin u. 1 Tl. Phthalsäureanhydrid in Ggw. von Ätzkalk 6—9 Stdn. auf 250—270°. Nach dem Kochen mit Ä. aus A. oder Pyridin gelbe Stäbchen, F. 304°, bei 302° Erweichen; wl. in organischen Lösungsmitteln, unl. in NaOH und NH_3. — *Acetylderiv.*, $C_{32}H_{22}N_4O_2$,

farblose, rhombische Tafeln aus Bzl., F. 236° unter Zers. — *Benzoylderiv.*, $C_{42}H_{26}N_4O_9$, beim Erwärmen mit Pyridin und Benzoylchlorid. Farblose Blättchen, F. 237—238°, aus Bzl. oder A. — *Benzoylenanthrachinonimidazol*, $C_{22}H_{10}N_2O_3$ (II.), beim Erhitzen von 1 Mol. 1,2-Diaminoanthrachinon und mehr als 2 Mol. Phthalsäureanhydrid, bis zum ruhigen Sieden. Nach dem Auskochen mit A. gelbe Nadeln, aus Pyridin, F. 354° unter Zers., l. in w. NaOH und NH_3 zu intensiv roter Lsg. Aus nicht zu verd. Lsg. dunkelrote Krystallnadeln des Na-Salzes der Carbonsäure III., beim Ansäuern Rückbildung von II. — *1,5-Diphthaloyldiaminoanthrachinon*, $C_{30}H_{14}O_6N_2$ (IV.), aus 1 Mol. 1,5-Diaminoanthrachinon und wenig mehr wie 2 Mol. Phthalsäureanhydrid, wie bei II., F. 435—436°, aus Nitrobenzol oder Pyridin. — *1,5-Monophthaloyldiaminoanthrachinon*, $C_{22}H_{12}O_4N_2$ (V.), beim Schmelzen der Komponenten in äquivalenten Mengen, neben etwas IV. Aus Pyridin, F. 331°. — *Diphthaloyl-p-phenylendiamin*, beim Erhitzen von 1 Mol. p-Phenylendiamin und etwas mehr als 2 Mol. Phthalsäureanhydrid zum Sieden, bis zur Beendigung der Wasserentw.; aus Pyridin oder Nitrobenzol farblose Nadeln, F. 361°; wird von sd. Eg. und Zinkstaub zu einem Dihydroprod. (?), $C_{22}H_{14}N_2O_4$, F. 318—319°, aus A. reduziert. — *p-Aminophthalanil*, F. 250°, entsteht dagegen beim Erhitzen äquivalenter Mengen 7 Stdn. im Rohr auf 220°. — *p-Acetylaminophthalanil*, $C_{16}H_{12}O_3N_2$, daraus mit Essigsäureanhydrid. Farblose Krystalle, F. 287—288°. — *m-Phenylendiamin* kondensiert sich unter gleichen Bedingungen zum Mono- (F. 184—186°) u. Diphthaloylderiv. (F. 318°). (Monatshefte f. Chemie **41**. 573—82. 18/11. [22/6.] Graz, Med.-chem. Inst. d. Univ.) Benary.

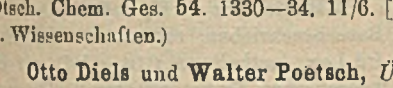
E. Besthorn, *Über die Kynurensäure.* Die Kynurensäure ist nach A. Homer (Journ. Biol. Chem. **17**. 509; C. **1914**. II. 239) eine γ-Oxychinolin α-carbonsäure (I.), was durch eine neue Synthese aus γ-Methoxychinaldin (Conrad u. Limpach, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 954) bestätigt wurde. Es wurde mit Formaldehyd zur Methylolverb. kondensiert und diese mit HNO_3 zur γ-Methoxychinaldinsäure (II.) oxydiert, letztere mit HBr zum bromwasserstoffsauren Salz der Kynurensäure verseift. Der aus Kynurensäure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid von Kretschy erhaltene Farbstoff (Monatshefte f. Chemie **2**. 76) zeigt dasselbe Verh., wie die aus Chinolin-α-carbonsäuren mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Farbstoffe, deren B. im Gegensatz zu den β- und γ-Carbonsäuren für die α-Carbonsäure charakteristisch ist (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2762; C. **1913**. II. 1492). — *γ-Methoxychinolincarbonsäure*, $C_{11}H_9NO_3$ (II.), beim Erhitzen von 5 g γ-Methoxychinaldin mit 10 g Formaldehyd (käufl.) 48 Stdn. im Rohr. Nach dem Eindampfen bis zur Sirupkonsistenz wurde beim Erkalten eine feste, harzartige Masse erhalten, die in wenig k., verd. HNO_3 gel., mit ca. 90 ccm konz. HNO_3 versetzt wurde. Auf dem Wasserbade Rk., nach 7—8 Stdn. beendet. Beim Eindampfen zur Trockne, Aufnehmen in Sodalsg. und Eindampfen krystallisiert das Na-Salz der Säure aus, dessen Lsg. wurde mit Tierkohle entfärbt. Beim Ansäuern farblose Nädelchen. F. 196—197° unter lebhafter Gasentw., aus W., gibt in W. mit Eisenvitriol eine schwache Braunfärbung, die sich beim Erwärmen vertieft, allmählich Ausscheidung braunroter Kryställchen. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid B. eines roten Farbstoffs, dessen stark verd. Lsg. in Bzl. schwache Fluorescenz zeigt, und die im Sonnenlicht bald farblos wird. Natriumsalz ist in W. ll., in verd. Sodalsg. wl. Die Säure, 1 g, löst sich beim Kochen mit 8 ccm HBr, nach ca. ½ Stde. fällt bromwasserstoffsaure Kynurensäure aus. Aus der Lsg. in Bicarbonat h. mit Salzsäure fällt die *Kynurensäure* (Camps, Ztschr. f. physiol. Ch. **33**. 404; C. **1901**. II. 850) in seidenglänzenden Nadeln aus.





F. 282—283° bei lebhafter Gasentw.; Ba-Salz, feine Nädelchen, wl. in W. Beim Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid auf 140° tritt langsam B. von Farbstoff unter Blaurotfärbung ein. Lsg. einer Probe in Bzl. erscheint in der Durchsicht blau mit Stich ins Rote, in der Aufsicht stark rötliche Fluorescenz, wird im Sonnenlicht entfärbt. — Beim Erhitzen der Säure entsteht Kynuren (p-Oxychinolin). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1330—34. 11/6. [1/4.] München, Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wissenschaften.) Benary.

Otto Diels und Walter Poetsch, *Über den Verlauf der Reduktion beim Benzaldiacetylmonoxim und die Darstellung des Benzyldiacetyls.* Benzaldiacetylmonoxim liefert bei der Red. mit Al-Amalgam hauptsächlich 1-Phenylpentanon-(4), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, unter Abspaltung der Oximidógruppe als NH_3. Platin als Katalysator liefert keine günstigen Resultate, dagegen lieferte kolloidales Pd ein Gemisch verschiedener Verbb., von denen eine das Pyrazin (s. nebensteh. Formel), eine andere Benzyldiacetylmonoxim ist. Letzteres entsteht auch bei der Einw. von HNO_2 auf obiges Pentanon und gibt mit Hydroxylamin ein Dioxim, für das die Nachbarstellung der beiden :NOH-Gruppen aus dem Übergang in das entsprechende Furoxan hervorgeht. Das Monoxim geht mit Säure in Benzyldiacetyl über. —

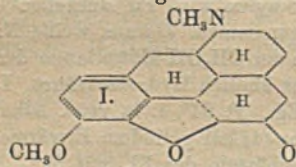


1-Phenylpentanon-(4), $C_{11}H_{14}O$, aus Benzaldiacetylmonoxim bei 2-stdg. Kochen in 95%ig. A. mit frisch aktiviertem Al; unverändertes Al u. Al_2O_3 wurden abgesaugt, 4—5 mal mit sd. A. extrahiert und die alkoh Lsgg. eingedampft. Die Dest. des dunkelbraunroten, zähfl. Rückstandes lieferte 3 Fraktionen: 1. Kp_2 105—110°, 2. $Kp_{0,5}$ 200—215°, sehr zähes, gelbgefärbtes Prod., aus dem sich mit CH_3OH zwei krystallinische Verbb. isolieren lassen, 3. $Kp_{0,5}$ 260—270°, lackartig erstarrende, tief braunrote Masse von schwach basischen Eigenschaften. Fraktion 1 enthält vorwiegend das Pentanon, farblose, bewegliche, mit organischen Lösungsmitteln mischbare Fl., riecht wie Methylhexylketon. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{17}ON_3$, feine, glänzende Blättchen aus h. CH_3OH, F. 125°. — *2,5-Dimethyl-3,6-bis-(β-phenyläthyl)-pyrazin*, $C_{22}H_{24}N_2$, beim Schütteln einer k. gesättigten Lsg. von Benzaldiacetylmonoxim in A. mit 1—2% kolloidalem Pd in einer H-Atmosphäre, solange freiwillige Gasaufnahme erfolgt. Bei starkem Eindampfen wird Pd ausgeflockt, abfiltriert, Rückstand der A.-Lsg. in h. CH_3OH aufgenommen. Daraus weiße Nadeln, F. 104°. — *Benzyldiacetylmonoxim*, $C_{11}H_{13}O_3N_2$, in der CH_3OH-Mutterlauge des Pyrazins, nach dem Eindampfen erstarrendes Öl, riecht ähnlich Hydrozimtsäure. Lange, rein farblose Prismen, aus Lg. oder sd. 50%ig. Eg., F. 94°, l. in verd. Alkali mit gelber Farbe; entsteht auch aus 1-Phenylpentanon-(4) bei gelindem Erwärmen mit Amylnitrit und einigen Tropfen konz. HCl, Ausschütteln der Fl. mit 33% NaOH und Ansäuern. — *Benzyldiacetylmonoximphenylhydrazon*, $C_{17}H_{19}ON_3$, aus dem Oxim in CH_3OH in Ggw. von etwas Eg. Schwach gelbliche Nadeln aus A., F. 149°. — *Benzyldiacetyldioxim*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$, aus dem Oxim in CH_3OH mit berechneter Menge Hydroxylamin, weiße Krystallblättchen aus sd. CH_3OH, liefert in absol. Ä. mit fl. Stickstofftetroxyd ein *Furoxan*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$, beim Stehen der zunächst roten Lsg. 15 Min. unter Eiskühlung, dann 15 Min. bei gewöhnlicher Temp. Farbenumschlag in Grün. Ä. mit 20% NaOH gewaschen, hinterläßt gelbbraunen Krystallkuchen, aus CH_3OH weiße, perlmutterartig glänzende Krystalle. F. 63—64°, kurz vorher Sintern. — *Benzyldiacetyl*, $C_{11}H_{12}O_2$, aus dem Monoxim mit 35% H_2SO_4 beim Kochen am absteigenden Kühler. In der Vorlage schweres, tiefgelbes, stechend, aber angenehm riechendes Öl. Kp_{19} 128—129°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1585—91. 9/7. [19/4.] Kiel, Chem. Inst. d. Univ.) Benary.

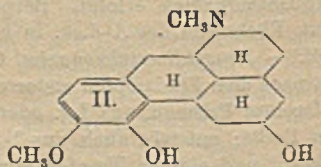
E. Léger, *Die Konstitution der Chinaalkaloide und ihre Synthese.* Schluß

früherer Ausführungen (vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] **23**. 321; C. **1921**. III. 230). (Journ. Pharm. et Chim. [7] **23**. 383—89. 1/5.) Richter.

A. Skita, *Über Dihydrothebain, Dihydrothebainon und Dihydrothebainol* (*nach Versuchen gemeinsam mit* **F. F. Nord, J. Reichert** *und* **P. Stukart**). I. *Dihydrothebain*. Während M. Freund und E. Speyer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 2250; C. **1921**. I. 408) Thebain zu Dihydrothebain mit Platinmohr u. H_2 reduzierten und 2 Jodmethylate, F. 231 und 246° letzterer Base beschrieben, reduzierten Vff. 10 g salzsaures Thebain mit 20 ccm kolloidaler Pd-Lsg. (enthaltend 0,04 g Pd) mit H_2 von 1 Atm. Überdruck in 30 Min. mit der theoretischen Menge (650 ccm). Die aus Essigester krystallisierte Base gab in Bzl. starke Linksdrehung. $[\alpha]_D^{20} = -266,86°$. Sie lieferte nur ein *Jodmethylat*, $C_{20}H_{26}O_3NJ$, aus A. Nadeln. F. 257°. *Saures Citrat* aus Bzl. + A. F. 88—90° u. Zers., $C_{35}H_{51}O_{10}N$. — II. *Dihydrothebainon*, bei Red. von 33 g Thebain in 150 ccm kolloider Platinlsg. (1 g Pt enthaltend) mit H_2 bei 3 Atm. Überdruck nach $3^1/_2$ Stdn.; verbraucht 6,31 l statt theoretisch 4,81 l. F. 150—153°. *Oxim*, F. 250°; daneben alkaliunl. *Tetrahydrothebain*, F. 143—144° (nach Verss. von W. Brunner). Nur alkalil. Base entsteht bei der Red. in dem Doppelten der berechneten Menge Eg. mit Palladiumchlorürlsg. bei 3 Atm. Überdruck. Nach dem Verdampfen mit alkoh. HCl behandelt; aus dem salzsauren Salz, wie aus daraus hergestelltem Oxim freigemachte Base zeigte F. 137—138°. In A. noch geringere Linksdrehung wie bei Di- und Tetrahydrothebain. $[\alpha]_D^{20} = -80,12°$. *Jodmethylat*, F. 116°, während M. Freund u. E. Speyer 150° angeben. F.-Differenzen des Jodmethylats und der Base erklären sich daraus, daß die von ihnen analysierte Base ein Gemisch von Dihydrothebainon u. einer wasserstoffreicheren Base ist. III. *Dihydrothebainol*, $C_{18}H_{25}O_3N$. Bei der Red. von Dihydrothebainon, F. 138° in HCl mit Platinchlorwasserstoffsäurelsg. mit H_2 bei 3 Atm. Überdruck. Die ammoniakalisch gemachte Lsg. mit Ä. ausgezogen. Aus Essigester feine Nädelchen, F. 165°. $[\alpha]_D^{20} = -36,5°$ Jodmethylat, $C_{19}H_{28}O_3NJ$, aus A., F. 273°. *Bisphenylurethan* aus A., F. 175°. Aus den Verss. ergibt sich, daß bei der Red. des Thebains in saurer wie neutraler Lsg. zunächst Dihydro-, bei weiterer Hydrierung in neutraler Lsg. alkaliunl. Tetrahydrothebain (I.) entsteht, dagegen in saurer Lsg. hauptsächlich Dihydrothebainon u. Dihydrothebainol (II.) Nach der Pyridinformel von Pschorr haben I. und II. folgende Konst.:



$C_{19}H_{25}O_3N$

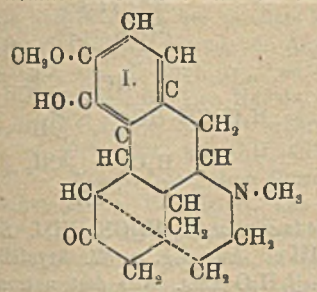


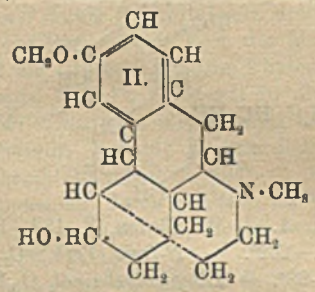
$C_{18}H_{25}O_3N$

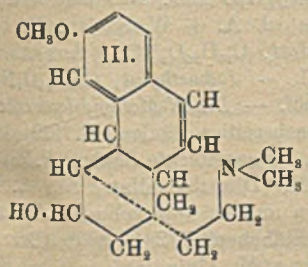
Ein spezifischer Unterschied nach Freund und Speyer, zwischen der Wrkg. von Platinmohr und kolloidalem Pd besteht demnach nicht. Die Wasserstoffkatalyse des Platinmohrs geht infolge der kleineren wirksamen Oberfläche weniger weit. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 1560—64. 9/7. [6/4.] Freiburg, Chem. Inst. d. Univ.) Benary.

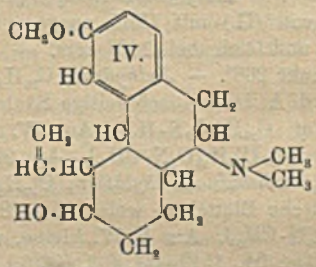
Edmund Speyer und **Sigurd Siebert**, *Über die Reduktion des Dihydrothebainons*. Bei der Reduktion von *Dihydrothebainon* (I.) (vgl. Freund und Speyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 2250; C. **1921**. I. 408) mit Hilfe der Tafelschen elektrolytischen Methode an präparierten Pb-Elektroden entstand eine alkaliunlösl. Verb., der Vff. die Formel II. geben, und die sie *Dihydrothebakodin* nennen. Für *Des-N-Methyldihydrothebakodin* kommt dann Formel III. oder IV. in Betracht; sein *Jodmethylat* liefert beim Erhitzen mit wss. Alkali (1 : 1) eine *N-freie Substanz* (V.). — Das durch Ersatz der sekundären OH-Gruppe durch Cl erhaltene „*Chlorodihydro-*

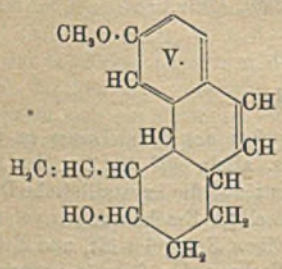
thebakolid" ergab bei der Red. *Desoxydihydrothebakodin*. Letztere Verb., dem Abbau nach Hofmann unterworfen, lieferte *des-N-Methyldesoxydihydrothebakodin* (VI. oder VII.) und weiter eine *N-freie Verb.*, die wahrscheinlich Konstitution VIII. besitzt. — Neben der alkaliunl. Base war bei der Red. des Dihydrothebainons in einer Ausbeute von 4% eine in fixen Alkalien l. Base entstanden, die Vff. als „*Dihydrothebainol*" bezeichnen, und der sie die Formel IX. erteilen. Dem *des-N-Methyldihydrothebainol* dürfte eine den Formeln VI. oder VII. ähnliche Konstitution zukommen.

