

Chemisches Zentralblatt.

1921 Band III.

Nr. 19.

9. November.

(Wiss. Teil.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Prof. Dr. Max Hoffmann. Nachruf für das um die Kalkdüngung besonders verdiente Ehrenmitglied des Vereins Deutscher Kalkwerke. (Tonind.-Ztg. 45. 959 bis 960. 8/9) WECKE.

Th. Sabalitschka, *Neue Ergebnisse wissenschaftlicher Forschung*. Es werden die Fortschritte der Chemie im Jahre 1920 zusammenfassend besprochen. (Pharm. Ztg. 66. 765—66. 10/9. 777—79, 14/9. 787—89. 17/9. Berlin.) MANZ.

Irving Langmuir, *Theorien der Atomstruktur*. Gegen die Annahme (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 932; C. 1919. III. 742.), daß die Elektronen im Atom stationär sind, wurden von BRADFORD (Nature 105. 41) Einwände geltend gemacht. Die chemischen Daten geben Auskunft über die Geometrie des Atoms, insbesondere über die Symmetrieverhältnisse. Von chemischen Standpunkte aus ist die Bewegung der Elektronen, solange sie in einer mit den notwendigen Symmetrieeigenschaften des Atoms verträglichen Weise erfolgt, ohne Belang. In chemischer Beziehung ist die BOHRsche Theorie ungenügend, sobald sie auf Atome mit mehr als einem Elektron angewandt wird. Es ist daher eine Umbildung der Theorie in der Hinsicht zu fordern, daß die Elektronen nicht um den Kern, sondern um bestimmte in bezug auf den Kern im Raum symmetrisch gelegene Punkte sich herumbewegen. Wie sich Vf. im einzelnen diese Anordnung vorstellt, wird an Beispielen erläutert. In den Fällen, wo Atome kein Elektron mit anderen Atomen gemeinsam haben, ist anzunehmen, daß jedes Elektron in der äußeren Schale seine eigene Bahn beschreibt. Wenn ein Paar von Elektronen zwei Atomen gemeinsam ist, betätigt sich dieses Paar als Einheit. Wenn ein Atom mit seinen Nachbarn vier Paare von Elektronen gemein hat, so ist die tetraedrische Symmetrie wahrscheinlicher als die kubische. Die chemische Bindung wird nach BOHR als ein auf gemeinsamer Bahn, die senkrecht zur Achse der Mittelpunkte der beiden Atome verläuft, sich bewegendes Elektronenpaar dargestellt. (Nature 105. 261.) GLOCKNER.*

S. H. C. Briggs, *Die Elemente als Verbindungen erster Ordnung betrachtet*. Vf. betrachtet die Elemente als Verbb. der Atomkerne mit den Elektronen und zeigt, daß alsdann ihre gegenseitigen Einww. den zwischen binären Verbb. stattfindenden Rkk. vollkommen analog sind. Zwischen den Kräften, welche die Atome in ihren Verbb. und denjenigen, welche die Atomkerne und die Elektronen in den Atomen zusammenhalten, besteht somit kein wesentlicher Unterschied. Nimmt man die von E. RUTHERFORD (Philos. Magazine 27. 488; C. 1914. I. 1622), G. N. LEWIS (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 762; C. 1916. II. 535) und LANGMUIR (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 274; C. 1920. III. 1) über die Struktur der Atome aufgestellten Theorien als richtig an, sind die nachstehenden Folgerungen unabweisbar: 1. Es gibt nur zwei Elemente, E RUTHERFORDs Proton und das Elektron. 2. Die Atomkerne sind aus Proton und Elektron zusammengesetzte Radikale. Einige von ihnen verbinden sich mit Elektron zu stark polaren Stoffen, wie den Alkalimetallen, ebenso wie sich das Radikal NH_3 mit Cl zu dem starken Elektrolyt NH_4Cl verbindet. Andere, wie z. B. Ne, geben bei der Verb. mit Elektron nicht polare Stoffe, ebenso wie sich das Radikal C_6H_5 mit Cl zu dem Nichtelektrolyt $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ verbindet. WERNER bezeichnet einfache binäre Verbb. wie KCl oder PtCl_4 als Verbb. der 1. Ordnung und Stoffe, die durch Vereinigung derartiger

Verbb. entstehen, wie K_2PtCl_6 , als Verbb. höherer Ordnung. Da die als Elemente bekannten Stoffe die einfachsten Verbb. von Proton und Elektron sind, die selbständig und unabhängig voneinander zu bestehen vermögen, so sind die chemischen Elemente die wahren Verbb. 1. Ordnung, und die von WERNER mit diesem Namen bezeichneten Stoffe sind als Verbb. 2. Ordnung, Stoffe endlich wie K_2PtCl_6 als Verbb. 3. Ordnung, zu bezeichnen. 3. Die Koordination spielt in allen chemischen Vorgängen eine Rolle. (Philos. Magazine [6] 42. 448–56. September.) BÖTTGER.

A. Marcelin, *Oberflächenspannung monomolekularer Schichten*. (Vgl. Ann. de Physique [9] 1. 19; C. 1914. I. 1047.) Bringt man auf W., welches von einer Schicht Ölsäure von bestimmter, annähernd doppelt so großer Dicke bedeckt ist, als sie der Maximalausdehnung entspricht, eine weitere Menge Ölsäure, so bereitet sich, wie Vf. nachgewiesen hat, diese nicht aus, sondern bildet kleine oder größere Kugeln, also eine dreidimensionale Phase. Die Schicht kann dann als gesättigt angesehen werden. Verkleinert man mehr und mehr die von einer gegebenen Menge Ölsäure eingenommene Oberfläche, so nimmt die Spannung ab, wird aber plötzlich konstant, genau wie der Druck eines Dampfes in dem Augenblick, in dem der Sättigungsdruck eintritt, und man könnte den konstanten Unterschied zwischen der Oberflächenspannung des reinen und des mit einer gesättigten Schicht bedeckten W. den Sättigungsdruck der Schicht nennen. Es wird eine Vorrichtung beschrieben, mittels deren es möglich ist, für verschiedene Werte S der Oberfläche die Spannung T der Schicht zu messen und die Kurve $T = f(S)$ zu zeichnen. Bei der Ölsäure markieren sich deutlich die beiden Punkte A und B , von denen der eine der maximalen Ausdehnung, der andere der Sättigung entspricht. Von diesem Punkte B an verläuft die Kurve als horizontale Gerade, der Sättigungsdruck beträgt $\pi = 31$ Dyn/cm. Der Quotient S_A/S_B ($S_A =$ Oberfläche des Ausdehnungsmaximums, $S_B =$ Sättigungsobersfläche) ist 2,15. — Beim (festen) *Isobutylcamphol* ist $\pi = 20$, $S_A/S_B = 2,7$. Beim *Gummigutt* (in Bzn. gel.) wird eine zweite Unstetigkeit in dem Kurvenverlauf sichtbar: von einem bestimmten Wert S_0 der Oberfläche an wächst der Druck, so daß ein neuer Knickpunkt C auftritt. Der Sättigungsdruck ist $\pi = 28$. Ferner ist $S_A/S_B = 1,7$; $S_B/S_0 = 2,2$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 38–41. 4/7.*) BÖTTGER.

Maurice Prud'homme, *Die Regel der drei Temperaturen*. (Vgl. Journ. de Chim. physique 18. 94. 270; C. 1921. III. 906.) Wird in der Gleichung:

$$T_f(T_c - T_f) = r \cdot T_1(T_c - T_1)$$

für die bei den einzelnen Gruppen der Elemente und bei den Reihen analog zusammengesetzter Verbb. nahezu konstante Größe r der Wert 1 gesetzt, so ist: $T_c = T_1 + T_f$. Vf. untersucht für eine Reihe von Elementen und von Verbb. die Größe: $r' = T_c/(T_1 + T_f)$ und findet sie unter denselben Bedingungen, unter denen r annähernd konstant ist, ebenfalls nahezu gleich groß und von r nur wenig verschieden. Die Übereinstimmung kann sich bisweilen, wie z. B. bei $CH_3 \cdot CN$, bis auf zwei Stellen erstrecken. Sonach gilt die Gleichung:

$$T_f(T_c - T_f)/T_1(T_c - T_1) = (T_1 + T_f)/T_c,$$

die in bezug auf T_1 vom 3. Grade ist. Ihre Wurzeln sind $T_c - T_f$, $\sqrt{T_c T_f}$ und $-\sqrt{T_c T_f}$. Der beobachtete Wert von T_1 , welcher von $T_c - T_f$ verschieden ist, kann keine Wurzel der Gleichung sein, u. der Gleichung wird durch diesen Wert nur annähernd Genüge geleistet. Die Annäherung hängt von der Differenz $T_1 - (T_c - T_f)$ ab. Wenn $T_c = T_1 + T_f$ ist, trifft die Gleichheit genau zu. Für eine Anzahl von Stoffen werden die Werte von $T_c/T_1 + T_f$ für den Druck 76, 38 und 14 cm zusammengestellt. (Journ. de Chim. physique 18. 359–61. 31/12. [Oktober] 1920. Paris.) BÖTTGER.