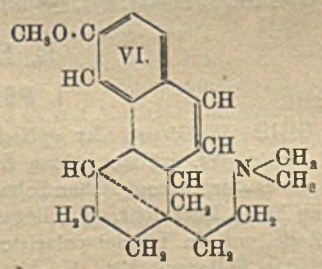


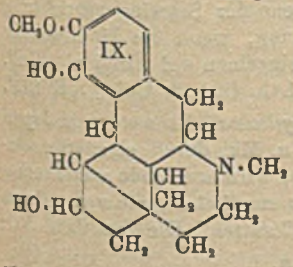






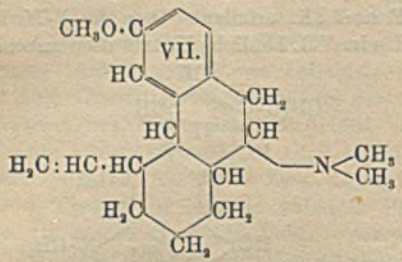


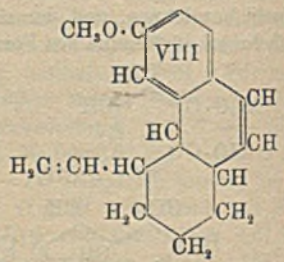




Versuche. *Dihydrothebakodin*, $C_{18}H_{25}O_2N + {}^1/_2H_2O$ (II.). B. durch elektrolytische Red. (12 Volt; 8—10 Amp. pro qdm). Aus A. + wenig W. prismatische Säulen, F. 149°. Das Krystallwasser entweicht erst im Vakuum bei der Temp. des sd. Xylols. — *Jodhydrat*, $C_{18}H_{25}O_2N \cdot HJ$. Nadeln, F. 151 bis 152°. — *Jodmethylat*, $C_{18}H_{25}O_2N \cdot CH_3J$. Schuppenförmige Krystalle. — *Des-N-methyldihydrothebakodin*, $C_{19}H_{27}O_2N$ (III. oder IV.). B. durch Erhitzen des Jodmethylats mit KOH (1 : 1). Aus A. + wenig W. Nadeln, F. 147—150°. — *Verb.*, $C_{17}H_{20}O_2$ (V.). Aus dem Jodmethylat von III. (oder IV.) mit KOH (1 : 1). Aus verd. Essigsäure Nadeln, F. 109—110°. — *Chlorodihydrothebakolid*, $C_{18}H_{24}ONCl$. Aus Dihydrothebakodin in Chlf. und PCl_5. Aus A. schlecht ausgebildete Säulen, F. 132° (bei 125° sinternd.) *Jodmethylat*, $C_{18}H_{24}ONCl \cdot CH_3J$. F. 240—241° unter Zers. — *Desoxydihydrothebakodin*, $C_{18}H_{25}ON$. Durch Red. der

Chlorverb. mit Na + A. Aus A. und wenig W. goldgelbe Blättchen, F. 146° (Sinterung von 137—138°). — *Jodhydrat*, $C_{18}H_{25}ON \cdot HJ$. Aus W. langgestreckte Säulen, die bei 250° sintern und bei 252° sich zers. — *Jodmethylat*, $C_{18}H_{25}ON \cdot CH_3J$. Derbe, rhombische Säulen, die bei 264° sinterten und zwischen 266 und 267° schm. — *Des-N-Methyldesoxydihydrothebakodin*, $C_{19}H_{27}ON + C_2H_5OH$ (VI. oder VII.).





Aus sd. A. + W. Säulen, F. 132—133°. — *Jodmethylat*, $C_{19}H_{27}ON \cdot CH_3J$. Säulen, F. 261—262°. — *N-freie Verb.*, $C_{17}H_{20}O$ (VIII.). Aus Eg. u. W. krystallisiert, F. 98—99°. — *Dihydrothebainol*, $C_{18}H_{25}O_3N + {}^1/_2H_2O$ (IX.). Aus dem natronalkal. Filtrat von (II.) mit Chlf. ausgezogen. Aus sd. A. + W. Säulen, die bei 138° sintern und sich bei 142° zers. — *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{26}O_3NCl$. Aus A. Säulen, Zers.-Punkt 268°. — *Jodhydrat*, $C_{18}H_{25}O_3N \cdot HJ$. — *Jodmethylat*, $C_{18}H_{25}O_3N \cdot CH_3J$. Aus verd. A. lange, sechsseitige Säulen, F. 280°. — *Des-N-Methyldihydrothebainol-Jodhydrat*, $C_{19}H_{27}O_3N \cdot HJ$. Aus W. derbe, sechsseitige Säulen, F. 179—180°. — *Jodmethylat*, $C_{19}H_{27}O_3N \cdot CH_3J$. Aus 96%ig. A. langgestreckte Säulen, F. 281—282°. — *Dihydrothebainolmethyläther*, $C_{19}H_{27}O_4N$. Mit Dimethylsulfat. Aus A. kleine, quadratische Blättchen, welche bei 181° sintern und bei 186° schm. — *Jodmethylat*, $C_{19}H_{27}O_3N \cdot CH_3J$. Aus h. W. kleine, verfilzte Stäbchen, F. 284—285°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1519—31. 9/7. [26/5.] Frankfurt a. M., Univ.) SONN.

E. Biochemie.

1. Pflanzenchemie.

J. Gillis, *Erklärung der optischen Eigenschaften des Stärkekornes im polarisierten Lichte.* Vf. gründet seinen Erklärungsvers. allein auf die Zus. des *Stärkekornes* aus lauter konzentrischen Schalen und nimmt auf die krystallinische Doppelbrechung keine Rücksicht. Es liegen davon dieselben Erscheinungen vor wie in deren Zelle, wo ein Bündel polarisierten Lichts einen Spiegel trifft, und Reflexion in allen den Fällen eintritt, in denen die Einfallsebene der Schwingungsrichtung des polarisierten Lichts gleich verläuft, und Brechung, wenn die Einfallsebene senkrecht dazu steht. Wegen der Ausführungen im einzelnen vgl. Original. (Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 114—19. Mai. [30/4.] Gent, Lab. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

T. Yanagisawa, *Zur Kenntnis des japanischen Vogelleims.* Es werden in Japan 2 Sorten Vogelleim unterschieden; die bessere rote, u. Mk. durch eigenartig verzweigte Steinzellen ausgezeichnet, ohne Krystallgebilde, wird aus Rinde von *Trochodendron aralioides* hergestellt, die gemeine weiße, mit rundlichen, nie verzweigten Steinzellen und Oxalatkrystallen, aus verschiedenen *Ilex*arten. Die Zus. fand Vf.:

	W.	In Bzl. l.	In A. l. k.	In A. l. h.	Pflanzenreste
Rot . .	41,3%	55,2%	8,1%	23,0%	3,5%
Weiß . .	45,5 „	48,2 „	11,3 „	26,0 „	6,3 „

Die in Bzl. l. Bestandteile hatten:

Kautschuk (Nitrositmethode)	VZ.	SZ.	EZ.	Jodzahl
Rot . . 7,7	65,9	7,5	58,4	67,4
Weiß . . 2,6	96,3	11,9	84,4	47,1

Aus der roten Sorte wurde durch Verseifung neben *Palmitinsäure* und Resenen eine neutrale krystallinische Verb. „*Trochol*" gewonnen, die mehrmals aus Chlf.-Lsg. durch PAe. gefällt, schließlich aus Chlf. + A. krystallisiert wurde. Sie hält dann hartnäckig W. und A. zurück, die erst bei 150° im Vakuum ausgetrieben werden, und läßt sich bei raschem Erhitzen im Vakuum (5 mm) unzers. destillieren. Die Zus. gibt Vf. auf Grund von Analysen u. ebullioskopischer Best. des Mol.-Gew. zu $C_{26}H_{44}O_2$ an. F. 252°, $[\alpha]_D^{15} = +20°$, gibt die LIEBERMANNsche Phytosterinrk. nicht. — *Diacetat*, farblose Nadeln oder Prismen, F. 217°. Gibt mit Br die Verb. $C_{26}H_{40}Br_2(O \cdot C_2H_3O)_2$, F. 293°, während Trochol selbst kein einheitliches Br-Deriv. liefert. — *Dibenzoat*, mit $C_6H_5 \cdot COCl$ und Pyridin, Nadeln, Sintern gegen 145°, F. 172°. — *Monobenzoat*, ohne Pyridin entstehend, Blättchen, F. 282°. — *Palmitat* (wahrscheinlich im Vogelleim), aus den Komponenten durch Erhitzen im Vakuum auf 200°, fast farblose, etwas klebrige Substanz. — *Cinnamat*, analog hergestellt, gelbliche, glänzende Krystalle, Sintern gegen 132°, F. 155°.

Aus weißem Vogelleim wurde durch Verseifung ein Alkohol $C_{30}H_{45}OH$ vom F. 222° isoliert (Acetat, F. 203°), der allem Anschein nach mit dem *Mochylalkohol* von DIVERS u. KAWAKITA identisch ist. (Journ. Pharm. Soc. Japan **1921**. Nr. 470. 1—3. Mai.) SPIEGEL.

Lespinasse, *Das Bancoulöl.* Die Nuß von Aleurite Triloba enthält zu 7—10% einen mandelförmigen Kern von mildem, nicht unangenehmem Geschmack u. stark abführender Wrkg. Der Ölgehalt des Kernes beträgt 55%; D.^{15} 0,927, freie Ölsäure 0,70%, VZ. 175, Jodzahl 137. (Ann. des Falsifications **12**. 152—53. Mai-Juni. 1919. Hôpital de Papeete.) MANZ.

L. Lapicque und L. Emerique, *Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der Fucusarten.* Eine ähnliche jahreszeitliche Schwankung wie bei Laminarien (vgl. LAPICQUE, C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 1426; C. **1920**. I. 759) fand sich bei *Fucus serratus* mit sehr hohem Mineralgehalt im Juni. *F. vesiculosus* scheint dagegen eine doppelte Entw. im Laufe des Jahres durchzumachen. Im Juni findet sich ein Minimum an l. Asche und Cl mit Maximum an verzuckerbaren Kohlenhydraten, im Februar ebenfalls Minimum an l. Asche und Cl bei mittlerem Kohlenhydratgehalt, im April und Oktober ist der Gehalt an Asche u. Cl wesentlich höher in den Receptakeln als in den vegetativen Teilen. In den Aschen ist der Gehalt an H_2SO_4, hauptsächlich erst bei der Veraschung entstehend, auffallend hoch. (C. r. soc. de biologie **85**. 172—75. 25/6.*.) SPIEGEL.

D. H. Wester, *Mikrochemische Untersuchung einiger gezüchteter Orchideae auf Alkaloid und Gerbstoff.* In verschiedenen Organen von 33 in den Niederlanden gezüchteten Orchideen konnte weder Gerbstoff, noch HCN festgestellt werden. In den Blatthauptnerven von *Chysis bractescens* und in Rindenparenchym der Luftwurzel u. den Endodermiszellen von *Phalaenopsis Lüdemannia* ließen sich auf mkr. Wege geringe, in fast allen Teilen von *Phalaenopsis amabilis* größere Mengen an Alkaloiden nachweisen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **31**. 179—83. April. [18/3.] Haag, Chem. Lab. der Kriegsakademie.) MANZ.

C. Dwight Marsh, A. B. Clawson, James F. Couch und W. W. Eggleston, *Die quirlförmige Wolfsmilch (Asclepias Galioides) als Giftpflanze.* Asclepias galioides enthält neben Fett, einem orangeroten Farbstoff, Harzsäuren, einem ungiftigen Alkaloid, Glucose und Maltose vornehmlich in den Blättern neben geringen Mengen von zwei Glucosiden mit narkotischer Wrkg. ein stark giftiges, nicht glucosidisches, in A. und anderen organ. Lösungsmitteln l., in W., Säuren und Alkalien unl. Harz, das bei Schafen und Pferden in Mengen von 0,138—0,206% toxisch in Mengen bis

zu 0,22% des Körpergewichts tödlich wirkt. (U. S. Dep. of Agric. Bull. Nr. 800. Juni 1920; Amer. Journ. Pharm. **93**. 274—76. April.) MANZ.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

E. Kayser, *Einfluß der Uransalze auf den „Stickstofffixierer"*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 246; C. **1912**. II. 1299.) Azotobacter agilis bewirkt bei Ggw. von 1 : 6000 U-Acetat Vermehrung der N-Fixation bei gleichzeitig stärkerer Zerstörung von Mannit. Das U-Phosphat wirkt umgekehrt, beeinflußt die Zerstörung von Mannit aber nicht. Bei Ggw. von Traubenzucker begünstigt U-Acetat die N-Fixation. Dabei wird weniger Traubenzucker als n. verbraucht. Die Radioaktivität reizt die Bakterienzelle zu stärkerer Tätigkeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 1133—34. 2/5.*) MÜLLER.

Kurt Lantzsch, *Bacillus amylobacter A. et Bred. und seine Beziehung zu den Kolloiden*. Bei einem sonst durchaus typischen Stamm von *Bact. pneumoniae*, der gleichzeitig mit einem typischen Amylobacterstamm aus Alpenhumus in 1700 m Meereshöhe isoliert war u. für dessen Züchtung aus Sporen als O_2-Zehrer benutzt wurde, fiel ungewöhnlich starke Kapselbildung auf. Es wird die Frage aufgeworfen, ob diese Hülle als Schutz gegen die Einw. der sauren Bestandteile des Humus zu deuten ist. — Die, wie schon WINOGRADSKY und BREDEMANN berichteten, allmählich schwindende Fähigkeit von *Amylobactersporen*, in N-freier Nährlsg. auszukeimen, läßt sich durch Zusatz gewisser Substanzen (alkal. Erdauszug, Tierkohle, Bolus alba, Ca-Humat(ähnlich wie durch „Erdpassage" steigern. Als gemeinsame Eigenschaft dieser verschiedenen Stoffe hebt Vf. ihre Fähigkeit zum Übergang in kolloidalen Zustand hervor und stellt auf Grund dieser Erfahrungen und der Literatur den Satz auf: Das Optimum jeder bakteriellen Umsetzung, sei es im Boden oder im Tierkörper oder in Kultur, ist an das Vorhandensein kolloidaler Stoffe nicht spezifischer Art gebunden. Die Art dieser Wrkg. von Kolloiden wird eingehend diskutiert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **54**. 1—12. 30/6. München, Biol. Versuchsanst.) SPIEGEL.

Bruno Leichtentritt, *Die Bedeutung accessorischer Nährstoffe für das Bakterienwachstum*. Accessorische Nährstoffe spielen rein empirisch schon immer bei der Förderung des Bakterienwachstums eine Rolle. Es gelang, durch Zusätze vegetabilischer Extrakte (Malz, durch Autolyse gewonnener Mohrrübenextrakt, Citronensaft) zu den gebräuchlichen Nährböden einen Osteomyelitis auslösenden *Staphylokokken*stamm, dessen Darst. auf Nährböden mit vom Tier stammenden Zusätzen mißglückt war, zu züchten. *Diphtheriebacillen*, die auf Zuckernährböden kaum Wachstum zeigen, zeigten bereits nach 6 Stdn. schwaches, nach weiteren 12 Stdn. ein intensives Wachstum, wenn dem Nährboden 0,5 ccm Citronensaft zugesetzt war. Die mkr. Bilder ergaben häufig schon nach 8 Stdn., besonders auf der Citrone eine ausgesprochene Tingierung der BABES-ERNSTschen Körperchen; auch das NEISSERsche Präparat fiel typisch aus. Daraus geht hervor, daß den gleichen vegetabilischen Extrakten, deren wachstumsfördernder Einfluß bei Mensch und Tier bekannt ist, auch bei Bakterien unter geeigneten Bedingungen eine praktisch bedeutungsvolle Wachstumsförderung zukommt. (Berl. klin. Wchschr. **58**. 631—34. 13/6. Breslau, Univ.-Kinderklin.) BORINSKI.

Paul Fabry, *Über die Agglutination abgeschwächter Mikroben*. (Vgl. C. r. soc. de biologie **83**. 201; C. **1920**. I. 713.) Wie Typhusbacillen werden auch SHIGAsche Bacillen durch Züchtung in phenolhaltigen Medien leichter durch spezifisches Serum und auch durch Essigsäure agglutinierbar. (C. r. soc. de biologie **85**. 237 bis 238. 2/7. [25/6.*] Liège, Inst. de Bactériol. de l'Univ.) SPIEGEL.

André Gratia, *Untersuchungen über das d'Herellesche Phänomen*. Vf. faßt die Ergebnisse seiner großenteils schon anderweit veröffentlichten Unterss. zusammen.

Neu ist, daß entgegen den früheren Befunden Vf. sein ursprünglich für einen bestimmten Colistamm spezifisches Virus durch aufeinanderfolgende Behandlung mit geeigneten Stämmen auch gegen andere Keime wirsam machen konnte. (Journ. exp. Med. 34. 115—26. 2 Tafeln. 1/7. [5/3.] ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

André Gratia, *Übertragbare Autolyse und Mikrobenvariationen.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 84. 750; C. 1921. III. 116.) Es wird über die weitere Entw. der differenzierten Colistämme aus der gleichen Ausgangskultur von Coli O berichtet. (C. r. soc. de biologie 85. 251—52. 2/7. [25/6.*].) SPIEGEL.

R. Bruynoghe, *Über die Natur des bakteriophagen Prinzips.* (Vgl. C. r. Soc. de biologie 85. 20; C. 1921. III. 489.) Für die D'HERELLEsche Annahme, daß das lytische Ferment von einem besonderen Virus erzeugt werde, und gegen diejenige von BORDET, wonach die der Autolyse unterliegenden Mikroben selbst es liefern, spricht der Mangel an Spezifität. (C. r. soc. de biologie 85. 258—60. 2/7. [25/6.*] Louvain, Lab. de Bactériol.) SPIEGEL.

G. Eliava und E. Pozerski, *Über die zerstörende Wirkung der Chininsalze auf den d'Herelleschen Bakteriophagen.* Die Verss. wurden an sehr verd. Lsgg. von bakteriophagem Kulturfiltrat mit 24-stünd. Einw. vorgenommen. Unter diesen Bedingungen waren Phenol u. NaF zu 2,5% ohne Einfluß, Chininsalze dagegen vernichtend, das Monochlorhydrat bei 0,75% schon sehr deutlich, bei 1% vollständig, das Dichlorhydrat ähnlich. Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daß die Änderung der Rk. dabei nicht mitspricht. (C. r. soc. de biologie 85. 139—41. 25/6.* Paris, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

H. Schulz, *Über periodische Chininwirkung.* In über viele Tage und im ganzen ein Jahr lang fortgeführten *Hefe*gärverss. mit Selbstregistrierung der produzierten CO_2 sieht man Aufhebung der Gärtätigkeit bei 1:250 bis 1:400 Chininum hydrochloricum. Bei sehr starker Verdünnung steigert Chinin die Hefetätigkeit. Im Gegensatz zur Norm verläuft die Chininkurve periodisch. Die Ursache ließ sich nicht ermitteln. (Zentralblatt f. Physiol. 34. 415—19. Greifswald, Pharmakol. Inst.) MÜLLER.

C. Gorini, *Plötzliche physiologische Mutationen bei den Milchsäurefermenten infolge individueller Abweichungen.* Außer den regelmäßigen vorübergehenden Änderungen des physiologischen Verh., die mit den äußeren Bedingungen u. der Behandlung zusammenhängen, hat Vf. neuerdings auch plötzliche freiwillige und übertragbare Änderungen bei Milchsäurefermenten beobachtet. Während sie in der Norm die Milch erst koagulieren u. dann das Koagulum wieder lösen, kommt zuweilen auch Peptonisierung der Milch, immer bei saurer Rk. ohne vorherige Gerinnung vor, die sich vererbt. Es handelt sich dabei um eine Verlangsamung des Säuerungsvermögens. Gelegentlich findet bei der Weiterzüchtung Rückschlag einer oder der anderen Abimpfung zur Norm statt. Es hat sich herausgestellt, daß es sich nicht um eine völlige Änderung der Kultur, sondern nur um Änderung eines Teiles handelt, was sich nach RICHETs Annahme der individuellen Unterschiede erklären läßt. Die Modifikationen treten um so weniger scharf und häufig zutage, je günstiger die Züchtungsbedingungen, je häufiger die Überimpfungen, je reichlicher und je mehr die ganze Kulturdicke umfassend die Aussaaten sind, kommen aber auch gelegentlich unter günstigsten Bedingungen vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1382—85. 30/5.*) SPIEGEL.

Fritz von Gutfeld, *Zur Entstehung der hauchlos wachsenden Proteusform (O-Form) im Tierkörper.* Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, mittels deren es gelingt, nach intravenöser Injektion von Proteusbacillen in H-Form beim vorbehandelten Kaninchen aus dem strömenden Blut die O-Form zu gewinnen. Dieses Wachsen in der O-Form (Hemmung der Hauchbildung) erstreckt sich wahrscheinlich nur auf den zur Vorbehandlung benutzten Stamm. Die Hemmung der Hauchbil-

dung ist abhängig von der Höhe des Agglutinintiters und von der Menge des auf die Platte mitüberimpften agglutinierenden Serums. Die komplette Hemmung der Hofbildung erstreckt sich bei der geschilderten Versuchsanordnung nur auf die aus und mit dem Blute gezüchtete Generation, nicht auf deren Nachkommen. (Berl. klin. Wchschr. **58**. 668—70. 20/6. Berlin, Städt. Gesundheitsamt.) BORINSKI.

C. Levaditi, A. Marie und Isaïcu, *Untersuchungen über die spontane Spirochätose des Kaninchens.* (Vgl. KLARENBEEK, Ann. Inst. Pasteur **35**. 326; C. **1921**. III. 354.) Die Spirochäte, die sich beim Kaninchen findet, von JAKOBSTHAL als *Spirochaeta cuniculi* bezeichnet, konnte bei 3 Kaninchen aufgefunden werden. Sie erzeugt lediglich örtliche Symptome und wird durch direkte Berührung übertragen, wobei die Haarfollikel eine bedeutsame Rolle zu spielen scheinen. Zur Behandlung zeigten sich Kaliumtartrowismutat und Novoarsenobenzol geeignet. Für den Menschen ist die Spirochäte nicht pathogen. (C. r. soc. de biologie **85**. 51—54. 11/6.* Paris, Inst. PASTEUR. Cluj [Rumänien], Lab. f. exp. Med. der medizin. Fakultät.) SPIEGEL.

C. Levaditi, A. Marie und S. Nicolau, *Virulenz der Spirochäte der spontanen Kaninchenspirillose für den Menschen.* (C. r. d. l'Acad des sciences **172**. 1542—43. 13/6.* — Vorst. Ref.) SPIEGEL.

S. Marbais, *Züchtung der Kapselbacillen in normalem, menschlichem Harn nach Erhitzen auf 120° und Zusatz von Leukocyten.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **85**. 93; C. **1921**. III. 491.) In unerhitztem n. Menschenharn werden die Kapselbacillen abgetötet, in auf 120° erhitztem gedeihen sie dagegen ziemlich gut, u. die in diesem Medium weitergezüchteten Stämme von Pneumobacillus und Bact. lactis aerogenes hatten noch nach 30 Generationen die Fähigkeit, auf Dulcitagar mit Lackmus Rötung hervorzurufen. Diejenigen Kapselbacillen, die Dulcit nicht angreifen, müssen also einer besonderen Art angehören. — Wird dem auf 120° erhitzten Harn Eiter aus einem kalten Abszeß zugesetzt, so wachsen alle Kapselbacillen darin sehr gut und unter Kapselb. ohne Änderung ihrer biochemischen Eigenschaften. Der FRIEDLÄNDERsche Bacillus stirbt darin im Gegensatz zu den anderen nach 23 Tagen im Brutschrank ab. (C. r. soc. de biologie **85**. 133—34. 25/6.*) SPIEGEL.

C. Levaditi, P. Harvier und S. Nicolau, *Beweise für die Existenz gesunder Träger des Encephalitisvirus.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **84**. 817; C. **1921**. III. 355.) Bei einem völlig gesunden, aber mit Encephalitiskranken vielfach in Berührung gekommenen Manne wurde im Speichel ein Virus nachgewiesen, das völlig mit demjenigen von Krankenspeichel in Wrkg. u. Übertragbarkeit übereinstimmte. (C. r. soc. de biologie **85**. 161—65. 25/6.* Paris, Inst. PASTEUR. Cluj [Rumänien], medizin. Fakultät.) SPIEGEL.

C. Levaditi, P. Harvier und S. Nicolau, *Ätiologische Auffassung der epidemischen Encephalitis.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **85**. 161; vorst. Ref.) Vff. gelangen aus ihren und fremden Beobachtungen zu der Auffassung, daß das Ultravirus, das zum Ausbruch der Encephalitis führen kann, in sehr verschiedenen Virulenzzuständen besteht, z. B. auch vor Ausbruch einer Epidemie im Speichel u. gewissen Krankheitsformen (Herpes u. dgl.) sich in abgeschwächter Form findet. (C. r. soc. de biologie **85**. 213—16. 2/7.* Paris, Inst. PASTEUR. Cluj [Rumänien], Medizin. Fakultät.) SPIEGEL.

J. Vogel und Zipfel, *Beiträge zur Frage der Verwandtschaftsverhältnisse der Leguminosenknöllchenbakterien und deren Artbestimmung mittels serologischer Untersuchungsmethoden.* Die Anwendung hochwertiger Immunseren zur Agglutinations- und Präcipitationsrk. zeigte, daß *Bac. radicicola* nicht mit *Azotobacter chroococcum* verwandt ist, und daß man auch innerhalb der eigentlichen Knöllchenbakterien mehrere streng voneinander getrennte Arten annehmen muß, da sie sich agglutinatorisch überhaupt nicht gegenseitig beeinflussen. Innerhalb dieser Arten besteht

dann weitgehende Mitagglutination der einzelnen Stämme. Es lassen sich nach den vorliegenden Verss. von den Knöllchenbakterien, soweit sie Papilionaceenpflanzen entstammen, als getrennte Arten unterscheiden *Lupinus-*, *Trifolium-*, *Medicago-*, *Pisum-*, *Faba-* und *Phaseolusbakterien*. Lupinusantiserum agglutiniert auch Bakterien von Ornithopus sativus, Medicagoantiserum auch diejenigen von Melilotus albus und Trigonella Foenum graecum, Pisumantiserum auch diejenigen von Vicia sativa. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **54**. 13—34. 30/6. Leipzig, Landw. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

Theo C. Burnett, *Weitere Versuche über die Aktivierung der Muskelkatalase durch die Leber*. Vf. hatte früher (Amer. Journ. Physiol. **46**. 63) gefunden, daß, wenn Muskel u. Leber zusammenwirken, die Zers. von H_2O_2 intensiver ist, als bei jedem allein. Er hatte an einen Aktivator in der Leber, ein Hormon, gedacht, während LOEVENHART (Amer. Journ. Physiol. **13**. 171; C. **1905**. I. 1359) die gleiche Erscheinung durch Änderungen in der Rk. erklärt. Vf. schließt sich auf Grund neuer Verss. der Ansicht von L. an. (Amer. Journ. Physiol. **56**. 16—21. 1/5. 1921. [31/12. 1920.] Univ. of California.) MÜLLER.

A. Lécaillon, *Über die Wirkung, die konzentrierte Schwefelsäure auf die Eier von Bombyx mori ausübt*. Konz. H_2SO_4 wirkt nicht bloß auf frisch gelegte, sondern mehrere Tage, sogar Wochen alte Eier von Bombyx mori. Nach 1—2 Minuten Einw. und Abwaschen mit destilliertem W. wird die Eientw. stark beschleunigt. Auch 25 Tage alte unbefruchtete Eier sind noch entwicklungsfähig. Befruchtete Eier werden durch die gleiche Behandlung nicht verändert. So kann man also die Parthenogenese beschleunigen. In konz. H_2SO_4 verlieren die Eier ihre gelbliche Farbe, das Chorion verändert sich, wird undurchsichtig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 718—21. 14/3.*) MÜLLER.

R. Hovasse, *Aktivierung der Parthenogenese von Froscheiern (Rana temporaria) in hypotonischem und hypertonischem Milieu*. Anfangs sieht man in hypotonischen Lsgg. Zunahme, dann Abnahme der Eigröße, während das Ei in hypertonischen Lsgg. nur schrumpft. Änderung des osmotischen Druckes kann nicht allein die Ursache sein, hinzu kommt Kolloidquellung. Zucker und Harnstoff fördern, Ca-Salze hindern die Quellung. Die Anregung der Parthenogenese erfolgt analog der Schrumpfung, die teils eine aktive, mit der Zellentw. zusammenhängende, teils eine passive, durch Änderung des Kolloidzustandes erklärliche Erscheinung sein kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 1137—39. 2/5.*) MÜLLER.

Y. Doi, *Studien über Atmung und Zirkulation bei der Katze. I. Der Einfluß einer akuten Sauerstoffverarmung auf Atmung und Zirkulation*. Wenn Katzen unter niedrigerem O_2 Druck atmen als n., bleibt Hämoglobinkonz. und die die Lungen passierende Blutmenge n. Nach kurzer Zeit nimmt das Tier ebensoviel O_2 ein wie n., da das Atemvolumen pro Minute zugenommen hat. Die Atem- und Herzfrequenz steigen, das einzelne Schlagvolumen, berechnet aus der pro Minute aufgenommenen O_2-Menge dividiert durch die Differenz des O_2-Gehaltes in Arterien- und Venenblut, sinkt. Die Abnahme der %igen O_2-Sättigung in Arterien- und Venenblut geht ungefähr parallel, so daß die Differenz fast konstant bleibt. Somit muß das Schlagvolumen sich der O_2-Aufnahme proportional ändern. (Journ. of Physiol. **55**. 43—49. 24/5. Cambridge, Physiol. Lab.) MÜLLER.

Atherton Seidell, *Die Chemie der Vitamine*. Sammelbericht über den heutigen Stand der Kenntnisse über die Vitamine, ihre Isolierung, physiologische Prüfung, Rückgang ihrer Wrkg. unter Einfluß von Wärme und Chemikalien, sowie ein Vergleich zwischen ihnen und Enzymen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **13**. 72—75.

1/1. 1921. [11/11.* 1920.] Washington [D. C.], Hygien. Lab. des öffentl. Gesundheitsdienstes.) GRIMME.

Thomas B. Osborne und **Lafayette B. Mendel**, *Augenerkrankungen und Nahrung.* Vff. gelangen aus eigenem und fremdem Untersuchungsmaterial zu dem Schlusse, daß die bei Fütterungsverss. an jungen Ratten beobachteten Augenerkrankungen (Keratomalacie, Xerophthalmie) nur bei Mangel an Vitamin *A* eintreten und durch Butterfett oder „Pflanzenöl" beseitigt werden. (Journ. of the Amer. med. assoc. **76**. 905—8. New Haven, Connecticut agric. exp. Station; Yale Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **7**. 571. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

P. Waentig, *Über einen Fütterungsversuch an Wollschafen mit aufgeschlossenem Keratin.* Es wurden mit dem nach N. ZUNTZ (Dtsch. med. Wchschr. **46**. 145; C. **1920**. I. 477) hergestellten *Ovagsolan* an 2 Merinoschafen vielwöchige Verss. angestellt. Das Ergebnis der Wollproduktion auf 1 qdm umfassenden Fläche des Rückens ist:

	Reinwolle pro Tag mg		Längenzunahme pro Haar und Tag mm	
	Schaf I	Schaf II	Schaf I	Schaf II
Ohne Ovagsolan	32	32	0,45	0,38
Mit „	36	39	0,46	0,41

Es waren Tier I 3 Wochen täglich 10, dann 2 Wochen 25, dann 5 Wochen 30 g beigegeben worden, Tier II 123 Tage je 30 g. Das Resultat entspricht dem von ZUNTZ bekannt gegebenen. (Text. Forschg. **3**. 18—20. März. Dresden.) MÜ.

W. Klein, *Die Cellulosegärung im Pansen des Ochsen und ihre Bedeutung für Stoffwechselversuche.* KROGH und SCHMIT-JENSEN (Biochemical Journ. **14**. 686; C. **1921**. II. 1047) haben im Gärungsexperiment extra corpus für $CO_2 : CH_4$ 2,6 gefunden, Vf. 1914 unter ZUNTZ 2,6—2,73. (Vgl. Biochem. Ztschr. **72**. 169; **1916**. I. 258.) Wenn man diesen um 30% schwankenden Mittelwert als Korrektionsfaktor im Respirationsvers. einsetzt, bekommt man eben auch nur einen Mittelwert. Sicherer ist die vom Vf. direkt aus Vergleich der Lungenatmung nach ZUNTZscher Methode mit den Respirationsverss. nach PETTENKOFER oder REGNAULT-REISET gefundene Differenz der CO_2. Sie entstammt der Gärung. — KROGHs Berücksichtigung der Buttersäuregärung ist auch schon in Verss. des Vfs. zu finden. (Biochem. Ztschr. **117**. 67—68. 17/5. [14/2.] Berlin, Landw. Hochsch.) MÜLLER.

Genevieve Stearns und **Howard B. Lewis**, *Ernährung und Geschlecht als Faktoren der Kreatinurie beim Menschen.* Vff. fanden keine direkte Beziehung zwischen Menstruation und Kreatinausscheidung im Harn, auch keinen Einfluß des Eiweißgehaltes der Kost bei n. Frauen. Weder hohe Eiweißzufuhr noch Eingabe von Kreatin per os deutet darauf hin, daß der erwachsene weibliche Organismus das Kreatin weniger gut zerstört oder verwandelt als der männliche. (Amer. Journ. Physiol. **56**. 60—71. 1/5. [17/1.] Urbana, Univ. of Illinois.) MÜLLER.

Felix Boenheim, *Beitrag zur Kenntnis des Chlorstoffwechsels. I. Der Chlorgehalt des Blutes und des Serums unter physiologischen und verdauungspathologischen Umständen. — II. Die Tagesschwankungen des Chlors im Blut und im Urin, nebst Bemerkungen über die Pathogenese des Ulcus ventriculi. — III. Über die Beeinflussung des Chlorstoffwechsels durch endokrine Drüsen.* Die Abweichungen im NaCl-Gehalt von Blut u. Serum bei den verschiedenen untersuchten pathologischen Zuständen fielen kaum aus dem Rahmen der n. Werte heraus. Bei Superacidität finden sich meist etwas erhöhte, bei Anacidität meist subnormale Werte. — Betrachtung der Mengenverhältnisse des Cl im Magensaft und im Blute zeigt, daß

das Blut nicht allein als Spender der HCl im Magensaft in Betracht kommt. Es muß angenommen werden, daß nach der Nahrungsaufnahme die Chlordepots ausgiebig mobilisiert werden. In einem Falle von Ulcus ventriculi war die Blutkochsalzkurve der Norm gegenüber umgekehrt (Anstieg bei Nahrungsaufnahme). — *Schilddrüse* bewirkt meist Erhöhung des Blut-NaCl bei Magenkranken wie bei Gesunden, ebenso *Ovarien-* und *Hodenpräparate* und Extrakte aus dem Vorderlappen der *Hypophyse*, Ovarien weitaus am stärksten, *Adrenalin* und *Thymusextrakt* meist Verringerung, *Epiglandol* war einflußlos. (Ztschr. f. d. ges. exp. Med. **12**. 295—330. Stuttgart, Katharinenhosp.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **7**. 567—68. Ref. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

L. Ambard und **A. Oschmann**, *Ausscheidung minimaler Jodmengen durch die Niere.* 12—24 Std. nach Einnahme von 0,05—0,1 g NaJ ist der Jodgehalt des Blutes ständig im Fallen. Bei Wasserdiurese durch 600 ccm W. wächst die J-Ausscheidung, u. zwar entspricht sie der Berechnung, die auf Grund von Harnstoffausscheidungsverss. von AMBARD angestellt ist. (C. r. soc. de biologie **84**. 578—80. 19/3. [11/3.*] Straßburg.) MÜLLER.

W. F. Shanks, *Cholin als Vorstufe des Kreatins.* (Vorläufige Mitteilung.) Beim Huhn nimmt in den ersten 12 Tagen der Bebrütung der Guanidingehalt zu, dann erst erscheint zum erstenmal Kreatin. Guanidin könnte aus Lecithin über Cholin entstehen, und die Phosphorsäure zur B. von Nuclein und Knochensubstanz dienen Entgegen RIESSER (Ztschr. f. physiol. Ch. **86**. 415; C. **1913**. II. 1500) hat Vf. beim Kaninchen nach intravenöser Zufuhr von 0,3 g pro kg Cholinsalz keine nennenswerte Zunahme des Muskelkreatins (Gastroknemius) in 3 Stdn. gefunden. (Journ. of Physiol. **55**. VIII. 24/5. [12/3.*].) MÜLLER.

A. Strohl, *Widerstandsänderungen im menschlichen Körper für elektrische Ströme von kurzer Dauer.* Bei Stromstößen von konstanter Voltzahl ändert sich der Widerstand des menschlichen Körpers nicht nennenswert. Bei Verdopplung der Stromstärke nimmt der Widerstand sofort ab. Je nach den Versuchsbedingungen und individuell wechselt der Widerstand. Die Art des Stromeintritts in den Körper hat wenig Einfluß. (C. r. soc. de biologie **84**. 949—50. 21/5. [13/5.*] Straßburg.) MÜLLER.