Richard Lorenz, *Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen*. Nr. 26. Wie

findet man den Grenzwert des molaren Leitvermögens starker Elektrolyte? (25. Mitt. vgl. LORENZ u. SCHEUERMAN, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 140; C. 1921. III. 753.) Das angegebene Verf. beruht auf der Anwendung der von HERTZ entwickelten Theorie des Ionenleitvermögens auf das Leitvermögen der Salze. Die graphische Methode erlaubt, den Grenzwert mit genügender Genauigkeit zu finden. Sie beruht auf gewissen Eigentümlichkeiten der sog. universellen Kurve des Leitvermögens, auf die sich alle gemessenen Werte des molaren Leitvermögens durch eine einfache Transformation bringen lassen. Dadurch ist auch der Grenzwert für den einzelnen Fall bestimmt. Wegen Einzelheiten des Verf. muß auf das Original verwiesen werden, von dem Sonderdrucke mit beiliegendem, zur Anwendung des Verf. nötigem Kurvenpapier bei LEOPOLD VOSS, Leipzig, Dörrienstr. 16, erhältlich sind (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 209—22. 5/9. [24/1.] Frankfurt a. M., Inst. f. phys. Chem. d. Univ. u. d. phys. Vereins.) ZAPPNER.

J. R. Ashworth, *Ein möglicher Grund für den Diamagnetismus des Bohrschen paramagnetischen Wasserstoffatoms*. Wie der Vf. in einer früheren Mitteilung (Mem. Manchester Lit. and Phil. Soc. 57. 1913. Nr. 4) gezeigt hat, verweilt ein im Magnetfeld rotierender Stabmagnet längere Zeit in der diamagnetischen als in der paramagnetischen Lage. Es hängt dies damit zusammen, daß in der paramagnetischen Rubelage die potentielle Energie kleiner, folglich die kinetische größer ist als in der entgegengesetzten Lage. Nach Vf. gilt dies auch, wenn der Magnet nicht voll umläuft, sondern mit einem Ausschlagswinkel von mehr als 130° nach jeder Seite pendelt. Vf. beruft sich auch auf HONDA (Physical Review 13. 1919), der zu ähnlichen Schlüssen gekommen sei. Er hält es deshalb für möglich, daß das BOHRsche H_2 -Modell und überhaupt ein von HAUS aus paramagnetisches Molekül infolge seiner Wärmerotation diamagnetisch wirken kann. (Nature 105. 516.*) W. PAULI jr.*

B. W. Wood, *Das Zeitintervall zwischen der Absorption und der Emission des Lichtes bei der Fluorescenz*. Mittels eines besonders konstruierten „synchronischen“ Phosphoroskops, dessen Scheibe in 1 Min. 1800 Umdrehungen ausführte, gelang es dem Vf., das Zeitintervall zwischen der Absorption des Lichtes, welches von einem zwischen Al-Stäben überspringenden elektrischen Funken ausgesandt wurde, in Hg-Dampf, der sich in einer Quarzröhre befand, und der Emission der in dem Dampf erregten Luminescenz zu $\frac{1}{15\,000}$ Sek. zu bestimmen. Wesentlich kürzer, nämlich $< \frac{1}{400\,000}$ Sek., ist das Zeitintervall bei der Luminescenz des Uranglases. Beim $BaPt(CN)_4$ ist die Dauer der Phosphorescenz nur etwa $\frac{1}{400\,000}$ Sek., beim Anthracen $\frac{1}{180\,000}$ Sek. Bei der BALMAINschen Leuchtfarbe beträgt die Dauer der blaugrünen Phosphorescenz $\frac{1}{40\,000}$ Sek., die langdauernde violette war zu schwach, um sichtbar zu werden. Noch viel kürzer ist diejenige der Lsgg., z. B. von Fluorescein, deren Dauer weniger als $\frac{1}{2\,300\,000}$ Sek. beträgt. Vf. macht darauf aufmerksam, daß mit Ausnahme einiger Uranylsalze alle Stoffe, deren wss. Lsgg. fluorescieren, organische Verbb. sind, und daß ihre Luminescenz unter Zerstörung ihrer chemischen Natur erfolgte. Die an diesen Stoffen beobachtete Luminescenz scheint eher von einer molekularen Explosion als von der Rückkehr eines Elektrons in seine ursprüngliche Lage herzuführen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 99. 362—71. 2/3. [3/6.] Baltimore. JOHN HOPKINS Univ.) BÖTTGER.

E. P. Lewis und A. C. Hardy, *Das Reflexionsvermögen von Metallen und einiger Dielektrika im Ultraviolett*. Die Veranlassung zu diesen Bestat. des Reflexionsvermögens verschiedener Substanzen im Ultraviolett (etwa zwischen 1800 und 1850 Å.-E.) gab die Beobachtung gelegentlich der Prüfung der lichtelektrischen Eigenschaften des Methylvioletts, daß eine 2 cm dicke Quarzplatte 90% der wirksamen Strahlung absorbiert. Da nach den Beobachtungen von V. SCHUMANN eine etwa ebenso dicke Quarzplatte die Wellenlängen unter $\lambda = 1860$ Å.-E. praktisch

fast ganz absorbiert, schlossen die Vff. auf eine besonders starke lichtelektrische Empfindlichkeit des Methylviolets in diesem Spektralbereich. Als Lichtquelle wird eine Quarz-Quecksilberbogenlampe benutzt. An Stelle der Methylviolett-elektrode werden in der photoelektrischen Zelle bei einigen Beobachtungen Zink- und Eisenelektroden benutzt, für die eine größere Wellenlänge als bei Methylviolett als wirksamste Strahlung in Betracht kommt.

Benutzte Elektrode	Methylviolett		Eisen	Zink
	13°	45°	45°	45°
Reflexionsvermögen in Prozenten beim Einfallswinkel				
Silicium	25	31	35	44
Platin	20	21	—	—
Spiegelmetall	9	10	11	18
Gewöhnliches Glas	13	13,5	11	10
Flintglas (Dense glass)	10	—	—	—
Kalkspat	13	14	11	—
Quarz	9	10	9	—
Flußspat	7,5	8	8	—
Steinsalz	8	9	9	—

Nach den Angaben der Vff. haben sie durch Anwendung der Methylviolett-elektrode eine etwas kürzere Wellenlänge als E. O. HULBERT (Astrophys. Journ. 42. 205—30. 1915; Fortschr. d. Physik 71. [2]. 338—39. 1915.) erreicht, der eine große Anzahl von Stoffen bei verschiedenen Wellenlängen auf ihr Reflexionsvermögen im Ultraviolett untersucht und besonders auf das große Reflexionsvermögen des Si (in dem HULBERTschen Spektralbereich 55—76%) hingewiesen hat. Vff. erklären den Unterschied zwischen dem von HULBERT gemessenen Reflexionsvermögen des Siliciums und den in der vorstehenden Zusammenstellung wiedergegebenen kleineren Zahlen durch den starken Abfall des Reflexionsvermögens des Si mit abnehmender Wellenlänge. Da gewöhnliches Glas in diesem äußersten Ultraviolett sowohl bei 13° als auch bei 45° Einfallswinkel ein stärkeres Reflexionsvermögen als Spiegelmetall zeigt (in der obigen Zusammenstellung für die im Fall der Methylviolett-elektrode wirksame Strahlung sind die beiden Zahlen 13 und 9), wird, falls sich die Schwierigkeiten bei der Herst. der Gitterteilung überwinden lassen sollten, für Unters. in diesem Spektralbereich die Verwendung von Reflexionsgittern aus Glas statt aus Spiegelmetall empfohlen. (Physical Review [2] 14. 271—74.) ERFLE.*

A. de Gregorio Rocasolano, *Änderungen der katalytischen Kraft der Elektroplatinosole.* (Vgl. Ann. soc. española Fis. Quim. 19. [2] 114; C. 1921. III. 205.) Mit demselben Pt-Elektrosol (mit 0,0016% Pt) wurde im Verlauf von 24 Stdn. nach Ablauf von je einer Stde. die Zers. des H₂O, ausgeführt, u. zwar wurde entweder das reine Sol angewandt, oder es war durch Zusatz einer wss. Lsg. von 3% ig. Gelatine stabilisiert. In beiden Fällen war die Menge des jeweilig zers. H₂O, verschieden groß. Die Unterschiede sind bei dem nicht stabilisierten Kolloid größer als bei dem stabilisierten und können schon nach kürzeren Zeiträumen (5 Min.) nachgewiesen werden. Vf. meint, daß diese Verschiedenheiten nicht von dem Altern der Sole, sondern von den unaufhörlichen Änderungen ihrer Zus. infolge der Lagenänderung der dispersen Teile herrühren. Auch die elektrische Ladung der Kolloidteilchen erfährt eine Änderung. In einer Versuchsreihe waren bei dem nicht stabilisierten Kolloid die maximalen Änderungen durch die Zahlen 0,5068·10⁻⁵ u. 0,8730·10⁻⁵, bei dem stabilisierten durch die Zahlen 0,9233·10⁻⁵ u. 1,3696·10⁻⁵ bestimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173 41—43. 4/7 *) BÖTTGER.