Max Levy-Dorn, *Röntgenstrahlen und Heilkunde.* Die Herst. empfindlicher Röntgenplatten hat die Aufnahme von Organen ermöglicht, die in schneller Veränderung, bezw. Bewegung begriffen sind und daher bei den ursprünglichen wenig empfindlichen Platten mit langer Expositionsdauer nur verschwommene Bilder lieferten. Durchleuchtung und photographische Aufnahme ergänzen einander. Als Beleuchtungsschirm tritt an Stelle des leicht verderblichen Barium-Platin-Cyanürschirmes vielfach jetzt ein haltbarer aus Villemit (kieselsaures Zn). Zur vollständigen Charakterisierung der Lage eines Körperteiles oder Fremdkörpers ist die Kombination mehrerer Aufnahmen aus verschiedener Stellung oder eine wirkliche Stereoskopaufnahme erforderlich. Je nach dem zu untersuchenden Organ kommen Tief- oder Hochvakuumröhren in Betracht. Vf. geht dann auf die Diagnose der einzelnen Organe mittels Röntgenstrahlen ein, von denen einzelne, wie der Verdauungstraktus mit für Röntgenstrahlen schwer durchlässigen Stoffen (Wismutcarbonat, Zirkonoxyd oder $BaSO_4$) gefüllt werden können. Endlich wird auf die Heilwrkg., bezw. schädliche Wrkg. der Röntgenstrahlen eingegangen. (Naturwissenschaften **8**. 962 bis 965. 10/12. 1920. Berlin.) BYK.

D. K. Adams und **N. Morris**, *„Anoxämie" und Anwendung von Sauerstoff.* (Vorläufige Mitteilung.) *I. Der Sauerstoffgehalt im Arterienblut bei Asphyxie.* Bei Katzen ist nach Kompression der Trachea das Sättigungsdefizit im Venenblut bei niederen Graden von Asphyxie erheblich größer als im Arterienblut. Dann steigt aber die O_2-Verarmung des arteriellen Blutes steil an und übertrifft diejenige

des Venenblutes. Der kritische Punkt liegt bei etwa 80%. Sättigungsdefizit gegen n. 5%. — Bei einseitigem Pneumothorax erfolgt Abnahme des O_2 in arteriellem u. venösem Blut, die bestehen bleibt, ebenso nach Verschluß eines Hauptbronchus. Wenn man das eine Bein in Eis, das andere in h. W. taucht, ist in diesem das Venenblut um 20% reicher als in jenem. Der Unterschied besteht auch bei leichter Asphyxie. (Journ. of Physiol. **54**. CII. 15/3. [22/1.*].) MÜLLER.

D. K. Adams und **N. Morris**, *„Anoxämie" und Anwendung von Sauerstoff. II. Wirkung von Sauerstoff auf Asphyxie, hervorgerufen durch a) Pneumothorax, b) Verschluß eines Bronchus.* (I. vgl. Journ. of Physiol. **54**. CII; vorst. Ref.) Nach O_2-Zufuhr steigt die O_2-Sättigung sofort steil an bis zu n. Werten. (Journ. of Physiol. **54**. CVI. 15/3. [22/1.*].) MÜLLER.

D. K. Adams und **H. Morris**, *„Anoxämie" und Anwendung von Sauerstoff. III. Wirkung von Sauerstoff vor Ausführung des Pneumothorax.* (II. vgl. Journ. of Physiol. **54**. CVI; vorst. Ref.). Wenn O_2 dauernd geatmet wird, erzeugt Pneumothorax keine O_2-Verarmung des Blutes. Das progressiv zunehmende Versagen des Herzens nach Abbinden eines Bronchus ist reflektorisch bedingt. Die O_2-Sättigung wird dann auch schlechter. (Journ. of Physiol. **54**. CVII. 15/3. [22/1.*].) MÜLLER.

J. B. Collip, *Die Wirkung des HCO_3-Ions und von Morphin auf das Atemzentrum.* Intravenöse Injektion von $NaHCO_3$ kann bei Hunden die Atemtätigkeit steigern, dies geschieht immer, wenn man es intralumbal einführt. Das Atemzentrum ist besonders fein empfindlich gegen HCO_3-Ionen. Eine auch vorkommende Änderung im Kationengleichgewicht der Nervenzellen ist möglicherweise das primäre. (Journ. of Physiol. **54**. 58—61. 19/8. 1920. Canda, ALBERTA Univ.) MÜLLER.

J. de Burgh Daly und **A. J. Clark**, *Die Ionenwirkung auf das Froschhers.* Verss. beim durchspülten Herzen. Ringerlsg. mit 0,012% $CaCl_2$ (wasserfrei) bei Temporarien und Esculenten im Winter, 0,018—0,024% bei Esculenten im Sommer. K-Änderung schädigt die elektrische Leitung von Vorhof zu Ventrikel und im Ventrikel stärker als alle anderen Ionenänderungen. Ca-Verminderung ändert die Überleitung wenig. K und Ca sind echte Antagonisten gegenüber der Kontraktilität, dagegen wirken sie nur in beschränktem Maße antagonistisch auf die Reizleitung. Na-Mangel wirkt fast genau wie Strophanthin. Mangel von Na oder K steigert den Tonus und ändert die Reizleitung ebenso wie Ca-Überschuß. Auch Vermehrung der Alkalescenz steigert den Tonus, dabei wird aber die Leitung anders geändert. Änderungen in der [H'] wirken auf das Elektrokardiogramm viel weniger als Änderung von K. (Journ. of Physiol. **54**. 367—83. 15/3. London, Univ. College.) MÜLLER.

W. Burridge, *Wirkungen auf das Froschhers bei Änderungen von Alkalescenz und Calciumgehalt der Durchspülungsflüssigkeit.* Die Alkaliwrkg. hängt innerhalb gewisser Grenzen vom Ca-Gehalt ab und umgekehrt. Bei $p_H = 7,5$ und Ca-Defizit schlägt das Herz nach anfänglicher Verschlechterung kräftig, selbst bei Erhöhung der Alkalescenz bis $p_H = 12$. Vermehrung des Ca hebt die anfängliche Verschlechterung und folgende Verbesserung auf. (Journ. of Physiol. **55**. 111—13. 24/5. Univ. of London.) MÜLLER.

W. R. Grove und **H. W. C. Vines**, *Die Regelung von Blutungen bei intramuskulärer Injektion von Chlorcalcium.* Während $CaCl_2$ per os wirkungslos ist, wirkte es, ein- oder mehrmals intramuskulär injiziert, günstig bei Lungenblutungen. (Brit. Medical Journal **1921**. II. 40—41. St. Yoes.) MÜLLER.

A. J. Clark, *Die Wirkung von Kalium und Uranium auf das Froschhers.* Vf. konnte die Angabe ZWAARDEMAKERS (Journ. of Physiol **52**. 273; **53**. 273; C. **1920**. III. 19) über die Ersetzbarkeit des K in RINGERscher Lsg. durch U bei Durchströmung des Froschherzens nicht bestätigen. (Journ. of Physiol. **54**. XV—XVI. Aug. [19/6.*] 1920.) SPIEGEL.

H. Zwaardemaker, *Der Ersatz von Kalium durch Uranium bei Herzdurchspülung.* (Vgl. Journ. of Physiol. **53**. 273; C. **1920**. III. 19; C. r. soc. de biologie **84**. 377; C. **1921**. III. 123.) Gegenüber den abweichenden Befunden von CLARK (Journ. of Physiol. **54**. XV; vorst. Ref.) weist Vf. daraufhin, daß der Erfolg sehr genau von der KCl-Menge abhängt, die im Sommer nur 0,001—0,003, im Winter 0,003—0,06% betragen darf. Sogar warme Witterung habe Einfluß! Jede Änderung des Verhältnisses U : Ca kann Stillstand des Herzens bewirken. Sein radiophysiologisches Paradoxon findet man leichter im Sommer als im Winter. Er bleibt bei seiner Ansicht, daß die Radioaktivität, nicht Ionenverschiebung die Phänomene hervorrufe. (Journ. of Physiol. **55**. 33—37. 24/5. Utrecht, Physiol. Lab.) MÜLLER.

Francis Marsh Baldwin, *Ermüdung des Froschmuskels nach Eintauchen in verschiedene Konzentrationen lipoidlösender Stoffe, besonders höherer Alkohole.* Bei konstant gehaltener Temp. und Konstanz anderer äußerer Bedingungen zeigt der Froschgastrocnemius bei Behandlung mit Methyl- bis Caprylalkoholen in Konzz., wechselnd zwischen 29% für Methylalkohol bis 0,15% für Octylalkohol in hoher Konz. sofortige Kontraktur und irreversible Schrumpfung. Schwache Lsgg. zeigen bisweilen erst Reizung (anfängliche u. etwas verlängerte Erschlaffungsphase), dann reversible Kontraktur. Zwischen diesen Extremen gibt es alle Übergänge. Der Muskel ist im Zustand der Ermüdung besonders empfindlich gegen Differenzen der Konz. Alle Verss. deuten darauf hin, daß eine nahe Beziehung besteht zwischen physikalischem Zustand der Plasmahaut und Änderung der physiologischen Bedingungen in ihr. Die Resultate entsprechen denen anderer Autoren bei Eiern, dem Limulusherzen, Heliotropismus. (Amer. Journ. Physiol. **56**. 127—39. 1/5. [1/2.] Ames, Iowa State College.) MÜLLER.

Ad. Lindenberg und **Bruno Rangel Pestana**, *Chemotherapeutische Versuche mit Fetten an Kulturen säurefester Bacillen.* (Vgl. Brazil med. **34**. 603; C. **1921**. I. 640.) Chaulmoograöl und viele andere Öle haben durch ihren Gehalt an ungesättigten Säuren starke spezifische wachstumshindernde Wrkg. auf Tuberkelbacillen und andere Säurefeste in Kulturen. Der Grad dieser Wrkg. geht bei den einzelnen Ölen demjenigen der klinischen Wrkg. parallel (in beiden Fällen am stärksten das Chaulmoograöl aus Taraktogenus Kurzii), weshalb direkte chemotherapeutische Wrkg. und nicht indirekte durch Reizung der Phagocytose bei der klinischen Verwendung anzunehmen ist. — Wenn auch die Wrkg. in erster Linie den *ungesättigten Säuren* zuzuschreiben ist, so sind diese untereinander durchaus nicht gleichwertig. Fraktionierung der Säuren von Chaulmoogra- und Baumwollsamenöl ergab die niedrigschmelzenden (F. 35—27°) als wirksamste. Es wird die Möglichkeit erwogen, daß der Anzahl der Doppelbindungen im Molekül Bedeutung zukommt, aber auch die Möglichkeit, daß in den wirksamen Ölen besondere, noch unbekannte Säuren vorliegen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **32**. 66—86. 20/6. 1921. [26/11. 1920.] São Paulo [Brasilien].) SPIEGEL.

W. Burridge, *Die Wirkung von Kohlensäure auf das Froschherz.* Man kann das Herz viel empfindlicher machen, wenn man es statt mit der üblicher Ringerlsg. mit einer solchen durchspült, die kleine CO_2-Mengen enthält. Die Kontraktionen sind darin kräftiger, adrenalinartig vergrößert. O_2 muß in ausreichender Menge zugegen sein, sonst lähmt die gleiche Menge CO_2. (Journ. of Physiol. **54**. XCVIII. 15/3. 1921. [18/12.* 1920].) MÜLLER.

Margaret H. Grant, *Die Wirkung wechselnder Wasserstoffionenkonzentrationen und von Guanidinsulfat auf die Erregbarkeit des „Neuromyons" vom Frosch.* Die Tetania parathyreopriva ist eine Guanidinvergiftung. Beim isolierten Froschgastrocnemius erzeugt 0,125—0,5% Guanidinsulfat nach Erregung curareartige Lähmung. Über 0,5% tritt diese sofort ein, unter 0,125 fehlt jede Wrkg. — Phosphatlsgg. unter $[H^{\cdot}]$ 10^{-9} und über 10^{-4} bewirken Abnahme der Kontraktilität und

vorzeitige Ermüdung. Geringere Acidität als 10^{-4} ergibt bei 10^{-7} n. Werte. Zunahme der Alkalinität über 10^{-8} steigert die Erregbarkeit des Muskels. Intra vitam kann nur 10^{-9} als erregbarkeitssteigend in Betracht kommen, da bei 10^{-8} Tod erfolgt. (Journ. of Physiol. 54. 79—83. 19/8. 1920. Glasgow, Physiol. Lab.) Müller.

R. Lutembacher, *Das salicylsaure Natrium bei intravenöser Injektion.* Nach 2—4 g sinkt die Temp. bei Gelenkrheumatismus steil ab, die Schmerzen schwinden jedesmal, die Rötung geht bald zurück. Magenstörungen fehlten. Man muß physiologische NaCl-Lsg. nachspritzen, um Verhärtung der Venenwand zu verhindern. (C. r. soc. de biologie 84. 921—23. 24/5.*) Müller.

Archibald Cambell, *Die intravenöse Anwendung von Calciumacetylsalicylat.* 0,5 acetylsalicylsaures Ca, in 10 ccm destilliertem W. gel., steril injiziert, wirkte bei schmerzhaften Gelenkerkrankungen, Tabes, Neuritiden, starkem Kopfschmerz in $^1/_2$—$^3/_4$ Stdn. schmerzstillend. Die Wrkg. hält bis zu einem Tage an. Nebenwrkgg. hat Vf. nicht beobachtet. (Brit. Medical Journal 1921. II. 37—38. 9/7. Roy. Portsmouth Hosp.) Müller.

J. A. Hewitt und **D. de Souza**, *Die Wirkung von i-Inosit auf das isolierte Froschherz.* Ringerlsg.-Durchspülung. Bei frischen Herzen Steigerung der Herzaktion durch $^1/_{750}$ bis $^1/_{11500}$ i-Inosit ohne Änderung der Frequenz, auch nach Atropin, also muskulärer Reiz. 6% erzeugt systolische Kontraktur und Stillstand. (Journ. of Physiol. 54. CXIX. 15/3. [22/1.*].) Müller.

Ronald Ross, *Das Prinzip der wiederholten Medikation bei Behandlung von Infektionskrankheiten.* Vf. gibt das Ergebnis seiner jahrzehntelangen klinischen u. experimentellen Beobachtungen, vor allem bei der *Chinin*behandlung der Malaria. Er hat Fälle, bei denen man erworbene Chininfestigkeit der Plasmodien annehmen muß, äußerst selten gesehen und hält natürliche oder erworbene Chininresistenz des Wirtes für wahrscheinlicher. Manche Menschen mögen Chinin viel schneller resorbieren und ausscheiden als n., u. so wird im Blut niemals die Plasmodien tötende Konz. erreicht werden. Vf. glaubt ferner an die Zusammenarbeit von Chinin mit Antikörpern. Diese sind reichlicher vorhanden im kräftigen, gut genährten Organismus. An eine Verminderung oder einen erheblichen Wechsel der Resistenz der Plasmodien glaubt er nicht. — Ihm hat sich auf Grund eigener Erfahrung u. der Resultate des Krieges eine tägliche Dosis (ohne Unterbrechung) von 0,65—1,0 g Chininsalz durch 3, besser 4 Monate als sicher wirksam bewährt. Unter etwa 4 g pro Woche ist wertlos, ebenso mehr als 1 g pro Tag. Ist aber Fieber vorhanden, so gibt man 1—2 Wochen lang, nicht länger, mehr, bis zu 2 g täglich. — Ob Malaria früher als innerhalb von 3 Monaten geheilt wird, hängt von der Antikörperproduktion und der Aufnahmefähigkeit des Chinins im Blut ab. Oft wird es von den Organen abgelenkt und damit unwirksam. — Die *Amoebendysenterie* kann durch 0,1—0,6 g gepulverte *Ipecacuanhawurzel* in Pillen auf leeren Magen täglich, mehrere Monate lang, geheilt werden. (Brit. Medical Journal 1921. II. 1—4. 2/7.) Müller.

A. Heffter, *Die neuen Abkömmlinge des Chinins. Veröffentlichung der Arzneimittelkommission der Deutschen Gesellschaft für innere Medizin.* Eine kurze Darlegung der bisherigen Erfahrungen mit *Optochin*, *Eucupin* und *Vuzin*. Bzgl. des Optochins sind Hess und Jacob, sowie Penzold der Meinung, daß eine ätiotrope Wrkg. auf die menschliche Pneumonie bisher noch nicht erwiesen ist. Die Dosierung wird für Optochin. hydrochl. mit 0,2 g, für Optochin. basic. mit 0,2—0,3 g bemessen. Eucupin wirkt als lokales Anaestheticum und ist bei ulcerösen Carcinomen in Salbenform und in Suppositorien bei Tenesmus und Hämorrhoiden empfohlen worden. Bei örtlicher Behandlung der Mund- und Rachenhöhle ist über Schädigungen der Schleimhäute geklagt worden. Das Hauptanwendungsgebiet des Vuzins

ist die Tiefenantisepsis. Die Erfahrungen hierüber sind noch nicht abgeschlossen. (Münch. med. Wchschr. **68**. 707—8. 10/6.) Borinski.

A. Heffter, *Die neuen Abkömmlinge des Chinins.* (Vgl. Münch. med. Wchschr. **68**. 707; vorst. Ref.) Kurze Zusammenstellung der Formeln und einiger klinischen Erfahrungen mit den Morgenrothschen Cupreinen: *Optochin*, *Eucupin*, *Vuzin*. Angabe einiger Rezepte. (Therap. Halbmonatsh. **35**. 385—86. 1/7. Berlin, Pharmakol. Inst.) Müller.

A. Jess, *Die Gefahren der Chemotherapie für das Auge, insbesondere über eine das Sehorgan schwer schädigende Komponente des Chinins und seiner Derivate.* Zusammenstellung von Berichten über mit Chinin, Optochin, Eucupin beobachtete Augenstörungen mit Mahnung, vor Einführung chemotherapeutischer Mittel deren Wrkg. auf Retina und Sehnerv zu prüfen. *Chinolin* zu 0,1—0,4 g pro kg ruft bei Kaninchen schwere Netzhautänderungen hervor, an die durch Naphthalin erzeugten erinnernd. Auch nach *Acridin* sind Netzhautstörungen nachweisbar. (Graefes Arch. f. Ophthalmol. **104**. 48—74. Gießen, Univ.-Augenklin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **7**. 605. Ref. Joachimoglu.) Spiegel.