C. Kelber, *Die katalytische Hydrogenisation organischer Verbindungen mit unedlen Metallen bei Zimmertemperatur. Die Aktivität der bei verschiedenen Tempera-*

turen hergestellten Nickelkatalysatoren. Der Einfluß des Sauerstoffs auf den Nickelkatalysator. (IV. Mitt.). Die Angabe von R WILLSTÄTTER und WALDSCHMIDT-LEITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 113; C. 1921. I. 758), daß bei 350—360° 3 Stdn. mit H behandelter Ni-Katalysator inaktiv ist und Übertragungsfähigkeit erst bei der Einw. sauerstoffhaltigen Gasen erlangt, während bei 200—220°, bezw. 300° hergestellter noch aktiv ist, stand im Widerspruch mit früheren Verss. des Vfa. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 305; C. 1917. I. 689). Er stellte daher erneut solche an. Für die Darst. des Katalysators diente basisches Nickelcarbonat, seine Red. und Prüfung wurde, um Versuchsfehler auszuschalten, in dem gleichen Gefäß, einer Schüttelente, vorgenommen. Die Wirksamkeit des auf 350—360°, 300° u. 210° erhitzten Katalysators wurde an zimtsaurem Na geprüft, die Werte tabellarisch zusammengestellt. Danach besitzt der bei 350—360° hergestellte Katalysator eine gute Aktivität und wird von dem bei 300° gewonnenen nur wenig übertroffen, während der bei tieferer Temp. reduzierte wesentlich schwächer wirkte. Der bei 350—360° reduzierte nahm beim Schütteln mit O bei 18—20° ziemliche Mengen davon auf und erwies sich dann als völlig inaktiv. Wurde der mit O behandelte Katalysator mit H auf 70—80° erhitzt, so nahm er große Mengen davon auf und war dann, bei Zimmertemp. geprüft, wieder aktiv, wobei eine Erhöhung der Aktivität nicht festzustellen war. Die erhaltenen Werte sind in einer Tabelle aufgezichnet. Der Vorgang der Inaktivierung durch O konnte von WILLSTÄTTER und WALDSCHMIDT-LEITZ nicht bemerkt werden, weil sie bei 60° auf Aktivität prüften, einer Temp., bei der der inaktive Katalysator wieder aktiv zu werden beginnt. Weitere Verss. werden in Aussicht gestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1701 bis 1705. 17/9. [27/4.] Heilbronn, Lab. von KRÄMER & FLAMMER.) BENARY.

B. Anorganische Chemie.

Umberto Sborgi und Giulio Nocentini, *Die Zersetzungsgeschwindigkeit von Natriumperborat mit und ohne Katalysatoren.* Die Zers. des Natriumperborats in wss. Lsg. wurde bei 10, 20 und 40° untersucht, doch lassen die Ergebnisse keine einfache Gesetzmäßigkeit erkennen. Bei 40° nähert sich allerdings der Reaktionsverlauf dem einer monomolekularen Rk. In diesem Falle liegen die für K unter Annahme einer monomolekularen Rk. berechneten Werte auf einer Kurve, die ein Maximum besitzt. — Die Zersetzungsprodd. beeinflussen die Rk., und zwar wirken Borsäure und NaOH verzögernd, Natriummetaborat schwach beschleunigend. Die Verzögerung durch Borsäure und NaOH ist auf Massenwrkg. zurückzuführen; die leichte Beschleunigung durch Metaborat ist eher katalytischer Natur. In ihrer Gesamtheit dagegen üben die Zersetzungsprodd. des Perborats einen beschleunigenden Einfluß auf seine Zers. aus. Durch diese Faktoren lassen sich die Abweichungen des Reaktionsbildes von dem der monomolekularen Rk. leicht erklären. Vielleicht üben auch Nebenrkk. in geringem Grade einen Einfluß darauf aus. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist bei 20° ca. doppelt so groß wie bei 10°, und die bei 40° 5- bis 6mal so groß wie bei 20°. — Der katalytische Einfluß verschiedener Substanzen ist sehr veränderlich. Die vom dest. W. aus den Wänden der Reaktionsgefäße gel. Substanzen haben eine schwache katalytische Wrkg. *Gerbsäure* hat gar keinen Einfluß, *Acetanilid* nur einen schwach verzögernden. Pt, Au und Cu in Form von Band, Draht oder gekörnt, beschleunigen stark. Platinschwarz bewirkt sofortige Zers. Te, Ni und Zn zeigen einen matt verzögernden Effekt, der aber bei Vergrößerung der Oberfläche zunimmt. Salze des Fe, Cu, Pb, Hg, Co und Na₂CO₃ erhöhen die Zersetzungsgeschwindigkeit, Salze des Zn, Sn, Ni, in besonders starkem Maß aber die des Cd hemmen sie. MnSO₄ bewirkt fast augenblickliche Zers. Ohne irgendwelchen Einfluß sind die Salze des Al, Mg und Cr. Der katalytische Effekt der Salze ist proportional ihrer Konz. Nur beim NiSO₄ erreicht er ein

Maximum. — Die Anionen der Cd-Salze beeinflussen ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit, und zwar nimmt die Verzögerung zu in der Reihenfolge $\text{CO}_3'' < \text{Cl}' < \text{Br}' < \text{NO}_3'$. (Gazz. chim. ital. 51. I. 289—307. Juni. [April.] Pisa, Univ.)

OHLE.

L. Dunoyer, *Über ein neues Spektrum des Caesiums*. Erregt man das Licht des Dampfes von Rb und Cs durch elektromagnetische Induktion, so erhält man für die beiden Elemente Spektren, die von den bisher bekannten Spektren vollständig verschieden sind. Dasjenige des Cs besteht aus etwa 630 Linien zwischen $\lambda = 2250$ und 6300 \AA -E. Die Spektren werden von feinen Linien gebildet, von denen viele intensiv sind, u. lassen keine Spur von einem kontinuierlichen Hintergrund erkennen. Die Unters. wurde mit einer an ihren beiden Enden mit parallelen Quarzfenstern versehenen Quarzröhre ausgeführt, in der sich das reine Metall befand. Auf ihrer Außenseite waren 12 Spiralen aus dickem Cu Draht angebracht, durch die Wechselstrom von hoher Frequenz geleitet wurde. Die Röhre nebst den Spiralen befand sich im Innern eines elektrischen Ofens aus Glas mit doppelter Wandung. Bei gewöhnlicher Temp. leuchtet die Röhre beim Hindurchsenden des elektrischen Stromes nicht, bei 100° tritt eine intensive blaßblaue Lichterscheinung auf, deren Intensität beim weiteren Erhitzen zunimmt und dann, wenn nicht momentan, so doch sehr schnell ihr Aussehen ändert; bei 250° erscheint die Röhre lachsrot. Beim noch weiteren Erhitzen wird die Lichterscheinung schwächer und verschwindet dann ganz. In der Gegend des Farbenwechsels können, vielleicht infolge von Verschiedenheiten des Druckes innerhalb der Röhre, beide Färbungen nebeneinander bestehen. Das neue Spektrum des Cs tritt nur bei niedrigen Drucken innerhalb der Röhre auf; bei höheren hat es das Bestreben, zu verschwinden, während gleichzeitig die Intensität der Hauptserie zunimmt. Mit den Flammen- und Bogenspektren des Cs, sowie denjenigen, die in evakuierten Röhren erhalten wurden, stimmt das neue Cs-Spektrum nur in einzelnen, zudem zweifelhaften Fällen überein; dagegen ist eine Übereinstimmung bis auf wenige Zehntel \AA -E. seiner intensivsten Linien mit den insgesamt 63 Linien des Funkenspektrums vorhanden. — Das Absorptionsspektrum umfaßt nur die Hauptreihe. — Die beobachteten Wellenlängen des bei niederen Temp. zwischen 2272,0 und 5889,2 liegenden Gebietes sind am Schluß zusammengestellt. Am intensivsten ist die Linie $\lambda = 4604,0$; demnächst folgen $\lambda = 2630,7$; 4006,6; 4265,2; 4277,4; 4526,9 u. dann $\lambda = 2525,5$; 3067,0; 3598,7; 3609,3; 3662,5; 3925,4; 4040,3; 4289,0; 4501,5. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 350—51. 8/8.)

BÖTTGER.

Louis Dunoyer, *Induktionsspektrum des Rubidiums*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 350; vorst. Ref.) Die Versuchsanordnung war die in dem vorstehenden Referat beschriebene. Die blauviolette Lumineszenz ist bei 100° am intensivsten. Sie ändert bei Erhöhung der Temp. sehr rasch ihre Färbung und erscheint bei 200° lila. Das Spektrum umfaßt 332 Linien, deren Wellenlänge zwischen 2294 u. 5525 \AA -E. liegt. Unter ihnen finden sich bis auf 1 \AA -E. genau fast alle Linien des Funkenspektrums wieder. Die Wellenlängen der bei 120° beobachteten Linien werden zusammengestellt. Die intensivsten Linien entsprechen den Wellenlängen $\lambda = 4242,60$, 4273,0, 4294,3, ferner $\lambda = 3797,3$, 3941,1, 4288,2, 4348,3, 4377,9, 4572,3, 4776,3 und $\lambda = 3600,4$, 3802,1, 4105,2. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 472—74. 12/9.*)

BÖTTGER.

Artur J. Dempster, *Kanalstrahlenanalyse des Magnesiums*. Mit dem früher (Physical Review 1918. April) beschriebenen Apparat, der das At.-Gew. der leichteren Elemente durch Kanalstrahlenanalyse auf eine Einheit festzulegen erlaubt, wird Mg untersucht. Ein elektrisch geheiztes Stück Mg wird durch eine Wehneltkathode mit Elektronen bombardiert. Die positiven Strahlen treten durch einen 1 mm breiten Schlitz in einer Platte hinter der Kathode, werden

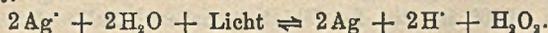
dann von einem variablen starken elektrischen Feld beschleunigt, von einem konstanten starken magnetischen Feld zu einem Halbkreis gebogen, der durch einen zweiten Schlitz geleitet wird, und mit einem Wilsonelektroskop gemessen. Die Masse der Kanalstrahlteilchen ist umgekehrt proportional dem beschleunigenden Potential, bei dem ein Strommaximum gemessen wird. Die Maxima werden zahlenmäßig bestimmten At.-Geww. zugeordnet durch Beziehung auf das durch Stickstoffpartikel erzeugte Maximum. Bei vollständigem Vakuum entsprach die Breite eines Maximums in seiner halben Höhe einer halben Atomgewichtseinheit. Es wurde gefunden, daß Mg ein Gemisch von Isotopen mit den At.-Geww. 24, 25 und 26 ist. Spätere Verss. mit noch konstanteren Entladungsbedingungen zeigten, daß das Mischungsverhältnis in obiger Reihenfolge wie 6:0,9:1 ist. Daraus berechnet sich das mittlere At.-Gew. zu 24,375 in befriedigender Übereinstimmung mit dem empirischen Wert 24,32. (Proc. National Acad. Sc. Washington 7. 45—47. 15/2. 1921. [7/12. 1920.] Chicago, Univ.)

WOHL.

Herrmann Schlundt, *Einige Versuche über die Extraktion von Radium aus Carnotiterzen mittels konzentrierter Schwefelsäure*. Die Carnotiterze, das Hauptmaterial für die Gewinnung des Ra in den Vereinigten Staaten, bestehen aus einem Sandstein mit einem tonigen Bindemittel, welches in wechselnden Mengen mit dem Mineral Carnotit, einem wasserhaltigen K-Ur-Vanadat, welches Ba u. Ca enthält, imprägniert ist. Behufs Abscheidung des Ra kocht man die Erze mit konz. H_2SO_4 , wodurch die Ba- u. Ra-Verbb. in saure Sulfate umgewandelt werden, die in überschüssiger H_2SO_4 gel. bleiben, filtriert von dem ungel. Gebliebenen ab u. wäscht den Rückstand mit konz. H_2SO_4 aus. Alsdann verd. man die sauren Fl. mit W., wobei Ba-Rd-Sulfat ausfällt. (Journ. Physical Chem. 20. 485—94. Juni 1916. Chem. Lab. d. Univ. von Missouri.)

BÖTTGER.

V. Kohlschütter und A. d'Almendra, *Über topochemische Reaktionsbeeinflussung und Formentwicklung*. (Vgl. TAMMANN, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 114. 151; C. 1921. I. 399.) ZnO verschiedener Darst. u. Form wird mit $AgNO_3$ -Lsg. behandelt. In vollkommener Dunkelheit färbt es sich allmählich grau, die lockeren, stark dispersen Arten am schnellsten; zuerst entstanden in den einspringenden Ecken der Aggregate dunkle Punkte. Zusatz von Essigsäure stört nicht. Die Druckfärbung rührt demnach von metallischem Ag, nicht von AgO , her. Im zerstreuten Licht tritt dieselbe Veränderung wie im Dunkeln, nur schneller ein, zuerst Graufärbung bei lockeren, Bräunlichwerden bei kristallinen Präparaten, schließlich bilden sich dunkle metallglänzende Ausscheidungen. Ähnliche graue bis tiefschwarze Verfärbungen treten im hellen Sonnenlicht ein, aber auch hier konnte nur im Gegensatz zu TAMMANN metallisches Ag nachgewiesen werden, dessen metallischer Charakter schon für das unbewaffnete Auge außer Zweifel ist. Dieselben Erscheinungen können auch durch Zugabe reduzierender Substanzen im Dunkeln rasch erzielt werden, die Wrkg. des Lichts ist also mit der einen reduzierenden Substanz identisch. Wird die chemische Seite der Rk. betrachtet, so ergibt sich, daß das Oxyd als basischer Stoff in den Reduktionsvorgang eingreift und dadurch Ag-Abscheidung an der Grenzfläche Kristall-Lsg. bewirkt. Das Schema der Rk. ist $Ag^+ + H \rightleftharpoons Ag + H^+$, wobei Formaldehyd Hydrazin, Hydroperoxyd als H-liefernde Substanzen in das Schema eingeführt werden. Gleichartig wirkt das Licht:



Die Oxydmoleküle, bezw. die aus den O-Atomen des Oxydgitters gebildeten OH-Ionen sind das die Rk. befördernde Agens. Weiterer Einblick in den Reaktionsmechanismus, wenn man nicht bei der chemischen Seite stehen bleibt, ist sehr kompliziert. Es handelt sich nicht um eine n. Lsg., sondern um eine spurenweise Kolloidisierung, bezw. Quellung von ZnO, dadurch lassen sich alle besprochenen Er-

scheinungen erklären. Das topochemische Moment bei diesen Vorgängen ergibt sich auch daraus. Die B. der Nadeln läßt sich verschieden erklären, Vf. hält einen elektrolytischen Bildungsprozeß für am wahrscheinlichsten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1961—74. 17/9. [7/6.] Bern, Anorg. Lab. d. Univ.) ZAPPNER.

M. La Rosa, *Thermoelektrische Kraft und Widerstand des Wismuts im magnetischen Felde*. Vf. untersucht die Frage nach der Einw. von Magnetfeldern auf die elektrischen Eigenschaften anderer als ferromagnetischer Körper. Aus elektronentheoretischen Erwägungen heraus wählt er zunächst die Unters. des Peltiereffektes; er benutzt die Kombination Wismut—Kupfer. Die Erwärmung der Lötstelle geschieht durch JOULEsche Wärme, indem ein bestimmter Strom stets die gleiche Zeitlang durch das Metallpaar geschickt wird; dann wird durch einen schnell wirkenden Schalter der Strom abgeschaltet und dafür ein Galvanometer an die Lötstelle angeschlossen. Die Messungen wurden mit u. ohne Magnetfeld angestellt. Die Thermokraft steigt mit zunehmender Feldstärke an. Außerdem wurde an demselben Wismutstück noch das Anwachsen des Widerstandes im Magnetfeld gemessen. Die Werte finden sich in der Tabelle. Man erkennt, daß der Anstieg der Thermokraft mit zunehmender Feldstärke geringer wird, während die Widerstandszunahme gleichmäßig bleibt.

H	$\frac{P - P_0}{P_0}$	$\frac{R - R_0}{R_0}$	H	$\frac{P - P_0}{P_0}$	$\frac{R - R_0}{R_0}$
0	—	—	5900	0,127	0,172
1600	0,03	—	7600	0,149	0,253
3150	0,067	0,061	10100	0,157	0,387
4500	0,102	0,114			

Hier bedeutet H das Magnetfeld, P_0 die Thermokraft und R_0 den Widerstand ohne Magnetfeld und P und R dieselben Werte bei dem Magnetfeld H . (Il Nuovo Cimento [6] 18. 26—38.) BOEDECKER.*

S. Veil, *Allotrope Varietäten von Oxyden*. Die Unters. der Leitfähigkeit einer Anzahl von Oxyden (CeO_2 , Cr_2O_3 , NiO , CuO , SnO_2 , SnO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , ZnO , CdO) in ihrer Abhängigkeit von der Temp. ergibt, daß sie sich wie die Elektrolyte verhalten, d. h., daß ihre Leitfähigkeit mit der Temp. wächst. Die Kurve, welche diese Tatsache zum Ausdruck bringt, hat eine parabelähnliche Gestalt. Einige der Oxyde zeigen dabei noch besondere Eigentümlichkeiten. Beim Fe_3O_4 sinkt die Kurve zwischen 500 und 600° , um dann wieder zu steigen. In diesem Intervall liegt der CURIEsche Punkt, bei dem der Magnetit seine magnetischen Eigenschaften verliert. Bis zur höchsten Versuchstemp. (1300°) tritt keine weitere Anomalie ein, und ebenso ändert die Kurve ihre Richtung nirgends, wenn man von höheren zu tieferen Temp. übergeht. CdO hat schon bei gewöhnlicher Temp. eine gewisse Leitfähigkeit, die bis 200° in n. Weise wächst, dann aber abnimmt, abermals ansteigt und bei 850° ein zweites Maximum erreicht. Bei 1300° ist die Leitfähigkeit nur ein sehr kleiner Bruchteil von derjenigen bei gewöhnlicher Temp. Man kann die Ergebnisse durch die Annahme von drei allotropen Modifikationen des CdO deuten, deren Existenzgebiete beiderseits von und zwischen den Maxima der Leitfähigkeit liegen. — Beim Abkühlen erhält man eine sich in regelmäßiger Weise senkende Kurve, und bei 1000° ist die Leitfähigkeit nahezu Null. Die Umwandlungsgeschwindigkeit der γ - und β - in die α -Form ist sehr gering, so daß die Umwandlung beim schnellen Abkühlen nicht stattfindet. Erst nach einiger Zeit der Ruhe zeigt das Oxyd wieder seine ursprüngliche Leitfähigkeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1405—7. 6/6.*) BÖTTGER.