J. Fontes, *Wirkung des Veratrins auf den Musculus hyoglossus des Frosches.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **84**. 247; C. **1921**. I. 818.) Bei 0,02 mg anfangs Verlängerung der Öffnungszuckung, die dann immer ausgesprochener wird, bei 0,06—1 mg die gleichen Bilder wie beim Gastrocnemius, bei höheren Konzz. Zuckungsdauer 50—60 Sekunden und große Höhe. (C. r. soc. de biologie **84**. 1000—2. 28/5. [14/5.*] Lissabon, Physiol. Inst.) Müller.

C. Amsler und **E. P. Pick**, *Über die Verschiedenheit der Strophanthinwirkung auf die linke und rechte Hälfte des Esculentenventrikels.* Die durch Sagittalschnitt getrennten Hälften des Froschventrikels zeigen unter Strophanthin gleichmäßig systolischer Stillstand, wenn sie automatisch ohne Sinus und Atrium arbeiten. Anders, wenn sie mit ihnen in Zusammenhang bleiben. Bleibt die rechte Hälfte in Verb., und ist die linke isoliert und schlägt automatisch, so erfolgt links Kontraktur, rechts geringe Tonussteigerung, aber keine diastolische Erschlaffung. Umgekehrt zeigt die rechte isolierte Hälfte, wenn die linke mit Vorhof und Sinus zusammenhängt, diastolischen Stillstand. Nach Ansicht der Vff. wirkt ein Hemmungsmechanismus im Oberherzen der Strophanthinkontraktur entgegen: Jede Schädigung der Reizleitung zum linken Ventrikel läßt Strophanthinkontraktur hervortreten, ebenso Stanniusligatur zwischen Vorhof u. Kammer, andererseits wirken die Leitung verbessernde Gifte wie Campher gegen Auftreten der Strophanthinkontraktur. Atropin begünstigt ihr Auftreten, sie ist vagalen Ursprungs. Nur hebt Atropin die Leitung der Bewegungsimpulse nicht auf, wohl aber die der Hemmung. Muscarin hindert die Strophanthinkontraktur. Adrenalin ruft sie im systematisch schlagenden linken Ventrikel hervor. — Die rechte Kammerhälfte wird vom Oberherzen weniger gehemmt als die linke; daher kann Muscarin die Kontraktur rechts nicht verhindern. Hemmung und Leitung sind verschiedenartig. — Die Erregungsleitung geht vom linken Vorhof zum linken Ventrikel und erst von ihm in einer schmalen Brücke unterhalb des Sulcus atrioventricularis zur Basis der rechten Kammerhälfte. Schon im Froschherzen ist die funktionelle Differenzierung im Reizleitungssystem angedeutet. (Zentralblatt f. Physiol. **34**. 233—36. Wien, Pharmakol. Inst.) Müller.

H. Drouin, *Modifikationen im Rhythmus der Imbibition des Muskelgewebes und der Haut durch Zusatz von Lipoiden zu Zinnsalzlösungen.* Nach Eintauchen von Meerschweinchenmuskeln oder Haut in 0,1%ig. Lsgg. von Natriummetastannat und Zinnjodür nimmt die W.-Aufnahme der Gewebe stark zu. Bei Zusatz von 0,4% Phosphatiden oder 0,1% Cholesterin oder in komplexen Salzlsgg. nimmt die W.-Aufnahme ab und erfolgt langsamer. *Cholesterin* hat nach Ansicht des Vfs. eine

regulierende Aufgabe. Die Eigenschaften der komplexen Salze entsprechen einer Kombination ihrer Komponenten. Die Haut hat ein geringeres W.-Aufnahmevermögen als die Muskeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 721—23. 14/3.*) MÜ.

Schmäling, *Über die Verwendung der Aolaninjektion in der tierärztlichen Praxis.* Bericht über günstige Erfahrungen mit Aolan bei akuteitrigen Erkrankungen (Mastitiden, Phlegmonen etc.). (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **29**. 323—25. 25/6. Uelzen.) BORINSKI.

E. Gildemeister und **W. Seiffert**, *Zur Frage der Anaphylaxiegefahr bei Proteinkörpertherapie. Deuteroalbumose, Aolan* und *Caseosan* besitzen, wie dies für gekochte Milch schon festgestellt ist, anaphylaktogene Wrkg. Hierdurch wird experimentell die Beobachtung der Praxis bestätigt, daß bei Anwendung der Proteinkörpertherapie Anaphylaxiefälle vorkommen. (Berl. klin. Wchschr. **58**. 629—31. 13/6. Reichsgesundheitsamt.) BORINSKI.

A. J. Clark, *Die Wirkung gewisser Serumbestandteile auf das Herz und den glatten Muskel.* Zusatz von Serum zu Ringerlsg. erzeugt beim Durchspülen von Frosch- oder Säugetierorganen immer Gefäßverengerung. Die in A. I. Stoffe wirken auf die Blutgefäße im Gegenteil dilatierend. Am Herzmuskel sind die Serumproteine ohne Wrkg., die in A. I. Stoffe steigern die Tätigkeit des Herzens beim Frosch. Auf Darm und Uterus wirken die letzteren allein erregend. Histamin und Adrenalin sind im A.-Extrakt nicht enthalten gewesen. Man muß bei Auswertung von Arzneistoffen die spezifische Wrkg. dieser in A. I. Stoffe berücksichtigen. (Journ. of Physiol. **54**. 267—74. 7/12. 1920. London, Univ. Coll.) MÜLLER.

Alfons Waag, *Kasuistischer Beitrag zur Vollbluttherapie der perniziösen Anämie.* Bericht über einen Fall von perniziöser Anämie, bei dem durch mehrmalige subcutane Einspritzung menschlichen Vollblutes eine an Heilung grenzende Besserung erzielt wurde. (Münch. med. Wchschr. **68**. 677. 3/6. Höchst a. M., Städt. Krankenh.) BORINSKI.

Rosenow, *Über die Wirkung der Hypophysenextrakte auf die Blutverteilung.* Hypophysin oder Pituglandol, zu 0,5—2 ccm intravenös (nicht intramuskulär), bewirkt beim Menschen eine kurze Zeit anhaltende Zunahme der Blutfülle in den Extremitäten, schwächer als Adrenalin und mit anderen Begleiterscheinungen bzgl. Herztätigkeit, Atmung und Venendruck. (Verhandl. d. Dtsch. Kongr. f. inn. Med. **1921**. 152—54. [April*]; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Phys. **7**. 590—91. Ref. OEHME.) SPIEGEL.

A. Obregia, *Wirkung der Nebennierentherapie bei Basedowkranken.* Ausgesprochene Basedowkranke und „formes frustes" bekamen einen Extrakt aus frischen Nebennieren von Rind, Schwein, Kalb. Im Gegensatz zu Angaben von FRAENKEL und GOTTLIEB sah Vf. Besserung des Exophthalmus, Zitterns usw. bis zur Heilung bei schließlich 60 Tropfen eines in 10 Minuten mit der 10fachen Menge neutralen Glycerins hergestellten Extraktes. Schweinedrüsen waren am wirksamsten. Auch Adrenalin (10 Tropfen $^1/_{1000}$ 2-mal täglich) bessert die Symptome! Doch ist die Wrkg. geringer als beim frischen Extrakt. (C. r. soc. de biologie **84**. 1024—26. 28/5. [27/1.*] Bukarest.) MÜLLER.

W. E. Dixon und **Fred Ransom**, *Die akute Wirkung flüchtiger Stoffe.* Plethysmographische Messungen an Katzen bei künstlicher Einblasung von flüchtigen Stoffen und künstliche Durchblutung isolierter Organe von Hunden und Katzen. A., $CHCl_3$, Ä, Amylnitrit, PAe. und andere flüchtige Stoffe erzeugen eine ca. 30 Sekunden dauernde Verengerung der Bronchiolen und dasselbe bei der Durchblutung extra corpus. Bei Durchblutung von anderen Organen geschieht das gleiche: Vasokonstriktion. Vff. nehmen an, daß diese kurzdauernde Verengerung von Bronchiolen oder Blutgefäßen während des Passierens der Substanz durch die Wand der Gefäße

zustande kommt. Die wirkliche vasodilatorische Wrkg. folgt dann erst. (Journ. of Physiol. **54**. 384—91. 15/3. Cambridge, Pharmakol. Inst.) MÜLLER.

J. W. Trevan und **E. Boock**, *Die Wirkung von Anaestheticis auf das Atemzentrum.* Bei decerebrierten Katzen oder intakten Tieren in Urethannarkose reagiert das Atemzentrum, wenn die Starre schwindet, und die Reflexe noch vorhanden sind, n. auf CO_2. Die Apnoeschwelle liegt bei pH = 7,57. Mit Schwinden der Reflexe sinkt die Empfindlichkeit des Atemzentrums für CO_2. Die Apnoeschwelle ändert sich aber jetzt nicht. Weiter ist das Zentrum durch Zunahme von H-Ionen oder CO_2 oder HCO_3 nicht mehr erregbar. Es muß dann noch ein anderer Reizstoff vorhanden sein. In Ä.-Narkose tritt dasselbe ein, nur lassen die Messungen sich schwerer durchführen. (Journ. of Physiol. **54**. CXXXI. 15/3. [12/2.*].) MÜLLER.

J. B. Collip, *Ein merkwürdiger Effekt von Chloroform auf das Herzhemmungszentrum.* Bei einem Hunde traten in der Blutdruckkurve bei Umschaltung von Ä. auf $CHCl_3$ eigenartige Vaguspulswellen auf, die nach Vagusdurchschneidung aufhörten. Die Atmung soll gleichmäßig geblieben sein. Vf. nimmt eine rhythmische Änderung im Tonus des Vaguszentrums als Ursache an. (Journ. of Physiol. **54**. XXI. 9/12. [10/7.*] 1920.) MÜLLER.

Böhme, *Behandlung von Neuralgien und Neuritiden durch Injektionen mit Vaccineurin.* Zusammenfassender Bericht über die bisherigen Erfahrungen mit Vaccineurin, das sich als Nervenspezificum bewährt hat. (Wien. med. Wchschr. **71**. 901—2. 14/5. Dresden.) BORINSKI.

Istituto Nazionale Medico Farmacologico, *Liquor Sacer „Ergon", ein Heilmittel gegen die Epilepsie mit Borylkaliumtartrat, $C_4H_4O_6(BoO)K$, als Grundlage.* Der Liquor sacer wird durch Lösen von 15 g der genannten Verb. in 200 ccm sd. W. hergestellt u. innerlich angewendet. Zur Verdeckung des scharfen Geschmackes wird eine Mischung mit Zusätzen von Zucker, A. und Zimtöl angegeben. Das Präparat besitzt bei Epilepsie die Heilwrkg. der Bromsalze ohne deren schädliche Wrkgg. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. **20**. 87—89. März—April.) SPIEGEL.

W. Heidtmann, *Zur Behandlung chronischer Gelenkerkrankungen mit Sanarthrit Heilner.* Vf. beschreibt 18 nach HEILNER behandelte Fälle. Die meisten wurden günstig beeinflußt, 2 blieben unbeeinflußt. (Münch. med. Wchschr. **68**. 704—6. 10/6. Paderborn, Landeshospital.) BORINSKI.

Otto A. Rösler und **Fritz Wischo**, *Vergleichende Untersuchungen über die diuretische Wirkung der verschiedenen Digitalisarten mit besonderer Berücksichtigung ihrer wasserlöslichen Glykoside.* Infus aus Digitalis purpurea und kultivierter Digitalis wirkt stärker diuretisch als solches aus D. ambigua. Die Herzwrkgg. und die colorimetrische Best. der Glykoside nach BALJET (Schweiz. Apoth.-Ztg. **56**. 248; Pharm. Weekblad **55**. 457; C. **1918**. II. 541. 562) standen in entsprechendem Verhältnis. 25-stdg. Macerat wirkt stärker als Infus, *Gitalin* wie dieses. Gekochtes *Verodigen* wirkt diuretisch langsamer, in der Gesamtausscheidung aber so stark wie ungekochtes Gitalin. (Med. Klinik **17**. 344—45. Graz, Univ.-Klin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges Physiol. **7**. 605—6. Ref. JOACHIMOGLU.) SPIEGEL.

Aldo Mei, *Erste therapeutische Erfolge bei der Tuberkulose und bei der Lepra durch Kupfercyanpräparate in der Cyrenaica.* Es werden die mit dem Präparat *Cuprocyan* des Instituto Nazionale Medico Farmacologico (vgl. SERONO, Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. **19**. 120; C. **1921**. I. 105) bei intramuskulärer Anwendung erzielten, allerdings noch nicht endgültigen Erfolge beschrieben. Der günstige Einfluß war alsbald, besonders bei Drüsenerkrankungen merklich. Die Injektion erzeugt zwar Schmerzgefühl, aber keine knotige Infiltrationen. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. **20**. 61—74. März-April. Bengasi, R. Ambulatorie e R. Infermeria civili.) SPIEGEL.

Hermann Schmerz, *Die Preglsche Lösung im Dienste der Chirurgie.* Die

Lsg. hat sich bei der Händedesinfektion als Ersatz für A. gut bewährt, wobei weniger ihre bakteriide als die gewebsschutzunterstützende Wrkg. eine Rolle spielt. Ferner wurde sie zur Reinigung des Operationsfeldes benutzt. Günstige Erfahrungen wurden auch bei Verwendung der Lsg. während aseptischer Operationen und in der septischen Chirurgie gemacht. (Münch. med. Wchschr. **68**. 696—99. 10/6. Graz, Chirurg. Univ.-Klin.) BORINSKI.

L. Isaacson, *Über die Behandlung nässender Ekzeme mit Lenigallol.* Bericht über gute Erfahrungen. (Dtsch. med. Wchschr. **47**. 653. 9/6. Berlin, Dr. L. FISCHELS Polikl. f. Hautkrankh.) BORINSKI.

Leyer, *Die Behandlung der Hundestaupe mit Trypanblau.* Bestätigung der günstigen Erfahrungen von GOTSCH. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **29**. 56; C. **1921**. I. 509.) (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **29**. 325. 25/6. Bremerhaven.) BORINSKI.

Arthur Dietz, jr., *Die Behandlung der Hundestaupe mit Trypanblau.* (Vgl. LEYER, Dtsch. tierärztl. Wchschr. **29**. 325; vorst. Ref.) Die Mortalität betrug in 300 Fällen, die mit Trypanblau behandelt wurden, 5%. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **29**. 325—26. 25/6. Frankfurt a. M.) BORINSKI.

Franz Aliquò, *Die Phenollipoide bei der experimentellen Septikämie durch Staphylococcus pyogenes aureus.* Die von PIAZZA hergestellten Phenollipoide sollen die baktericide Wrkg. des Phenols mit den antitoxischen Eigenschaften der Lipoide vereinigen. Vf. fand, daß sie die Vitalität der Bakterien schädigen und Toxine (Tetanus, Diphtherie, Typhus) unschädlich machen. Sie zeigten sich bei experimenteller Staphylokokkeninfektion von günstigem Einfluß. (Ann. di clin. med. **10**. 445—507. Palermo, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **7**. 606—7. Ref. JASTROWITZ.) SPIEGEL.

Félix Martin, *Über einen Versuch zur Behandlung des Trippers. Einige Beobachtungen über das System: Pikrinsäure + Natriumthiosulfat.* In $^1/_{50}$-n. Verdünnung setzen sich Lsgg. von Pikrinsäure und Natriumthiosulfat bei Körpertemp. zu 14% zu freier SO_2 um; diese geringe Menge bleibt in der Fl. gel. Die auf der erwarteten Tiefenwrkg. der gasförmigen SO_2 beruhende klinische Verwendung der genannten Mischung zur Behandlung von Harnröhrenentzündung ist daher erfolglos. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **23**. 452—56. 1/6.) MANZ.

Francesco Ortoleva, *Erfahrungen mit der „Bioplastina Serono".* Das genannte Präparat hat sich, bei verschiedenen Krankheiten injiziert, als ausgezeichnetes Wiederherstellungsmittel erwiesen, das schnell die Blutb. und die Oxydationsvorgänge des Organismus anregt. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. **20**. 81—86. März-April. Marinco [Palermo].) SPIEGEL.

[Lord] Dawson of Penn, *Das Colon und die Colitis.* Klinischer Vortrag über die Bedeutung des Colons und von Störungen von ihm für das Allgemeinbefinden. Behandlung der Schleimcolitis mit cellulosearmer Kost; psychische Beeinflussung ist oft von Erfolg. Takadiastase, Pankreaspräparate und Bi werden empfohlen. (Brit. Medical Journ. **1921**. II. 31—35. 9/7. London, Medic. Soc.) MÜLLER.

D. E. Jackson und **G. Raap**, *Eine experimentelle Untersuchung gewisser Symptome der pharmakologischen Wirkung des Salvarsans.* Durch die geringsten Mengen Salvarsan, in die Femoralvene injiziert, wird der Druck in der Pulmonalarterie gesteigert, in geringerem Grade auch nach Injektion in die Femoralarterie, nach Injektion in die Pfortader aber kaum. Es wird angenommen, daß eine Ausfällung des Salvarsans in den Lebercapillaren stattfindet. Die Bronchialmuskulatur (des Hundes) wird durch einwandfreie Präparate nicht direkt beeinflußt. (Journ. of laborat. and clin. med. **6**. 1—16. Ohio, Univ. of Cincinnati med. school; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **7**. 604—5. Ref. JOACHIMOGLU.) SPIEGEL.

E. Kromayer jun., *Das Schwefelöl Mitigal, ein reisloses Krätzemittel.* Empfehlung

des Präparates. (Dtsch. med. Wchschr. **47**. 652—53. 9/6. Berlin, Ostkrankenh., Sanat. Prof. KROMAYER.) BORINSKI.

R. Hanslian, *Das chemische Kampfmittel im Weltkriege.* Es wird die Technik der Anwendung und Abwehr der chemischen Kampfmittel besprochen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **31**. 219—33. Mai. [12/5.*] Berlin.) MANZ.

Otto Heitzmann, *Über Kampfgasvergiftungen.* VIII. *Die pathologisch-anatomischen Veränderungen nach Vergiftung mit Dichloräthylsulfid unter Berücksichtigung der Tierversuche.* (VII. vgl. FLURY u. WIELAND, Ztschr. f. d. ges. exp. Med. **13**. 367; C. **1921**. III. 375.) Die Organveränderungen an Katzen und Hunden nach den von **Heubner** ausgeführten Verss. werden beschrieben und eingehend besprochen. Bemerkenswert ist, daß selbst ausgedehnte Hautveränderungen nicht zu den nach Verbrennung zu beobachtenden Allgemeinstörungen führen. Der Allgemeinzustand erfährt bei längerer Krankheitsdauer schwere Beeinträchtigung: zunehmende Abmagerung durch Giftwrkg., bezw. toxischen Zerfall. (Ztschr. f. d. ges. exp. Med. **13**. 484—522; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **7**. 480. Ref. BUSCH.) SPIEGEL.