D. Organische Chemie.

F. Dolezalek † und M. Schulze, *Zur Theorie der binären Gemische. VII. Das Gemisch Äthylätherbromoform.* (Vgl. VI. DOLEZALEK u. SPEIDEL, Ztschr. f. physik. Ch. 94. 72; C. 1920. I. 789.) Beim Vermischen von Ä. und Bromoform findet eine teilweise gegenseitige Anlagerung der Komponenten statt. Es entsteht eine Verb. aus einem Molekül Ä. und einem Molekül CHBr_3 , die mit zunehmender Temp. zerfällt. Es wurde gezeigt, daß Bromoform stark assoziiert ist, und die Assoziation dem Massenwirkungsgesetz gemäß mit abnehmender Konz. des CHBr_3 geringer wird.

Die Dampfspannungen wurden nach einer neuen statischen Methode bestimmt. Die Vf. geben eine Abbildung und genaue Beschreibung des benutzten App. In das Flüssigkeitsgefäß ist ein elektrischer Siederleichter eingeführt, dessen Wirkungsgrad durch Änderung eines vorgeschalteten Widerstandes zu regulieren ist. Der Rührer wird elektromagnetisch betrieben. Zur Best. des Druckes in der Fl. dient ein Ausgleichsmanometer. Vf. entwickeln eine Theorie, nach welcher sich die molekulare Konst. aus den Dampfspannungen berechnen läßt, u. zwar wurden aus 2 gemessenen Dampfdrücken zunächst die Verbindungskonstante K und die Assoziationskonstante k_1 mit Hilfe eines Näherungsverf. ermittelt und daraus die Molekularkonstitution der Gemische berechnet. Reines CHBr_3 enthält bei 25° 65% Bimoleküle. In einer Mischung von 1 Mol. Ä. und 1 Mol. CHBr_3 sind bei dieser Temp. 23% Verb. vorhanden. Aus der errechneten molekularen Zus. der Gemische wurden die Dampfspannungen für alle Konz. ermittelt und mit der gemessenen in Übereinstimmung gefunden. Beim Vermischen von Ä. und CHBr_3 tritt eine sehr starke Volumverminderung auf. Vf. entwickeln die Theorie der Kontraktionen an Hand der errechneten molekularen Zus. und berechnen die Volumänderungen für alle Konz. Aus den Kontraktionen bei 25° wurden die Dichten der Gemische berechnet, hierbei zeigte es sich, daß die Messung der Volumänderungen, also die Differentialmethode, die exakteste ist, zur Best. der Dichten leicht verdampfender Gemische. Um mithin das physikalisch-chemische Verb. eines Gemisches, bei dem sowohl Verbindungsbildung als auch Assoziation auftritt, darzustellen, genügt es für zwei Konz. die Dampfspannungen zu ermitteln. (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 395—429. 25/8. [5/7.] Charlottenburg.) BREHMER.

Georges Lemoine, *Gegenseitige Einwirkung der Oxalsäure und der Jodsäure. II. Teil. Einfluß verschiedener Katalysatoren.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 1094; C. 1921. III. 821.) Der Einfluß, den verschiedene Katalysatoren (Pt-Schwamm und -Schwarz, Holz- und Zuckerkohle) unter wechselnden Bedingungen auf die Rk.: $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{HJO}_3 = 2\text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{J} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ausüben, wurde untersucht. Er stimmt im allgemeinen mit demjenigen überein, den Vf. für ihre Wrkg. auf H_2O festgestellt hat, und besteht in der Erniedrigung der Temp., bei der die Reaktionsgeschwindigkeit einen bestimmten Wert hat, auf eine Temp., bei der die Rk. zwar auch, jedoch sehr langsam stattfinden würde, sowie in einer Erhöhung der Zersetzungsgeschwindigkeit mit der M. des Katalysators, ohne daß indes eine Proportionalität zwischen der M. oder der Oberfläche des Katalysators u. der Zersetzungsgeschwindigkeit besteht. Die Vermutung, daß die Wrkg. der Katalysatoren in Beziehung zu der M. der von ihnen in ihrer Anwendung absorbierten Gase steht, bestätigt sich nicht. Den okkludierten Gasen fällt vielmehr eher eine physikalische als eine chemische Rolle zu, indem sie eine anziehende Wrkg. auf das Gas ausüben, welches aus dem sich zers. Gemisch zu entweichen beginnt. Man kann den Einfluß der verschiedenen Katalysatoren miteinander vergleichen, indem man für jeden von ihnen die Zeitdauer τ der halben Zers. ermittelt. Die Quo-

tienten, die man erhält, wenn man die Werte von τ bei Ggw. des betreffenden Katalysators durch diejenigen bei dessen Abwesenheit dividiert, sind die folgenden:

Temp.	Zuckerkohle	Pt-Schwamm	Holzkohle	Pt-Schwarz
9–11°	0,6	0,7	0,12 (bei 15°)	0,000 025
41–49°	0,9	0,9	0,28	0,000 95.

Die Katalysatoren vermindern somit namentlich bei niedrigen Temp. die Dauer der Zers., unter ihnen weitaus am stärksten das Pt-Mohr. Diese Wrkg. kann nicht nur in dem sehr großen Verteilungsgrad des Pt-Mohrs begündet sein, sondern muß ihre Ursache in der chemischen Natur des Stoffes haben, wie bereits BERTHELOT behauptet hat. Die Wrkg. der anderen Katalysatoren ist dagegen lediglich physikalischer Natur. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 7–13. 4/7.*) BÖTTGER.

Georges Lemoine, *Gegenseitige Einwirkung der Oxalsäure und der Jodsäure. III.: Einwirkung des Sonnenlichtes.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 7; vorst. Ref.) Die Rk.: $C_2H_2O_4 + \frac{1}{2}HJO_3 = 2CO_2 + \frac{1}{2}J + \frac{1}{2}H_2O$ wird bei gegebener Temp. durch das Sonnenlicht beschleunigt. Vf. hat gefunden, daß die durch das Licht bewirkte Reaktionsgeschwindigkeit demselben Gesetz folgt wie diejenige der Dunkelrk. Ist p das Gewicht der bestrahlten aktiven M., und sind

nach t sec y g zersetzt, so ist: $\frac{d(y/p)}{dt} = K\left(1 - \frac{y}{p}\right)^2$, wenn K eine Konstante ist, woraus $1 - k \cdot t = \frac{1}{1 - y/p}$ folgt. Nach $\tau = -\frac{1}{k}$ sec ist mithin die Hälfte

der ursprünglich vorhandenen zersetzt. Ferner findet Vf., daß bei einer bestimmten Temp. die Reaktionsgeschwindigkeit bei Bestrahlung mit der Sonne ebenso groß ist wie bei einer um 7° höheren Temp. im Dunkeln, und daß die Zeitdauer, welche erforderlich ist, um bei einer bestimmten Temp. die Hälfte der wirksamen Substanz zu zersetzen, im Sonnenlicht das 0,4 fache von derjenigen im Dunkeln beträgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 192–95. [25/7.*]) BÖTTGER.

Alan Leighton, *Die Absorption von Säuren durch Cellulose.* Vf. studiert das Verh. von H_2SO_4 , Phosphorsäure und HCl verschiedener Konz. gegen Baumwolle in Form von Verbandswatte. Über die Reinigung derselben ist früher berichtet (Journ. Physical Chem. 19. 32; C. 1921. III. 1000) worden. Die in graphischer Darst. wiedergegebenen Resultate zeigen das Anwachsen der Absorption mit zunehmender Konz. Bei gewöhnlicher Temp. bilden HCl, H_2SO_4 und H_3PO_4 keine Verbb. mit Cellulose. HCl wird am wenigsten absorbiert, H_2SO_4 am meisten. Bei Ggw. einer der drei genannten Säuren wird das Absorptionsvermögen der Baumwolle für W. verkleinert. Eine selektive Absorption, wie BAYLEY (Journ. Chem. Soc. London 33. 304. 1878) und später GORDON (Journ. Physical Chem. 18. 337; C. 1914. II. 105) sie bei Kupfersulfatlgg. bemerkten, findet bei Phosphorsäure überhaupt nicht statt, für H_2SO_4 in geringem Maße für HCl dagegen stärker. Vf. bemerkt selektive Absorption nur bei Anwendung hoher Konz. Aus den Arbeiten GORDONS (l. c.) scheint indessen hervorzugehen, daß diese Erscheinung auch bei verd. Lsgg. auftreten kann. (Journ. Physical Chem. 20. 188–94. Mai 1916. Univ. CORNELL.) BREHMER.

J. Halberkann, *Umlagerung oder (und) Verseifung der Toluol-*p*-sulfosäureverbindungen einiger *p*-substituierter Aniline und ihrer *N*-Alkylderivate.* Die Beobachtung (HALBERKANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1665; C. 1921. III. 533), daß nicht nur Sulfamide sekundärer Basen der Umlagerung zu isomeren Sulfonylverb. fähig sind, sondern auch das Sulfamid einer primären, gab Veranlassung zu prüfen, ob dieser Fall eine Ausnahme bildet. Dies trifft zu. Sulfamide primärer Basen erleiden sonst nur eine Verseifung, Umlagerung erfolgt höchstens in ganz untergeordnetem Maße. Andererseits sind Sulfamide sekundärer Basen nicht allgemein einer Umlagerung fähig. Dazu fähig sind die am N alkylierten Sulfamide des

Anilins, p-Toluidins, p-Anisidins und in geringem Maße des p-Chloranilins, nicht aber die entsprechenden Verbb. der p-Sulfanilsäure, des p-Nitroanilins und des p-Phenylendiamins, die nur eine Verseifung erfahren. Da auch die ersteren Verbb. durch H_2SO_4 völlig verseifbar sind, bietet die Methode den einfachsten Weg zur Darst. monoalkylierter aromatischer Amine. Demnach läßt sich aus dem Methyl-4-benzolsulfosäure-1-[methyl (nitro 4'-phenyl)amid]-(4'), $NO_2C_6H_4N(CH_3) \cdot SO_2(1)C_6H_4 \cdot CH_3(4)$ kein Sulfon gewinnen, während das isomere Nitro-3-benzolsulfosäure-1-(methyl-p tolylamid), $(4)CH_3C_6H_4N(CH_3)SO_2(1)C_6H_4NO_2(3)$ umlagerungsfähig ist (WITT und TRUTTWIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2787; C. 1914. II. 1305). — *Methyl-4-benzolsulfosäure-1-methyl-4-anilid*, beim Kochen von p-Toluidin, Na-Acetat und Toluol-p-sulfonsäurechlorid in 70% A. F. 116–117° (statt 118–119° nach O. N. WITT und D. UERMENYI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 301; C. 1913. I. 912), gibt beim Erhitzen mit H_2SO_4 (D. 1,84) 1 Stde. auf 130° p-Toluidin-o-sulfosäure, bei der Einw. von konz. H_2SO_4 erfolgt bei 20 und 35° teilweise, bei 60° völlige Verseifung und Sulfonierung. Bei schneller Abkühlung war etwas o-Aminodi-p,p'-tolylsulfon isolierbar. Beim Erhitzen mit H_2SO_4 (D. 1,74) 1 Std. wurden neben Spuren Sulfon 88% p-Toluidin, mit H_2SO_4 letzteres quantitativ erhalten. — *Methyl-4-benzolsulfosäure-1-(methyl-p-tolylamid)* $(4')CH_3C_6H_4N(CH_3)SO_2(1)C_6H_4CH_3(4)$, aus der vorstehenden Verb. in NaOH mit Diäthylsulfat, $C_{15}H_{17}O_2NS$, Vierkantige, Säulen, F. 60°; ll. in Ä., PAc, h. A., mäßig in k., sonst ll., wl. in sd. W., unl. in verd. Säuren und Alkalien; wird beim Erhitzen mit 3-facher Menge H_2SO_4 (D. 1,67) 1 Std. auf 120° unter B. von wenig Sulfon hauptsächlich zu N-Methyl-p-toluidin gespalten, von H_2SO_4 (D. 1,67) vollständig verseift, mit 3-facher Menge H_2SO_4 auf 100° erfolgt fast völlig Umlagerung zu p-Tolyl-(methylamino)-2-methyl-5-phenylsulfon-(Methyl)-[methyl-4-(methyl-4' benzol 1'-sulfonyl)-2-phenyl]-amin, $(1)CH_3NH \cdot C_6H_4(4)CH_3 \cdot SO_2C_6H_4CH_3(2,4')C_{15}H_{17}O_2NS$, aus A. blau fluoreszierende, rhomboedrische oder sechseckige prismatische Tafeln, F. 138°. Kaum l. in PAc, mäßig Ä., sonst meist all., unl. in W. verd. Säuren und Alkalien. — p-Tolyl-[methylacetylamino]-2-methyl-5-phenyl-sulfon, $(1)CH_3(CH_2CO)N \cdot C_6H_4(4)CH_3SO_2C_6H_4CH_3(2,4')C_{17}H_{19}O_2NS$, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und einer Spur H_2SO_4 . Aus A. prismatische Nadelchen, F. 149–150°, ll. in den meisten Mitteln außer PAc. — *Methyl-4-benzolsulfosäure-1-(äthyl-p-tolylamid)*, $(4')CH_3C_6H_4N(C_2H_5)SO_2(1)C_6H_4CH_3(4')$ - $C_{16}H_{19}O_2NS$, mit Diäthylsulfat analog. Aus A. derbe Prismen, F. 51–52° (nach WITT und UERMENYI, l. c., F. 71–72°) Verh. wie das des Methylhomologen. FF. von Sulfo- und Acetylderiv. stimmen überein. — *Methyl-4-benzolsulfosäure-1-(nitro-4'-anilid)* $(4')NO_2C_6H_4NH \cdot SO_2(1)C_6H_4 \cdot CH_3(4)$, beim Kochen molekularer Mengen p-Nitroanilin und Toluol-p-sulfosäurechlorid in Pyridin 1 Std. Aus A. F. 191°, wird mit H_2SO_4 nicht umgelagert, sondern nur verseift, ebenso sein N-Methylderiv., Darst. mit Dimethylsulfat. Aus A. rhomboedrische Prismen, F. 176° (Aktien Gesellschaft f. Anilin Fabrikation D. R. P. 224499; C. 1910. II. 611) F. 175–176°; MORGAN und MICKLETHWAIT (Journ. Chem. Soc. London 101. 143; C. 1912. I. 903, F. 182°). — *Methyl-4-benzolsulfosäure-1-(amino-4'-anilid)*, $(4')NH_2C_6H_4NH \cdot SO_2(1)C_6H_4CH_3(4)$, (vgl. MORGAN u. MICKLETHWAIT, Journ. Chem. Soc. London 37. 1302; C. 1905. II. 1334). Durch Red. der Nitroverb. mit $FeSO_4$ in h. Sodalsg. rasch und quantitativ. Mittels Tierkohle farblose, vierkantige Nadelchen. F. 185°, ll. in Aceton, Eg., verd. Säuren und Ätzalkalien, mäßig l. in A., Essigester, wl. Ä., Bzl., Chlf., CS_2 u. k. W., unl. PAc., reichlich in h. W.; in A. mit $FeCl_3$ braunrote Färbung; diazotierbar, kuppelt dann z. B. mit Phenolen in alkal. Lsg. Keine Umlagerung mit H_2SO_4 , sondern nur Hydrolyse zu p-Phenylendiamin, dessen neutrales Sulfat in W. wl. ist (nicht ll. nach NIETZKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 1098). — Ebenso wird das N-Methylderiv. (MORGAN u. MICKLETHWAIT Journ. Chem. Soc. London 101. 143; C. 1912. I. 903) nur verseift zu N-Methyl-p-phenylendiamin. — *Methyl-4-benzolsulfosäure-1-anilid-sulfonsäure-4'*, $(4')HO_2S \cdot C_6H_4$.

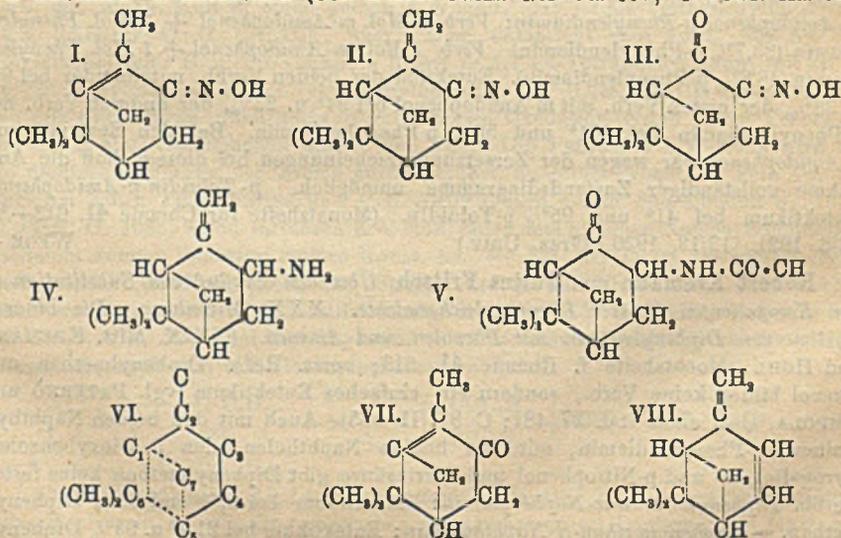
$\text{NH} \cdot (\text{l})\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3(4')$, *Pyridinsalz*, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{NS}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, aus 10 g W.-freier p-Sulfanilsäure, 20 g Pyridin, 4 ccm W. und 12 g Toluol-p-sulfosäurechlorid, Lsg. erst eosinartig tief rot, nach 2 Stdn. auf dem Wasserbade braun; h. in 50 ccm A. gegossen; aus A. oder W. vierkantige, prismatische Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser über H_2SO_4 W.-frei F. 177°. Ll. in Alkalien und H_2SO_4 unl. Eg. in W. mäßig, in A. wl., h. sl., sonst swl. oder unl., bläut Kongopapier in W. Wird nicht umgelagert, sondern nur zu p-Sulfanilsäure verseift — *Methyl-4-benzolsulfosäure-1-(methylphenylamid)sulfosaures Na-(4')*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{NS}_2\text{Na}$, aus der Lsg. des Pyridinsalzes in n. NaOH mit Dimethylsulfat. Fl wird mit NaCl gesättigt, Krystallmasse mit NaCl-Lsg. gewaschen und trocken mit absol. A. ausgekocht. Nadelchen, mit 70% A. gewaschen, enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das über H_2SO_4 entweicht. Gibt oberhalb 100° W. ab, färbt sich gegen 275° dunkler, zers. sich gegen 295°, ohne bis 310° zu schm. Ll. in H_2SO_4 und Eg, mäßig in W., wl. in A., h. ll., sonst wl. oder unl., wird nicht umgelagert, h. H_2SO_4 verseift zu (*Methylamino*)-4-benzolsulfosäure-1, $(4)\text{CH}_2\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}(1)$, getrennt von gleichzeitig gebildeter Toluol-p-sulfosäure beim Kochen der Na-Salze mit absol. A., h. Filtrieren und 2 Stdn Kochen mit H_2SO_4 . Aus dem eingengten Filtrat glänzend, rhomboedrische, teils sechseckige Täfelchen, F. 244—245° und schaumiger Zers.; sl. in konz. H_2SO_4 und W. swl. in A., unl. in den sonstigen üblichen Mitteln Die Säure ist W.-frei und zieht an der Luft keines an. FeCl_3 färbt die wss. Lsg. unansehnlich, violettbräunlich. Die Säure ist verschieden von der von SMYTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 1241) bei der Einw. von H_2SO_4 auf N-Acetyl-N-methylanilin bei 140—150° und von CLAAS (LIEBIGS Ann 380. 312; C. 1911. I 1819) durch Methylierung von o-Sulfanilsäure erhaltenen W.-freien Säure, F. 182°. Ebenso wie diese Säuren, ist die von LIMPRICHT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 1350) durch Erhitzen von äthylschwefelsaurem N-Methylanilin auf 210° hergestellte, mit 1 Mol. W., aller Wahrscheinlichkeit nach die o-Säure. (Letztere in RICHTERS Lexikon als 1,4-Verb. aufgeführt) Dagegen ist die im RICHTER als 1,3-Verb. bezeichnete, aus Methylanilin bei der Einw. von anhydridhaltiger H_2SO_4 unterhalb 50° neben der (GNEHM u. SCHEUTZ, Journ. f. prakt. Ch. 63. 412; C. 1901. II 217) hauptsächlich entstehenden m-Säure gewonnene, die p-Säure.