Ferdinand Flury, *Über Kampfgasvergiftungen. IX. Lokal reizende Arsenverbindungen.* (VIII. vgl. HEITZMANN, Ztschr. f. d. ges. exp. Med. **13**. 484; vorst. Ref.) Unters. an mehr als 100 verschiedenen As-Verbb., besonders Kakodylverbb., aliphatischen u. aromatischen As-Derivv. Die lokale Reizwrkg. auf Schleimhäute und auf die Haut ist sehr stark beim *Äthylarsindichlorid*, beim *Diphenylarsinchlorid* und *Diphenylarsincyanid*. Die letztere Verb. dürfte die stärkst wirksame As-Verb. sein. Alle hierhergehörigen Verbb. wirken ähnlich. Es kommt nach Berührung mit der Substanz oder ihren Dämpfen (bezw. Nebeln) zu mehr oder weniger schweren lokalen Entzündungen der äußeren Haut, der Augen, der Atemwege (Blutungen, Lungenödem). Eigenartig ist die spät auftretende „Nachwrkg.", die wohl sicher auf Abspaltung von arseniger Säure im Gewebe zurückzuführen ist. Der Grad der Reizwrkg. wird zahlenmäßig am sichersten durch Verss. am Menschen bestimmt, auch Verss. an Wassertieren sind, wenn die Substanzen durch W. nicht schnell zerlegt werden, brauchbar. Die Reizung der sensiblen Nerven durch gewisse As-Verbb. übertrifft an Intensität die Wrkg. aller bis jetzt bekannten, chemisch genau definierten Verbb. bei weitem. Eine Atmosphäre, die im Liter Luft $^1/_{100\,000}$ mg Diphenylarsincyanid enthält, bewirkt noch sehr unangenehme Reizwrkgg. an den Schleimhäuten, besonders der Nase. Die zahlreichen Einzelergebnisse der Tierverss. sind zu kurzem Referat ungeeignet. (Ztschr. f. d. ges. exp. Med. **13**. 523—78.) FLURY.**

A. Bornstein, *Pharmakologische Beobachtungen am gesunden und kranken Menschen.* I. *Ziele und Wege.* II. *Atropin und Adrenalin als Gegengifte des Morphiums.* Sowohl kleinere wie größere Atropindosen haben keinen Einfluß auf die Atmung. Es erscheint zweckmäßig, bei der Behandlung der Morphiumvergiftung auf Atropin zu verzichten und lieber Adrenalin (0,7—0,8 mg) zu versuchen. (Dtsch. med. Wchschr. **47**. 317. 24/3. 647. 9/6. Hamburg, Pharmakol. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Franz Riedel, *Unterschenkelgangrän nach Leuchtgasvergiftung.* Beschreibung des Falles. Vf. empfiehlt, auch bei minder schwer erscheinenden Fällen von Gasvergiftungen einen energischen Aderlaß vorzunehmen. (Dtsch. med. Wchschr. **47**. 651—52. 9/6. Gera, Städt. Krankenh.) BORINSKI.

A. T. Cameron und **F. A. Sedziak**, *Mitteilung über einen Retinareflex beim Frosch nach Benzinvergiftung.* 0,5 g Bzn., in den Lymphsack injiziert, erzeugt Coma mit Atemstillstand. Die Augen öffnen sich, die Nickhaut ist zurückgezogen. Auf Belichtung und Verdunklung erfolgt Bewegung des Kopfes und der Beine. Der Reflex dauert 20—25 Minuten an und beginnt etwa 30 Minuten nach der Injektion.

Durch Ä.-Narkose wird er aufgehoben. *Toluol* oder *Phenol* erzeugen den gleichen Reflex. (Journ. of Physiol. 54. XCV. 15/3. 1921. [18/12.* 1920].) Müller.

Marcel Mirande, *Über den Lathyrismus oder die durch Platterbsen (Wicken) hervorgerufene Vergiftung.* Aus den Kichererbsen kann man eine in W. l. Substanz gewinnen, die in der Hitze, bei Autolyse oder durch verd. Säuren H_2S entwickelt. Die Vergiftung erfolgt nach Ansicht des Vfs. bei Pferden durch H_2S Entw. im Magen. Die Tiere sterben asphyktisch, meist sehr plötzlich. Zieht die Vergiftung sich länger hin, so dürften Schädigungen der roten Blutkörperchen mit von Bedeutung sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1142—43. 2/5.*) Müller.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

E. D. Adrian, *Der Prozeß der Erholung von reizbaren Geweben.* Teil I. In Erholung nach Reizung begriffene Nerven zeigen oft erhöhte Reizbarkeit und bessere Leitung als in Ruhe. Diese Phase ist bei einer Umgebung mit $p_H = 7$ deutlich vorhanden u. nimmt mit steigender Acidität zu, mit zunehmender Alkalinität ab. Bei $p_H = 7{,}4$ fehlt sie. — Beim ruhenden Herzmuskel ist die zweite von zwei Zuckungen oft größer als die erste. Die Reizbarkeit ist jetzt auch vermehrt. Sie nimmt überhaupt bei Durchströmung mit sauren Lsgg. zu, mit alkal. ab. — Die minimale Ionenkonz., die erforderlich ist, um während der übern. Phase in einem sauren Medium als Reiz wirksam zu werden, entspricht der in einer neutralen Fl., obwohl der Ruhewert in saurer Umgebung viel höher liegt. — Vf. nimmt an, daß Reizbarkeit, Leitfähigkeit und Kontraktilität am größten sind, wenn die Kolloide der Gewebsmembranen anfangs ungeladen sind. Eine Fl. von einer gegenüber dem isoelektrischen Punkt sauren Rk. gibt positive, eine alkal. negative Ladung. Je höher diese, um so stärker die Neigung zum Zerfall, zu gesteigertem Stoffverbrauch. — Minessche Theorie (Journ. of Physiol. 46. 217), daß die zweite größere Herzkontraktion durch Entstehung von Säure während der ersten und Steigerung der [H] bis zum Optimum erklärbar sei, wird abgelehnt. Danach müßte die übern. Phase in alkal. Fl. gerade vorkommen und in saurer fehlen. (Journ. of Physiol. 54. 1—31. 19/8. 1920. Cambridge, Physiol. Lab.) Müller.

Charles Lebailly, *Das aphthöse Fieber des Rindes ist auf den Menschen nicht übertragbar, die aphthöse Mundfäule der Menschen nicht übertragbar auf Kälber.* Übertragung von Inhalt der aphthösen Geschwüre von Kindern oder Erwachsenen unter die Haut von Kälbern und vom aphthösen Virus des Rindes unter die Haut von Affen, Menschen oder in die Mundschleimhaut des Menschen war ausnahmlos erfolglos. Das aphthöse Fieber des Rindes und die Stomatitis aphthosa des Menschen sind ganz verschiedene Krankheiten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1140—41. 2/5*.) Müller.

Nathan B. Eddy und **Ardrey W. Downs**, *Dehnbarkeit des Muskels: Die Kohlensäurebildung durch einen Muskel, wenn er ein Gewicht tragen muß.* Bei Dehnung des Froschgastrocnemius mit 50 g erfolgt die CO_2-B. schneller als unbelastet; es wird in 1 Stde. $4^1/_2$-mal soviel CO_2 gebildet. (Amer. Journ. Physiol. 56. 188—95. 1/5. [5/2.] Canada, Univ. of Alberta.) Müller.

Yasukazu Doi, *Studien über Muskelzuckung. I. Der Einfluß der Temperatur auf die mechanischen Erscheinungen beim Skelett- und Herzmuskel.* Bis zu einer optimalen Länge steigt die mechanische Leistung des Muskels, darüber hinaus fällt sie. — Unter physiologischen Bedingungen, unterhalb oder im Optimum, ist die mechanische Leistung bei niederer Temp. größer als bei höherer. Die optimale Länge ist kürzer bei niederer als bei höherer Temp. Nur bei Überdehnung unter extremen Bedingungen kann sie bei niederer Temp. kleiner als bei höherer sein. Dies alles gilt ebenso für den Skelett- wie den Herzmuskel. Bei völlig isometrischer Anordnung war beim Sartorius des Frosches die Leistungskurve bei 5° auch höher

als bei 15°. (Journ. of Physiol. **54**. 218—26. 7/12. 1920. Cambridge, Physiol. Lab.) MÜLLER.

Yasukazu Doi, *Studien über Muskelzuckung.* II. *Die Beziehung zwischen maximaler Leistung und Spannung einer Einzelzuckung und die Wirkungen von Temperatur und Spannung.* (I. vgl. Journ. of Physiol. **54**. 218; vorst. Ref.) Mit einer neuen, von A. V. HILL (Journ. of Physiol. **53**. XXXVIII), entworfenen Methode wurde die Maximalleistung bei einer Einzelzuckung gemessen. Bei konstanter Temp. erfolgt sie unter mäßiger Anfangsspannung. Bei zu kleiner Spannung steigt sie zunächst, bei zu großer fällt sie mit zunehmender Belastung. Bei niederer Temp. ist sie größer als bei höherer (5 und 15°). Die optimale Spannung ist bei niederer Temp. kleiner als bei höherer. Das Verhältnis der Maximalleistung zu dem Produkt von natürlicher Länge in Ruhe u. Spannung bei ähnlicher isometrischer Zuckung ist unabhängig von der Dehnung des Muskels und konstant. Es ist bei 5° größer als bei 15°. (Journ. of Physiol. **54**. 335—41. 15/3. Cambridge, Physiol. Lab.) MÜLLER.

Yasukazu Doi, *Studien über Muskelzuckung.* III. *Der Einfluß der Spannung und Temperatur auf die Wärmebildung bei der Muskelzuckung.* (II. vgl. Journ. of Physiol. **54**. 335; vorst. Ref.) Die Wärmebildung ist maximal bei einer bestimmten mittleren Dehnung. Diese optimale Dehnung ist bei niederer Temp. kürzer als bei höherer. (Journ. of Physiol. **55**. 38—42. 24/5. Cambridge, Physiol. Lab.) MÜ.

W. Hartree und **A. V. Hill**, *Die Regulierung der Energiezufuhr bei der Muskelkontraktion.* (Vgl. HILL, Journ. of Physiol. **46**. 79. 455. **47**. 305; HILL u. HARTREE, Journ. of Physiol. **54**. 84; C. **1921**. III. 430.) Ein einzelner maximaler Reiz erzeugt erheblich mehr H (Wärmeprod. der ersten 3 Kontraktionsphasen) bei niederer Temp., ein tetanischer von etwa 0,017 Sekunden Dauer bei verschiedenen Tempp. gleiche H, ein längerer Reiz viel mehr H bei höherer Temp. — Bei einer verlängerten maximalen Kontraktion erfolgt im ersten Reizmoment eine plötzliche Hitzeentladung, dann wird H kleiner, bis sich eine Konstanz herausgebildet hat. In diesem Stadium ist der Temperaturkoeffizient für 10° Steigerung Exponent 2,8. — H dividiert durch Produkt aus Spannung (T) und Länge (l) ist für alle Tempp. konstant. Die isometrische Spannung ist somit das beste Maß der mechanischen Leistung. H:Tl nimmt bei Fortdauer des Reizes zu und wird eine direkte Funktion desselben: H wird also proportional der Arbeit. H, bezogen auf eine Krafteinheit, nimmt mit steigender Temp. zu, Exponentialkoeffizient 2,3 für + 10°.

Bei der Kontraktion ist $H = bx + E$, wo b eine für jede Muskelart und seine jeweilige Verfassung charakteristische Konstante, x die Reizdauer, E die gebildete Energie ist. — Die Anspannungszeit ist eine geradlinige Funktion von x von Reizbeginn an. Bei kurzer Dauer ist sie bei höherer Temp. kleiner, bei langer größer. — Die Leistungskraft, um eine konstante Kraft aufrecht zu erhalten, nimmt zu bei niederer Temp. und immer, wenn die Zuckungsdauer bei Einzelzuckung irgendwie verlängert ist, nimmt ab bei Verkürzung der Zuckungsdauer. So erklärt sich die hohe Leistungskraft des glatten Muskels bei Dauerspannung. — Die Theorie der Muskelzuckung, physiko-chemischer Art, stimmt mit der MEYERHOFschen Auffassung weitgehend überein: 1. Zunahme der Permeabilität der die vorrätig gehaltene Milchsäure einschliessenden Zellstrukturen, Austritt der Milchsäure, Reizung der reizbaren Substanz, Bildung potentieller Energie und von Wärme. — 2. Kohlenhydratzerfall unter Wärmebildung, um die Milchsäure zu ersetzen. — 3. Mit beginnender Erschlaffung Beseitigung der Milchsäure aus der Umgebung der reizbaren Substanz durch einen anoxybiotischen, chemischen oder physikalisch-chemischen Vorgang unbekannter Art unter Wärmebildung. — 4. Bei Anwesenheit von O_2 Wiedereintritt von $^3/_8$—$^3/_4$ der ursprünglichen Milchsäuremenge in ihre Stellung als Kohlehydrat. Der Rest ist aufgebraucht als Aufbauenergie zum Wiederaufbau der

Muskelsubstanz und für die Erholungswärmeproduktion. (Journ. of Physiol. 55. 133—58. 24/5. Cambridge und Manchester, Physiol. Labb.) Müller.

Hiromu Nakamura, *Der Sauerstoffverbrauch des Muskels und die Wirkung sympathischer Nerven auf ihn.* Die Blutstromgeschwindigkeit durch das Hinterbein der Katze kann sich erheblich ändern, ohne daß der O_2-Verbrauch der Muskulatur sich ändert. Nur bei schlechter Durchblutung ändert sich dies. Der Blutstrom nimmt zu nach Ischiadicusdurchschneidung bei erhaltenem Sympathicus, der O_2-Verbrauch ändert sich nicht. Reizung des peripheren Sympathicusstumpfes bewirkt starke Abnahme des Stromes und des O_2-Verbrauchs. Der Sympathicus beeinflußt also den O_2-Verbrauch nicht. Der n. Tonus erfordert keinen erhöhten O_2-Bedarf. Auch nach Sympathicusdurchschneidung bleiben Blutstrom und O_2-Verbrauch unverändert, ebenso wenn danach noch der Ischiadicus durchschnitten wird. (Journ. of Physiol. 55. 100—10. 24/5. Cambridge, Physiol. Lab.) Müller.

G. Quagliariello, *Chemische und physiko-chemische Eigenschaften der Muskeln und der Muskelpreßsäfte. VII. Mitteilung. Die Fette, das Cholesterin und die Lipoide des Preßsaftes der gestreiften Muskeln des Hundes.* Sorgfältig von Fett- und Bindegewebe befreite Muskeln von hungernden Hunden wurden in der Buchnerpresse ausgepreßt. Der Saft wird mehrmals scharf zentrifugiert, wobei das Fett sich an der Oberfläche ansammelt und abgeschöpft werden kann. Die restliche Flüssigkeit enthält kein freies Fett mehr. Der so entrahmte Saft wird mit dem doppelten Volumen 1%ig. NaCl-Lösung verd. und 30 Minuten lang auf 45° erwärmt. Nach 24stündigem Stehen im Eisschrank hat sich das Myosin in Form von Körnchen vollkommen abgesetzt, während das Myoprotein in Lsg. bleibt und nach Abzentrifugieren der Myosinkörner koaguliert werden kann. Beide Muskeleiweißkörper werden nach Filtration, Auswaschen und Trocknen als Pulver erhalten. Vf. hat mit Botazzi die Theorie aufgestellt, daß die Myosingranula Bestandteile der Fibrillen, das Myoprotein aber die Substanz des Sarkoplasma sei. Das Myosin wurde nun auf Asche, Gesamt-N, Gesamtfettsäuren, nicht verseifbare Fette (Cholesterin) und Lipoidphosphor quantitativ untersucht, während bei dem Myoprotein außer dem Gesamt-N nur die Gesamtsäuren und Cholesterin bestimmt wurden, deren sehr geringe Menge keine weitere Fraktionierung gestattete. Von den im fettfreien Saft enthaltenen Fettsäuren und von dem gesamten Cholesterin sind nicht weniger als 90% in den Granula des Myosins enthalten. Von den Fettsäuren des Myosins wiederum entfällt etwa die Hälfte auf die Phosphorlipoide dieses Körpers. Vf. schließt aus den Ergebnissen, daß die Myosingranula und damit die Fibrillen im wesentlichen aus Lipoidsubstanzen bestehen, obwohl in den verschiedenen Verss. durchaus kein konstantes Verhältnis zwischen dem Gesamt-N und den Gesamtfettsäuren der Myosingranula besteht, wie es eigentlich bei Annahme jener Hypothese zu erwarten wäre. (Arch. internat. de Physiol. 16. 239—50. Neapel, Physiol. Lab.) Riesser.**

G. B. Farmachidis, *Experimentelle Untersuchungen zu einer glykolytischen Funktion der Tonsillen.* Bei Kaninchen und Hunden ließ sich durch mechanische Reizung der Tonsillen Glucosurie hervorrufen. Beim spontanen Diabetes des Hundes wurde im Gegensatz hierzu durch Injektion des Tonsillenextraktes von Rindern ein Absinken der Glucosurie hervorgerufen, ebenso bei einem pankreasdiabetischen Hunde. Auch in vitro konnte Vf. an sterilen Traubenzuckerlsgg. glykolytische Wrkg. des Tonsillarextraktes konstatieren. Auch wurde die durch Adrenalin hervorgerufene Glucosurie, namentlich bei intravenösen Injektionen vor Einspritzung des Adrenalins, wie überhaupt die toxische Wrkg. dieser Substanz für Meerschweinchen herabgesetzt. Die Tonsillen dürften zu den innersekretorischen Organen gehören und zum Zuckerstoffwechsel in Beziehung stehen. (Grèce

méd. 23. 1—4. Genua, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 568—69. Ref. Jastrowitz.) Spiegel.