Methyl-4-benzolsulfosäure-1-(chlor-4'-anilid), $(4')\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{SO}_2(1) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(4)$, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NClS}$, aus den Komponenten mit Na-Acetat oder in Pyridinlsg. Nach dem Aufnehmen des Prod. in NaOH u. Ausäthern, aus verd. A., F. 95—96°, glasglänzende Prismen (F. 95° nach CHATTAWAY, Journ. Chem. Soc. London 85. 1181; C. 1904. II. 1115; F. 119° nach Aktien-Gesellschaft f. Anilin-Fabrikation, D. R. P. 164130; C. 1905 II. 1477), wl. in k. Pae., h. reichlich, ll. in sonstigen organischen Mitteln und konz. H_2SO_4 , unl. in W.; nicht umlagerungsfähig. — *Acetylderivat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NClS}$, prismatische Nadeln, F. 154°. — *Toluol-p-sulfosaures Salz des p-Chloranilins*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$, beim Erhitzen der Sulfosäureverb. mit H_2SO_4 , rechteckige Tafeln oder vierkantige Säulen, sintern gegen 207°, F. 225—226°. In h. W. und A ll., k. wl., sonst unl. — *Methyl-4-benzolsulfosäure-1-[methyl-chlor-4'-phenylamid]*, $(4)\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{SO}_2(1)\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(4), \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NSCl}$, aus A. vierkantige Säulen, F. 96—97°; wl. in A. und Pae., in sonstigen organischen Fl. ll., unl. in W. und Ätzalkalien. B auch aus Methyl-4-benzolsulfosäure-1-[methyl-(amino-4'-phenyl)amid] nach Diazotieren in salzsaurer Lsg. und Zutropfen von salzsaurer CuCl_2 -Lsg. neben etwas Phenol; gibt mit H_2SO_4 (D. 1,84) 1 Std. auf 100° erhitzt, 90% N-Methyl-p-chloranilin, Kp.₇₆₈ 242°, neben in Säure unl. Sulfon (6%); bei kurzem Erhitzen mit H_2SO_4 (D. 1,74) auf 145°, dann 1 Stde. auf 130° nur 1% Sulfon. — Das von LA COSTE u. J. BODEWIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 430) erhaltene N-Methylchloranilin ist nicht, wie in RICHTERS Lexikon angegeben, die p, sondern die m-Verb. Deren Base gibt ein Chlorhydrat, aus W. vierseitige Tafeln oder Nadeln, F. 164°, das durch W. zers. wird, das der p-Verb. wird nicht zers. und ist

in W. und verd. HCl sl. — *p*-Tolyl-(methylamino)-2-chlor-5-phenyl-sulfon = (Methyl)[chlor-4-(methyl-4'-benzol-1'-sulfonyl,-2 phenyl]-amin, $(1)CH_3NH \cdot C_6H_5(4)Cl \cdot SO_2C_6H_4CH_3(2,4')$, $C_{14}H_{14}O_2NClS$ (s. o.). Aus A. Prismen mit blauer Fluoreszenz, F. 156° , swl. in PAe, wl. in A., mäßig in Ä., sonst ll., unl. in W., verd. Säuren und Alkalien. — *Acetylderivat*, $C_{16}H_{16}O_3NClS$, aus A. prismatische Säulen, F. 157 bis 158° , werden an der Luft schnell blind, enthalten wahrscheinlich 1 Mol. W.; l. wie vorhin, nur in A. leichter. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1833—49. 17/9. [6,6.] Hamburg, Inst. f. Schiffs u. Tropenkrankheiten.) BENARY.

André Dubosc, *Die Gruppe der Terpene*. Zusammenfassende Erörterung der Bildung, der Rkk., der Konst. und der Zusammenhänge der zu dieser Gruppe gehörigen KW-stoffe und sonstigen Verb., die sich sämtlich von dem *Teren Berthelots*, C_8H_8 , ableiten lassen. (Vgl. Rev. des produits chim. 24. 273; C. 1921. III. 290.) (Rev. des produits chim. 24. 461—64. 15/8.) RÜHLE.

L. Ruzicka und H. Trebler, *Zur Kenntnis des Pinens*. III. *Konstitution des Nitrosopinens und seiner Umwandlungsprodukte*. (Vgl. Helv. chim. Acta 3. 762; C. 1921. III. 37.) Nach der BREDTSCHEEN Regel können Verb. der Campherreihe an keinem der beiden Ringverknüpfungsatome eine Doppelbindung enthalten. Auch die WALLACHSche Formulierung des *Nitrosopinens* (I.) ist in Anbetracht seiner Beständigkeit nicht wahrscheinlich; es liefert zwar bei der Permanganatoxydation keine Pinsäure, jedoch erhielten die Vff. bei der Spaltung des Ozonids ein *Isonitrosopinon* = III., woraus für Nitrosopin die Formel II. mit semi-cyclischer Doppelbindung folgt. Analog ist *Pinylamin* nach IV. zu formulieren, denn das Ozonid des Acetylpinylamins liefert bei der Spaltung das *Acetylderivat des α -Aminopinens* (V.). — Die Isomerie zwischen Pinylamin und dem Amin aus Pinocarvonoxim dürfte durch die sterischen Verhältnisse des Pinanekeletts VI. bedingt sein: die Ebene des Vierringes 1,7,5,6 steht senkrecht zur Hauptebene 1,2,3,4,5, so daß die Aminogruppe auf der gleichen oder der entgegengesetzten Seite der Hauptebene liegen kann wie das dimethylierte C-Atom. Andererseits kann die Isomerie zwischen Nitrosopin und Pinocarvonoxim auf cis- u. trans-Stellung der Hydroxylgruppe zum Methylen beruhen. — Die Möglichkeit der labilen Konfiguration I. liegt bei dem unbeständigen *Carvopinon* (VII.) vor. — Dem *Verbenen* von BLUMANN u. ZEITSCHEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 887; C. 1921. III. 310)



dürfte auf Grund der B. von Norpinsäure bei der Oxydation die Formel VIII. zukommen; Dihydroverbenen wäre dann identisch mit α -Pinen.

Man ozonisiert *Nitrosopinen*, F. 130°, erschöpfend mit CCl_4 , läßt in W. stehen u. kocht 2 Stdn. unter Rückfluß; neben Ameisensäure, Formaldehyd u. amorphen, sauren Prodd. entsteht zähfl. *Isonitrosoopinon* = III.; *Semicarbazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$. Krystalle (aus Essigester), F. 220° unter Zers. — Durch Kochen des neutralen Oxidspaltungsprod. in A. mit salzsaurem Hydroxylamin und NaHCO_3 erhält man anscheinend nicht ganz reines Dioxim, F. 230° (aus CH_3OH). — Durch Ozonisieren von *Acetylpinylamin* in Eg. erhält man neben sauren Prodd. α -*Acetylaminopinon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ = V.; Krystalle (aus Bzl.-Pae.), F. 120—121°. Ozonisiert man in CCl_4 und zers. mit W., so resultiert neben Formaldehyd, Ameisensäure und einem neutralen Anteil ein öliges, saures Spaltungsprod., vielleicht *Pinaldehydsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$; *Semicarbazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ (?), Krystalle (aus CH_3OH), F. 187—188°. (Helv. chim. Acta 4. 566—74. 1/7. [11/5.] Zürich, Techn. Hochschule.) HÖHN.