Choizu Kuramitsu und **Leo Loeb**, *Die Wirkung des Saugens und der Kastration auf die milchabsondernde Milchdrüse von Ratten und Meerschweinchen.* Kastration hat keinen nachweisbaren Einfluß auf die Entw. oder Rückbildung der Milchdrüse, solange Junge an ihr saugen, dagegen wird die Uterusumwandlung durch Kastration viel erheblicher als durch das Saugen beeinflußt. Wenn aber die Milchdrüse nicht benutzt wird, sieht man nach Kastration intensive Wrkg. auf Milchproduktion und Größe der Milchdrüse. Die Zellneubildung hört sehr schnell auf. — Während der Sekretion sieht man amitotische, vor Ausbildung der Drüse und nach der Sekretion, wenn die Drüse nicht durch Saugen und Milchabnahme in Tätigkeit erhalten wird, mitotische Zellproliferation. — Der die Lactation hervorrufende Reiz ist ein funktioneller und ein formativer. Das Ovarienhormon hemmt die Lactation, es wird aber ausgeschaltet durch die in der Drüse während der Lactation gebildeten Reizstoffe. Diese hindern auch die Proliferation des Gewebes bewirkenden Reize an Entfaltung. — Bei der Rückbildung der Milchdrüse beim nicht nährenden Tier findet Einwanderung von polynucleären Leukocyten u. Lymphocyten statt. Sie ist geringer nach Kastration. (Amer. Journ. Physiol. 56. 40—59. 1/5. [14/1.] St. Louis, Washington Univ. School.) Müller.

L. H. Davis und **Ellison L. Ross**, *Die Quelle der Blutdiastase.* Bei Hunden nimmt die Diastase im Blut nach totaler Pankreasexstirpation ab, nach teilweiser nicht. Ä.-Narkose, 15—20 Minuten lang, beeinflußt den Diastasegehalt weder bei n., noch bei pankreaslosen Hunden, auch nicht am folgenden Tage. $CHCl_3$ bewirkt bei n. Tieren deutliche Abnahme der Diastase im Blut, keine Änderung nach teilweiser oder totaler Pankreasentfernung. Das Pankreas ist die Hauptquelle, die Leber höchstens eine accessorische Quelle für die stärkespaltenden Blutfermente. (Amer. Journ. Physiol. 56. 22—28. 1/5. [10/1.] North-Western Univ.) Müller.

Paul van Gehuchten, *Schädigungen des Nervensystems bei anaeroben Infektionen.* Bei Gasbrandvergiftungen des Meerschweinchens findet man verschiedene Bilder im Gehirn, je nachdem die Erkrankung gedauert hat: bei akuten Todesfällen innerhalb zweier Tage Hyperämie der Pia, Ödem der Meningen, ausgedehnte und tiefgreifende Gangliendegenerationen, ähnlich den Bildern beim Menschen, wie sie Fraenkel (Münch. med. Wchschr. 1917. Dez.) beschrieben hat. Hier dürften sie aber auch auf Mischinfektion mit Toxinen von anderen Anaerobien zu beziehen sein. Leben die Tiere länger, dann sind die Veränderungen so gerinfügig, daß sie kaum den Tod durch zentrale Lähmung erklären dürften. (C. r. soc. de biologie 84. 550—51. 19/3.* Paris, Inst. Pasteur.) Müller.

Yasukazu Doi, *Über den Einfluß von entgegengesetzt leitenden Fasern („antidromic") beim Frosch und ihren Einfluß auf die Capillaren.* Vasodilatatoren verlaufen in den hinteren Wurzeln beim Säugetier zentripetal. Beobachtet man beim Frosch die Mesenterialgefäße mkr. oder das Volumen eines Beines plethysmographisch, so kann man bei Reizung der hinteren Wurzeln deutliche Vasodilatation sehen, aber nur, solange das Bein mit der Haut überzogen ist. Die Hautgefäße sind also entscheidend. Nach Injektion von *Histamin*, das die Capillaren erweitert, die Arterioien ein wenig verengert, bleibt die Dilatation durch Reizung der hinteren Wurzeln bestehen. *Acetylcholin* (25 zehnmilliontel mg) machten auch im Bein Gefäßerweiterung, aber infolge Dilatation der kleinen Arterien. Auch hier wirkt die Reizung der hinteren Wurzeln noch. Beide Gifte wirken also auf nichtnervöse, in der Peripherie gelegene Elemente (Journ. of Physiol. 54. 227—38. 7/12. 1920. Cambridge, Univ. College.) Müller.

F. A. Bainbridge, *Die Beziehung zwischen Atmung und Pulsfrequenz.* Bei Hunden und Katzen konnte Vf. keine Anzeichen dafür finden, daß vom Atemzentrum

kommende Reize auf das Herzhemmungszentrum überspringen, seine Erregbarkeit verändern, oder daß von den Lungen aus afferente Reize zum Herzhemmungszentrum gelangen. Nur Schwankungen in der Rk. des Blutes beeinflussen den Tonus des Herzhemmungszentrums, indem Abnahme von p_H ihn erhöht, Zunahme ihn vermindert. Die Pulsfrequenz wird vornehmlich im Herzen selbst reguliert. Nur sekundär durch Zirkulationsänderungen beeinflussen die Atembewegungen die Pulsfrequenz. (Journ. of Physiol. 54. 192—202. London, St. Barthol. Hosp.) Müller.

K. Sassa und **H. Miyazaki**, *Der Einfluß des Venendrucks auf den Herzschlag.* Bei Fröschen und Kaninchen wurde mit Starlings Anordnung die Angabe von Bainbridge nachgeprüft, daß die Pulsbeschleunigung nach Injektion von Fl. bei Steigerung des Venendrucks reflektorisch durch Verminderung des Vagustonus, weniger durch Vermehrung des Sympathicustonus zustande komme. Frösche und Kaninchen haben n. keinen Vagustonus, bei ihnen fehlt auch die Pulszunahme. Nur bei großen Hunden findet man nach Ausschaltung des Vagus durch Atropin reflektorische Pulsbeschleunigung infolge Zunahme des Acceleranstonus. Je größer der Vagustonus, um so stärker ist die venöse Drucksteigerung und Pulszunahme. Das variiert individuell und bei verschiedenen Tierarten. — Eine genügend lange vorhandene Dehnung der Vorhöfe u. großen Venen nahe dem Herzen wirkt ebenso. Von peripherischen Venen aus erfolgt diese reflektorische Pulsbeschleunigung nicht. Die zentripetalen Impulse gehen wahrscheinlich über die Vagi. (Journ. of Physiol. 54. 203—12. 7/12. 1920. London, Univ. College.) Müller.

A. J. Clark, *Die Wirkung von Temperaturänderungen auf die Funktionen des isolierten Herzens.* Bei Frosch und Kaninchen ist die Frequenz des Herzschlags keine lineare oder einfach logarithmische Funktion der Temp. Diese Beziehung wechselt bei verschiedenen Amphibienarten und mit Änderung der [H·]. Steigt die Temp. ohne Zunahme der Frequenz, dann nimmt beim Froschherz die Kontraktion, die Schnelligkeit der Überleitung von Reizen vom Vorhof auf Ventrikel zu u. die Latenzperiode des Elektrogramms ab. — Ändert sich aber die Frequenz, so nimmt mit steigender Temp. die Kontraktionshöhe und die elektrische Latenzzeit ab, die Reizleitungszeit zwischen Vorhof u. Kammer zu. Beim isolierten Kaninchenvorhof nimmt mit steigender Temp. u. Frequenz die Kontraktionshöhe ab. (Journ. of Phys. 54. 275—86. 7/12. 1920. London, Univ. College.) Müller.

S. de Boer, *Über das Herzflimmern.* Durch einen kurz nach Beendigung der refrektären Phase beim Froschventrikel ausgeübten Induktionsschlag kann man Herzflimmern erzeugen und mit dem Saitengalvanometer aufnehmen. Erfolgt der Reiz etwas später in gleicher Stärke oder Frequenz, so erzielt man nur Einzelsystolen. Das Herz muß aber blutleer sein, um ins Flimmern zu kommen, die Reizleitung verlangsamt, die refraktäre Phase kurz. Dann ist der Muskel nach Ablauf der Zuckung wieder reizbar, u. die Bewegung kann neu einsetzen. Die Kontraktionswelle läuft rund um das Herz herum. Flimmern besteht danach aus aneinander anschließenden, nicht vollkommen ausgebildeten Systolen. — Es besteht nahe Beziehung zu gehäuft auftretenden Extrasystolen. Nur ist die Fortleitung der Kontraktion beim Flimmern stufenförmig, bei Extrasystolen gleichförmig. (Journ. of Physiol. 54. 400—14. 15/3. Amsterdam, Physiol. Lab.) Müller.

Walter J. Meek und **J. A. Eyster**, *Reaktionen auf Blutverlust.* Die Veränderungen der diastolischen Füllung u. des Herzschattens bei Blutverlust werden im Röntgenbild am Hunde verfolgt. Das Herzauswurfsvolumen wird dadurch konstant erhalten, daß die Strombahn in den Capillaren und kleinen Venen sich verengt. (Amer. Journ. Physiol. 56. 1—15. 1/5. 1921. [17/12. 1920.] Univ. of Wisconsin.) Müller.

William Palmer Lucas und **Bradford French Dearing**, *Blutvolumen bei kleinen Kindern, bestimmt durch die Vitalfärbemethode.* Mittels des von Whipple

und seinen Mitarbeitern bei Erwachsenen benutzten Brillantvitalrots fanden Vff. bei Neugeborenen große Schwankungen der Blutmenge, 10,7—19,5% des Körpergewichts, wobei der Anteil der Erythrocyten bis über 50% der Blutmenge geht. Nach den ersten 15 Tagen bis zum 1. Jahre herrscht größere Konstanz, 9—12,6% des Körpergewichts, mit stärkeren Schwankungen (bis 7,5% herab) in pathologischen Zuständen. (Amer. Journ. of dis. of childr. **21**. 96—106; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **7**. 577—78. Ref. Ylppö.) Spiegel.

H. W. Davies, J. B. S. Haldane und **E. L. Kennaway**, *Versuche über die Alkaliregulation des Blutes. I. Selbstversuche bei verschiedener Atmung.* Die CO_2-Blutkurve stimmt mit der von Christiansen, Douglas und Haldane (Journ. of Physiol. **48**. 244; C. **1914**. II. 1058) gegebenen. Sie ändert sich nicht durch kurzdauernde Polypnoe oder durch Einatmung von 6% CO_2 enthaltender Luft während 2 Stdn., aber erheblich durch Einnahme von 30—60 g $NaHCO_3$ auf vollen Magen. Die CO_2-Kapazität nimmt zu, ebenso die alveolare CO_2. — Bei CO_2-Atmung wird der Harn sauer, sein NH_3 steigt. Bei Polypnoe oder nach Dicarbonateinnahme wird er alkalischer, NH_3 fällt oder verschwindet ganz. Zugleich tritt Aceton auf. — Die Alkaliausschwemmung in der Niere während Polypnoe spricht gegen die Rückresorptionstheorie, bei der eine konstante Fl. in den Körper von den Tubulis aus zurückgelangen soll. — Nach Einnahme von $NaHCO_3$ steigt die alveolare CO_2 stark an. (Journ. of Physiol. **54**. 32—45. 19/8. 1920. Oxford.) Müller.

W. Gröbly, *Über den relativen Phosphorgehalt des Blutes. Eine Studie zur Biologie des Carcinoms.* Der „Phosphorquotient des Blutes", durch Division der P-Zahl (mg P_2O_5 in 10 ccm Blut) mit der gefundenen Erythrocytenzahl (in Millionen) ergab sich umgekehrt proportional der relativen Lymphocytenzahl, somit als ein Mittel zur Best. der Fähigkeit zur Durchführung von Nucleinsynthesen. Er betrug bei Normalen 2,5—2,9, bei malignen Tumoren $>$2,9, Tuberkulose, Basedow und einem Falle von Myxödem $<$2,5. Kranke mit $>$3,17 erwiesen sich dem Vf. stets als Tumorträger. (Arch. f. klin. Chirurg. **115**. 261—74. Bern, Chirurg. Univ.-Klin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **7**. 582. Ref. Joannovics.) Spiegel.

Karl Hellmuth, *Untersuchungen über Bilirubinämie in der Gravidität und bei Eklampsie mit allgemein kritischen Bemerkungen über die Genauigkeit von Bilirubinbestimmungen mit dem Autenriethschen Colorimeter.* Bilirubinbestst. im Serum nach v. d. Bergh u. Feigl-Querner bei Eklampsien und im präeklamptischen Stadium hatten das Ergebnis, daß bei günstig verlaufenden Fällen überwiegend ein n. oder annähernd n. Gehalt gefunden wurde. Bei stark gesteigertem Bilirubingehalt im Serum verlief die Mehrzahl der Fälle tödlich. Gesteigerter Bilirubin- u. Hämatingehalt gehen nicht immer parallel; beide Bestst. sind daher möglichst nebeneinander auszuführen. Die Ehrlichsche Diazork. in der Modifikation nach Feigl-Querner fiel in solchen Fällen im Serum überwiegend ausgeprochen verzögert aus, nur ausnahmsweise war sie zweiphasig. Bei Fällen von Ikterus in der Schwangerschaft fiel die Rk., soweit es sich nicht um hämolytischen Ikterus handelte, positiv aus. Die quantitative Bilirubinbest. nach der Methode v. d. Berghs mittels des Autenriethschen Colorimeters gestattet nur die Verwertung großer Unterschiede. (Berl. klin. Wchschr. **58**. 670—75. 20/6. Hamburg, Univ.-Frauenklin.) Borinski.

K. Kosaka und **M. Seki**, *Die elektrische Ladung der roten Blutkörperchen.* Die Geschwindigkeit der Kataphorese ist für die roten Blutkörperchen verschiedener Tierarten verschieden groß. Von allen untersuchten Arten wandern in 0,9%ig. NaCl-Lsg. nur diejenigen des Kaninchens zur Kathode, während sich weiterhin nach Richtung und Schnelligkeit die Reihe Rind $<$ Schwein $<$ Meerschweinchen $<$ Huhn und Taube $<$ Mensch $<$ Ziege und Maus $<$ Ratte, Katze und Hund ergibt. Dabei spielt auch die Größe der Körperchen eine Rolle, aber offenbar für die Reihenfolge nicht ausschlaggebend. In 9,5%ig. Rohrzuckerlsg. wan-

dern alle Blutarten anodisch und in umgekehrter Reihenfolge wie oben. Ebenso verhalten sich Lsgg. von 3% Glycerin, 5% Dextrose oder Lävulose, 9,5% Lactose oder 2% Glykokoll. — Wie in NaCl- und KCl-Lsg. wandern die Blutkörperchen auch in LiCl-, $NaNO_3$-, KNO_3-, Na_2SO_4-Lsg. Die beiden letzten Lsgg. geben den Meerschweinchenblutkörperchen eine kathodische Wanderungstendenz. In $CaCl_2$, $MgCl_2$, $SrCl_2$ wandern alle Blutkörperchen wie in NaCl, nur langsamer, besonders die der Kaninchen, die stillzustehen scheinen. Auch in $CoCl_2$, $NiSO_4$, $MnCl_2$ wandern alle Blutarten anodisch, einschließlich der Kaninchenblutkörperchen. Säurezusatz scheint die Wanderungsrichtung nach der Kathode umzudrehen, entgegengesetzte Wrkg. haben Basen. Primäres und sekundäres Phosphat verhielten sich in entsprechenden Mischungen wie HCl bezw. NaOH. Die Schnelligkeit der Wanderung in Rohrzuckerlsg. wird beeinträchtigt, wenn das Blutserum nicht genügend ausgewaschen ist. Durch Zufügung verschiedener Salze wird die Wanderungsrichtung und -schnelligkeit der Erythrocyten in Zuckerlsg. beeinflußt. NaCl und KCl drehen bei 0,2% die anodische Wanderungsrichtung der Kaninchenblutkörperchen um. $CuSO_4$ lädt in einer Verdünnung von 1:40000—25600000 Blutkörperchen von Kaninchen, Meerschweinchen und Ziege um, $FeCl_3$ in einer Verdünnung von 1:20000 Meerschweinchen-, 1:40000 Ziegenblutkörperchen; $Fe_2(SO_4)_3$ alle drei Blutarten bei 1:20000; $Al_2(SO_4)_3$ 1:5000 schwächt nur die anodische Wanderung der Meerschweinchenblutkörperchen und dreht die der Ziege um. Steigert man die Konz. obiger Salzlsg. um das 4—10fache, so werden die Blutkörperchen agglutiniert und wandern wieder anodisch, vielleicht ein Einfluß der veränderten elektroosmotischen Verhältnisse. Gegenüber der Säurehämolyse sind die Kaninchenblutkörperchen widerstandsfähiger als die der anderen Tierarten. Es erscheint allgemein gültig zu sein, daß Blutkörperchen mit starker negativer Ladung leichter durch Säure aufgelöst werden als die nur schwach geladenen. In alkal. Lsgg. ist das Verhalten genau umgekehrt, mit Ausnahme der Hundeblutkörperchen, die am leichtesten l. sind. Die gepufferten Säurelsgg. verhalten sich umgekehrt wie die pufferfreien. Substanzen mit niedrigerem Lösungsdruck als Wasserstoff, z. B. Cu, Hg, Ag, Pt, Au, Sb, As, wirken stärker hämolytisch, Substanzen mit höherem Lösungsdruck, wie KCl, NaCl, LiCl, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $MgCl_2$, $ZnSO_4$, $CdSO_4$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, wirken nur schwach oder gar nicht hämolytisch. Das zweiwertige Eisenion wirkt gar nicht hämolytisch, das dreiwertige sehr stark. Saponin, Natriumoleat und A. beeinflussen nicht die elektrische Ladung. Ihre hämolytische Wrkg. hängt mit ihrem Charakter als Lipoidsolvenzien zusammen. Auch hypotonische Salzlsgg. wirken nicht auf die elektrische Ladung. Hämolytisches Immunserum neutralisiert die Ladung der Blutkörperchen in aktivem und inaktivem Zustand gleicherweise. Dabei scheint der „Amboceptor" das wirksame Prinzip zu sein, nicht das „Agglutinin". Normalserum ist ohne Einfluß auf die Ladung. (Communication of the Okayama Med. Soc. Nr. 372; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 7. 545—47. Ref. Putter.) Spiegel.

Paul Weill, *Über die Zahl der Leukocyten im Blut des Neugeborenen während der ersten Lebenswoche.* Im Nabelschnurblut fand Vf. (30 Kinder) 15570, in den ersten Stdn. nach der Geburt 17775—25075, 8 Tage später (100 Kinder) 10063 bis 14525. Die anfängliche Zunahme bezieht sich vornehmlich auf die Neutrophilen, während die Lymphocyten um etwa 10% fallen. Die beginnende eigene Lungenatmung u. die Muskelarbeit rufen die Zunahme hervor. (C. r. soc. de biologie **84**. 576—78. 19/3. [11/3.*] Straßburg, Entbindungsanstalt.) Müller.

E. Nathan und **G. Herold**, *Die Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen in den verschiedenen Stadien der Syphilis.* Die durchschnittliche Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen verhält sich bei Syphilitikern verschieden, je nach dem Stadium der Syphilis. Während bei seronegativen Primäraffekten die durch-

schnittliche Senkungsgeschwindigkeit nicht oder nur wenig über die Norm gesteigert ist, ist sie bei seropositiven Primäraffekten bereits sehr erheblich vermehrt und erreicht bei florider Sekundärsyphilis ihren höchsten Grad. Dagegen ist die durchschnittliche Senkungsbeschleunigung bei manifester Tertiärsyphilis bereits viel weniger ausgesprochen. Noch geringer ist sie bei der latenten seropositiven Syphilis, und bei latenter seronegativer Syphilis erhebt sie sich schließlich kaum noch über diejenige n. Fälle. (Berl. klin. Wchschr. **58**. 642—47. 13/6. Frankfurt a. M., Dermatol. Univ.-Klin.) BORINSKI.

P. Nolf, *Wirkung von Chloroform auf inaktives Serum.* Serum von durch $CaCl_2$ zur Gerinnung gebrachtem Oxalatplasma verliert nach einiger Zeit, besonders bei 37°, das zunächst deutlich nachweisbare Thrombin fast völlig und zeigt dann sogar gerinnungswidrige Wrkg. Bei Behandlung mit Chlf. wird so inaktiviertes Serum wieder koagulierend und anscheinend frei von Antithrombosin. (C. r. soc. de biologie **85**. 268—69. 2/7. [25/6.*].) SPIEGEL.

A. Nieuwenhuyse, *Neosalvarsan und Malaria.* Beschreibung verschiedener Krankheitsfälle, bei denen besonders bei der Behandlung von *Lues* Neosalvarsan vorzügliche Heilwrkgg. bewirkte, wobei dasselbe auch in sehr hohen Gaben bei richtiger Anwendung sehr gut vertragen wurde. Bei Malaria tertiana wurden ebenfalls sehr gute Erfolge beobachtet, bei Malaria tropica weniger deutlich und keine völligen Heilungen. In einem Falle von Malaria quartana war Neosalvarsan wirkungslos; Heilung durch *Methylenblau.* (Nederl. Tijdschr. Geneesk. **65**. 3349—54. 18/6. [Februar.] Amsterdam, Burgerziekenhuis.) GROSZFELD.

Tsuneo Sakamoto, *Beiträge zur Kenntnis von Organextraktgiften und über die entgiftende Fähigkeit des Blutserums für dieselben.* Unter den Extrakten der verschiedenen Organe fand Vf. dasjenige der Lunge am giftigsten; die Giftigkeit wird bei 100° in 2 Stdn., bei 38° in 10 Stdn. vernichtet, aber auch im Eisschrank innerhalb einiger Tage, wogegen Zusatz von Toluol merklichen Schutz gewährt. Filtration durch BERKEFELDsches Filter oder Tierkohle schädigt die Wrkg. wenig, Eiereiweißlsg. gar nicht. Frisches n. Serum neutralisiert sie vollständig, durch Erwärmen auf 56° inaktiviertes nicht. Die Entgiftung durch Serum, an Stärke individuell verschieden, bedarf einiger Zeit und einer gewissen Wärme (nicht bei 0°). Sie erfolgt am besten durch das eigene Serum, durch artfremdes weit schwerer als durch arteigenes. Der Extrakt vermag, wie Organzellen, hämolytisches Komplement aufzunehmen. Die entgiftende Substanz kann nicht durch Aceton, A. oder Ä. extrahiert werden, ist nicht dialysierbar, ohne den Zusammenhang mit den Kohlenhydraten des Serums oder der Leukocyten, auch nicht in direkter Beziehung zum hämolytischen Komplement. — Die entgiftende Wrkg. des Serums wird geschwächt durch Filtration durch BERKEFELDsches Filter, Schütteln mit Kaolin, Casein, Cholesterin, Tierkohle, Ä., Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen, im lebenden Körper durch Glykogen, WITTEsches Pepton, Phosphor, Hunger. Im letzten Falle wird das hämolytische Komplement weit deutlicher beeinflußt als das Entgiftungsvermögen, während sonst die Beeinflussung beider meist parallel geht. Steigernd wirken auf das Entgiftungsvermögen Bouilloninjektion, Schilddrüsenfütterung, Pilocarpin. — Durch Fällung mit HCl und CO_2 kann die entgiftende Substanz in Globulin- u. Albuminfraktion geteilt werden. — Leber hat nicht die Fähigkeit, den Extrakt zu entgiften. Bei seiner Entgiftung spielen die Immunkörper, nicht aber die ABDERHALDENschen Abwehrfermente eine Rolle. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. und exper. Therapie I. **32**. 1—65. 20/6. 1921. [13/12. 1920.] Tokio, Univ.) SPIEGEL.

G. Sobernheim, *Zur Frage der Revaccination.* Es wird die Frage erörtert, inwieweit durch die Wiederimpfung eine Auffrischung der abnehmenden Immunität erreicht wird. Aus Tierverss., die auf Veranlassung des Vfs. von Sato ausgeführt wurden, geht hervor, daß auch die reaktionslose Revaccination eine sehr energische

Antikörperb. auslöst. (Dtsch. med. Wchschr. **47**. 672—73. 16/6. Bern, Inst. z. Erforsch. d. Infektionskrankh.) Borinski.

Hilgermann, *Die Therapie und Ätiologie der chronischen Hautekzeme.* Die Entstehung der Ekzeme ist unmittelbar auf Bakterien und Pilze zurückzuführen. Die Körperdisposition oder sonstige epidemiologische Faktoren spielen hierbei nur eine mittelbare, die Ansiedlung der Erreger begünstigende Rolle. Die Grundlage der Therapie ist daher in einer Immunisierung zu suchen. Vf. empfiehlt die Verwendung von Autovaccinen und berichtet über gute Erfahrungen. (Münch. med. Wchschr. **68**. 702—4. 10/6. Saarbrücken.) Borinski.

A. Eber, *Geflügelrotlauf (Rotlaufseptikämie der Vögel).* Bei 1300 Geflügelsektionen wurden nur 3mal Rotlaufbacillen als Ursachen tödlicher Geflügelkrankheiten festgestellt, u. zwar zweimal bei Enten und einmal bei Puten. Die Frage, ob der Geflügelrotlauf ätiologisch mit Schweinerotlauferkrankung in Verb. gebracht werden kann, und ob rotlaufkrankes Geflügel bei der Verbreitung des Schweinerotlaufes eine Rolle spielt, ist noch ungeklärt. Bei der Bekämpfung des Geflügelrotlaufes in größeren Geflügelbeständen werden Schutzimpfungen mit Schweinerotlaufserum empfohlen. (Dtsche tierärztl. Wchschr. **29**. 295—98. 11/6. Leipzig, Veterinärinst. d. Univ.) Borinski.

S. Metalnikow und **H. Gaschen**, *Über die Geschwindigkeit der Immunisierung bei der Raupe von Galleria.* (Vgl. Metalnikow, Ann. Inst. Pasteur **35**. 363; C. **1921**. III. 500.) Gegen die für sie gefährlichsten Keime (Proteus, Colibacillus, Choleravibrio) lassen sich die Raupen der Bienenmotte sehr leicht immunisieren, wenn man sehr geringe Mengen der Mikroben oder besser Emulsionen von durch Erhitzen auf 58° während 45—50 Minuten abgetöteten benutzt. Auf 100° erhitzte immunisieren nicht. (C. r. soc. de biologie **85**. 224—26. 2/7.* Paris, Inst. Pasteur.) Spiegel.

Karl Landsteiner, *Über heterogenetisches Antigen.* Die Stoffe, die bei der Injektion von Organen verschiedener Tiere beim Kaninchen stark wirkende spezifische Hämolysine gegenüber Schafblut bilden, werden gewöhnlich heterogenetische Antigene genannt. Bei Verss. mit Präparaten aus Pferdenierensubstanz an Kaninchen fand Vf., daß das Antigen einerseits aus einem für die Immunisierung notwendigen, vermutlich aus Eiweiß bestehenden, in sd. Alkohol unl. Teil besteht u. andererseits aus einem damit verbundenen, der die spezifisch bindende Gruppe enthält und vielleicht ein Lipoid ist, weil er durch kochenden Alkohol von dem ersten abgetrennt werden kann. Diese Auffassung wird durch die kürzlich vom Vf. mitgeteilten Versuchsresultate (vgl. Biochem. Ztschr. **104**. 280—99; C. **1920**. III. 160) gestützt, die ergeben haben, daß es Stoffe gibt, die mit Immunserum spezifisch reagieren, aber keine Antigene sind; für solche Substanzen schlägt Vf. die Bezeichnung *Haptene* vor. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **29**. 1118—21. 19/5. [26/2.*] Den Haag, Lab. R.-K. Ziekenhuis.) Groszfeld.

Walter Robitschek und **Max Turolt**, *Der Sekretionsdruck der Galle beim Menschen.* Beim Menschen erreicht die Galle in einer vertikalen, mit dem Ductus hepaticus in Verb. stehenden Glasröhre von 5,5 mm lichtem Durchmesser eine Höhe von 210 bis 270 mm. Die Steighöhe ist von der Sekretionskraft der Leberzellen, vom intraabdominellen Druck und vom Kontraktionszustand der Muskulatur der Gallenwege abhängig. Sie ist pharmakologisch beeinflußbar. *Physostigmin* und *Pilocarpin* steigern, *Papaverin* erniedrigt den Gallendruck. (Wien. klin. Wchschr. **34**. 263—64. 2/6. Wien, Krankenh. Wieden.) Borinski.

Max Einhorn, *Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Salze auf die Leber nach ihrer Einführung ins Duodenum.* Nach Einführung von $MgSO_4$ oder anderen Sulfaten in das Duodenum wird nacheinander Galle von verschiedener Farbe und Beschaffenheit gewonnen. Bei Patienten mit exstirpierter Gallenblase

zeigten sich die gleichen Änderungen der Galle in verschiedenen Stadien des Ausfließens. Die Art der ausfließenden Galle hängt danach nur von der Tätigkeit der Leber ab. (New York med. Journ. **113**. 313—21. New York, Lenox Hill Hosp.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **7**. 575. Ref. Magnus-Alsleben.) Spiegel.

A. Bisgaard und **E. J. Larsen**, *Störungen der Neutralisation.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **84**. 159; C. **1921**. III. 67.) Bei 16 Fällen von psychopathisch Degenerierten fanden Vff. 5-mal Störungen der NH_3-Ausscheidung im Harn wie bei Epilepsie, und zwar bei Menschen mit schweren Affektstörungen ohne Krämpfe und ohne organische Läsion, aber mit bestimmten Symptomen. Vff. glauben an die diagnostische Bedeutung dieser Anomalie. (C. r. soc. de biologie **84**. 1047—48. 28/5. [10/5.*] Kopenhagen.) Müller.

T. R. Parsons und **C. Shearer**, *Das Säuren-Basengleichgewicht in der Cerebrospinalflüssigkeit.* Die Cerebrospinalfl. ist gegenüber Dicarbonatlsgg. stark, gegenüber Blut viel schwächer gepuffert. So erklärt sich, daß man dem Liquor schwerer als Lymphe oder Serum CO_2 in vacuo entnehmen kann. Vff. fanden bei Syphilitikern p_H = 7,49—7,41 bei 31, bezw. 30 mm, = 7,37—7,28 bei 41,6 u. = 7,18 bei 54 mm CO_2-Spannung. Die Zahlen liegen mehr nach der sauren Seite als bei früheren Beobachtungen, da bei 37° und dem n. CO_2-Gehalt gearbeitet wurde. (Journ. of Physiol. **54**. 62—67. 19/8. 1920. Cambridge, Physiol. Lab.) Müller.

A. Levinson, **Loraine L. Landenberger** und **Katherine M. Howell**, *Cholesterin in der Cerebrospinalflüssigkeit.* Nach dem Verf. von Bloor wurde in 88 n. Fällen nur einmal bei Verwendung von 25 ccm eine Spur Cholesterin gefunden. Bei Lues gaben von 28 Fällen 3, bei Meningitis von 16 Fällen 3 positive Rk. (die übrigen Meningitisfälle gaben nur gelbgrüne Verfärbung, auf Spuren Cholesterin gedeutet. Bei Hirntumoren fanden sich auch nur Spuren, bei einem Hirnabszeß deutliche, bei cerebralen Hämorrhagien sehr hohe Mengen, in Ventrikelfl. n. kein Cholesterin. Vff. sind der Meinung, daß der Cholesteringehalt der Rückenmarksfl. ganz oder teilweise von der Durchlässigkeit der Meningen abhängt. (Amer. Journ. of the med. sciences **161**. 561—67. Chicago, Sarah Morris Hosp. for children; Michael Reese Hosp.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **7**. 586—87. Ref. Schmitz.) Spiegel.

Marcel Briand und **A. Rouquier**, *Änderungen des Gehaltes an Glucose, Eiweiß und Harnstoff in der Rückenmarksflüssigkeit der Allgemeinparalytiker.* Die Zuckerwerte waren meist n. oder erhöht (nicht über 70 mg-%), zweimal (unter 50) leicht vermindert, Eiweiß stets vermindert, Harnstoff in den untersuchten Fällen (ohne klinische Zeichen von Nephritis) zu 50—60 mg-% vorhanden. (Bull. et mém. de la soc. méd. des hôp. de Paris **37**. 145—46; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **7**. 586. Ref. Eskuchen.) Spiegel.

J. Benoit, *Über die funktionelle Bedeutung der Sekretion des Nebenhodens und Vas deferens.* Man sieht bei weißen Mäusen bei Entfernung eines Hodens im Nebenhoden nach 2 Monaten keine Spermatozoide mehr und im Schwanz des Nebenhodens im Zerfall begriffene Spermien. Im Vas deferens dagegen ist kein Unterschied gegen die nicht operierte Seite zu finden. Nach doppelseitiger Hodenexstirpation sind Nebenhoden und Vas deferens verkümmert und frei von Spermatozoiden. Nur die spezifische Sekretion des Vas deferens hindert den Zerfall aus den Hoden ausgetretener Spermatozoide. (C. r. soc. de biologie **84**. 951—52. 21/5. [13/5.*] Straßburg, Histolog. Inst.) Müller.

Sven Zandrén, *Ein Beitrag zum Studium der Funktion der Glandula pinealis.* Aus einem selbst beobachteten Falle und im Schrifttum niedergelegten Beobachtungen über Affektionen der Zirbeldrüse schließt Vf., daß diese nicht die Entw. des Organismus hemmt, sondern erst im Pubertätsalter ein inneres Sekret zu produzieren beginnt, durch das unmittelbar und durch Vermittlung der übrigen Blut-

drüsen die Pubertätsentw. ausgel. wird. (Acta med. Scandinav. **54**. 323—35; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. **7**. 591. Ref. Bauer.) Spiegel.

6. Agrikulturchemie.

A. J. Ultee, *Die Mischkultur von Kautschuk und Kaffee.* Es werden die Vorteile des gemischten Anbaues von Kautschuk mit Kaffee dargelegt, der allerdings besonders für den in Ostjava meistens vorhandenen leichten Boden geeignet ist. (India Rubber Journ. **62**. 29—30. 2/7. Djember [Java], Besoeke Exp. Stat.) Fon.

A. A. L. Rutgers, *Die selektive Kultur des Kautschuks.* Es wird eine kurze Übersicht gegeben über die bisher durchgeführten Verss. über die Fortpflanzung der Kautschukbäume durch Auswahl, sowohl auf vegetative Art, wie auch durch Verwendung der künstlich von besonders viel Milchsaft liefernden Bäumen gezogenen Samen. Im allgemeinen scheinen die bisher in Java und Sumatra gemachten Verss. aussichtsreich zu sein. Sie erfordern jedoch viel Zeit und müssen weiter abgewartet werden. (India Rubber Journ. **62**. 31—32. 2/7.) Fonrobert.

R. Kraus, *Zur Frage der Bekämpfung der Heuschrecken mittels des Coccobacillus acridiorum d'Herelle.* In dem Bericht über die Arbeiten einer von der argentinischen Regierung 1913 eingesetzten Kommission war Vf. zu folgenden Schlüssen gelangt: 1. Mittels des Coccobacillus d'Herelle, welcher durch Passagen in seiner Virulenz gesteigert wurde, gelang es nicht, im Felde mittels Pulverisierung eine epidemische Ausbreitung u. ein Sterben der Heuschrecken hervorzurufen. — 2. Vf. glaubt, daß der Coccobacillus ein n. Darmbewohner der gesunden Heuschrecke ist, und daß sich mit diesem Bacterium nur durch direkte Injektion in die Bauchhöhle Heuschrecken töten lassen. — 3. Die künstliche Verfütterung dieses Bacillus an Heuschrecken ruft keine Infektion hervor. — Gegenüber persönlichen Angriffen d'Herelles weist Vf. nach, daß auch die neueren Prüfungen des d'Herelleschen Verf. (durch Sergent und l'Héritier, Nicolle u. a.) dessen Nichteignung erwiesen haben. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **54**. 50—52. Buenos Aires, Dep. Nac. de Higiene.) Spiegel.

A. R. Sanderson, *Einige Bemerkungen über Wurzelkrankheiten von Hevea brasiliensis in den malaiischen Staaten.* Allgemeine Bemerkungen über die verschiedenen Wurzelkrankheiten von Hevea brasiliensis, soweit sie durch Kleinlebewesen verursacht werden, ihre Erkennung und ihre zweckmäßige Bekämpfung. (India Rubber Journ. **61**. 1227—28. 18/6. Petaling, F. M. S., Research Laboratory.) Fonrobert.

Ray E. Neidig, Robert S. Snyder und **C. W. Hickman**, *Sonnenblumensilage. Verdauungsversuch an Kühen und Schafen:*

	W.	Trockensubstanz	Rohprotein	Rohfaser	Ätherextrakt	N-frei Extrakt	Asche
Das Silagefutter enthielt . .	78,79%	21,21%	9,59%	29,72%	1,23%	9,56%	2,09%
Davon wurden durchschnittl. verdaut: von den Kühen .	—	51,7 „	47,8 „	37,4 „	73,7 „	56,3 „	26,6 „
„ „ Schafen	—	58,8 „	54,4 „	46,7 „	77,4 „	69,8 „	38,5 „

Die verdaulichen Nährstoffe der Sonnenblumensilage sind denen des reifen oder unreifen Maises mindestens gleichwertig. Wo Sonnenblumen und Mais gedeihen, ist daher die Auswahl zwischen beiden für Fütterungszwecke eine reine Rentabilitätsfrage. (Journ. Agricult. Research **20**. 881—88. 1/3. Idaho, Agric. Exper. Station.) Berju.

Schluß der Redaktion: den 1. August 1921.