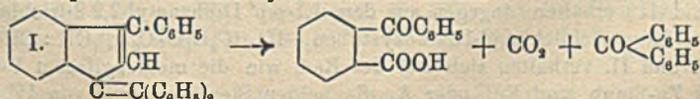
Robert Kremann und Heinz Hohl, *Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXIX. Mitteilung. Die binären Systeme von m-Aminophenol mit Aminen.* (XXVIII. Mitt. KREMANN und ZAWODSKY, Monatshefte f. Chemie 41. 543; C. 1921. III. 306). Vff. untersuchten die Verbindungsfähigkeit von *m*- (bzw. *p*-)*Amidophenol-Aminen* gegenüber durch Aufnahme der entsprechenden Zustandsdiagramme. (Vgl. KREMANN, LUPFER und ZAWODSKY, Monatshefte f. Chemie 41. 499; C. 1921. III. 319). *m*-*Amidophenol-p*-*Toluidin*: *Äquimolekulare Verb.*, die im Schmelzfluß weitgehend dissoziiert. — *m*-*Amidophenol-Anilin*: Eutektikum der beiden Komponenten bei -16° und 85% Anilin. Keine Verb. — *m*-*Amidophenol- α -Naphthylamin*: Eutektikum der Komponenten bei 36° u. 84% α -Naphthylamin. — *m*-*Amidophenol- β -Naphthylamin*: *Äquimolekulare Verb.* (56,7% β -Naphthylamin) F. 91°. Eutektikum mit *m*-Amidophenol bei 90,5° und 51% β -Naphthylamin; mit β -Naphthylamin bei 90° und 71% β -Naphthylamin. Während Phenol mit den 3 isomeren Phenylendiaminen mindestens eine Verb. liefert, gibt das *m*-Amidophenol weder mit *o*-, noch mit *m*-Phenylendiamin Verb., sondern nur einfache Eutektika, dagegen mit *p*-Phenylendiamin Verb. *m*-*Amidophenol-o*-*Phenylendiamin*: Eutektikum bei 63° u. 55% *o*-Phenylendiamin. — *p*-*Amidophenol-m*-*Phenylendiamin*: Eutektikum bei 24° und 63% *m*-Phenylendiamin. — *m*-*Amidophenol-p*-*Phenylendiamin*: *Verb. 2 Mol. m*-*Amidophenol* + *1 Mol. Phenylendiamin* (33,7% *p*-Phenylendiamin). *Verb. 1 Mol. m*-*Amidophenol* + *1 Mol. Phenylendiamin* (48,8% *p*-Phenylendiamin). Eutektika der beiden Verb. miteinander bei 95° u. 38%, der ersten Verb. mit *m*-Amidophenol bei 94° u. 23%, der anderen Verb. mit *p*-Phenylendiamin bei 101° und 56% *p*-Phenylendiamin: Bei den Systemen mit *p*-*Amidophenol* war wegen der Zersetzungserscheinungen bei diesem Stoff die Aufnahme vollständiger Zustandsdiagramme unmöglich. *p*-*Toluidin-p*-*Amidophenol*: Eutektikum bei 41° und 95% *p*-Toluidin. (Monatshefte für Chemie 41. 613—30. 22/6. 1921. [12/12. 1920.] Graz, Univ.) WEGE.

Robert Kremann und Julius Fritsch, *Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXX. Mitteilung. Die binären Systeme von Diphenylmethan mit Phenolen und Aminen.* (XXIX. Mitt. KREMANN und HOHL, Monatshefte f. Chemie 41. 613; vorst. Ref.). Diphenylmethan und Phenol bilden keine Verb., sondern ein einfaches Eutektikum (vgl. PATERNO und AMPOLA, Gaz. chim. ital. 27. 481; C. 97. II. 565). Auch mit den beiden Naphthylaminen, *p*-Phenylendiamin, mit den beiden Naphtholen, den 3 Dioxybenzolen, Pyrogallol, *m*- und *p*-Nitrophenol und Pikrinsäure gibt Diphenylmethan keine festen Verb. *Diphenylmethan- α -Naphthylamin*: Eutektikum bei 9,5° und 63% Diphenylmethan. — *Diphenylmethan- β -Naphthylamin*: Eutektikum bei 21,4° u. 95% Diphenyl-

methan. — *Diphenylmethan-p-Phenylendiamin* bei 23,3° u. 99% Diphenylmethan. — *Diphenylmethan- α -Naphthol*: Eutektikum bei 19,6° und 92,5% Diphenylmethan. — *Diphenylmethan- β -Naphthol*: Eutektikum bei 22,6° und 95% Diphenylmethan. — *Diphenylmethan-Brenzcatechin*: Eutektikum bei 23,1° und 99% Diphenylmethan. — *Diphenylmethan-Hydrochinon*: Eutektikum bei 23,9° und 100% Diphenylmethan. — *Diphenylmethan* gibt mit *Resorcin* und *Pyrogallol* ausgedehnte Mischungslücken im fl. Zustande. — *Diphenylmethan-m-Nitrophenol*: Eutektikum bei 22° und 97 Atom-% Diphenylmethan. — *Diphenylmethan-p-Nitrophenol*: Eutektikum bei ca. 23° und ca. 99,5 Atom-% Diphenylmethan. — *Diphenylmethan-Pikrinsäure*: Eutektikum bei 22,5° und 93% Diphenylmethan. (Monatshefte f. Chemie 41. 631—53, 22/6. 1921. [16/12. 1920]. Graz, Univ.)

WEGE.

K. Brand, Über Untersuchungen in der Tetraarylbutanreihe und über das 1,1,4,4-Tetraarylbutatrien. (4. Mitteilung über die Reduktion organischer Halogenverbindungen.) (3. Mitt. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2942; C. 1913. II. 1578.) Die kathodische Red. von a. 1,1-Diphenyl-2,2,2-trichloräthan, $\text{Ar}_2\text{CH}\cdot\text{CCl}_3$, hatte außer 1,1-Diphenyl-2,2-dichloräthan eine andere Verb. ergeben, die sich jetzt als 1,1,4,4-Tetraaryl-2,2,3,3-tetrachlorbutan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, erwiesen hat. Die Verb. läßt sich auch durch Red. mit DEVARDascher oder ARNDscher Legierung (TH. ARND, Ztschr. f. angew. Ch. 30. 169; C. 1917. II. 324) gewinnen, nebenher entsteht Tetraaryldichlorbuten, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CCl}:\text{CCl}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Die Red. gelingt auch mit Pd-H. Das Dichlorbuten setzt der Abspaltung des Chlors durch H großen Widerstand entgegen, demzufolge führt die Red. der Tetrachlorverb. mit Zn und Eg. oder A., auch Pd in Ggw. von Pyridin und Pd- CaCO_3 nach M. BUSCH u. STÖVE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1063; C. 1916. II. 199) zu diesem. 1,1-Diphenyl-2,2,2-tribromäthan gibt bei der Red. mit DEVARDascher Legierung neben Tetraaryldibrombutan unter anderem 1,1,4,4-Tetraaryl-2,2,3,3-tetrabrombutan. Dieses verliert im Gegensatz zur Cl-Verb. bei der Red. mit Zn oder Pd H sein gesamtes Brom unter B. von 1,1,4,4-Tetraarylbutin-2, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (BRAND, Ztschr. f. Elektrochem. 16. 669; C. 1910. II. 1471). Der zeitliche Verlauf der Halogenabspaltung mittels Pd- H_2 ist durch Kurven wiedergegeben. Tetraaryldichlorbuten wurde in 2 Formen erhalten, von ihm sind theoretisch zwei Strukturisomere möglich. Gegen Oxydationsmittel ziemlich beständig, geht die Verb. mit alkoh. Kali in einen gelben KW-stoff, das 1,1,4,4-Tetraarylbutatrien-1,2,3, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, über. Dem entspricht sein Verb. Mit Na und Amylalkohol oder H u. Pd-Tierkohle liefert er 1,1,4,4-Tetraarylbutan; mit Zn + Eg. in Amylalkohol 1,1,4,4-Tetraarylbutadien-1,3, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Die mit Chromsäure quantitativ durchgeführte Oxydation ergab unter Verbrauch von 60 2 Mol. Benzophenon und 6 Mol. CO_2 . Die Farbe des KW-stoffs wird auf die dichtere Lagerung der Atome zurückgeführt, an seiner Konst. ist kein Zweifel. Dagegen haben TH. PURDIES und P. S. ARUP (Journ. Chem. Soc. London 97. 1537; C. 1910. II. 1036) einen farblosen KW-stoff unter dem gleichen Namen beschrieben. Vielleicht kommt ihm eine andere Konst. zu. — Bei der Darst. des gelben KW-stoffs entsteht ein Nebenprod., das mit Eg. oder A. und Mineralsäure beim Kochen einen orangen, prachttvoll krystallisierenden isomeren KW-stoff gibt; vielleicht von der Struktur I, da er bei der Oxydation mit Chromsäure in sd. Eg. nahezu gleiche Mengen Benzophenon und Benzoylbenzoesäure liefert.



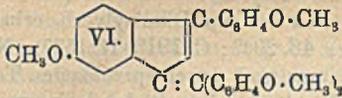
1,1,4,4-Tetraaryl-2,2,3,3-tetrachlorbutan, $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Cl}_4$, aus Diphenyltrichloräthan beim Kochen in A. mit DEVARDascher (oder ARNDscher) Legierung in Ggw. von

etwas CuCl_2 , starker Geruch nach Acetaldehyd. Von dem festen oder öligen Reduktionsprod. wird abgossen und mehrmals mit Bzl. ausgekocht, Bzl. verdampft und Rückstand in Aceton aufgenommen. Nadeln, aus Eg, F. 188—190°, wl. in A., leichter in sd. Eg., Essigester, Aceton, Amylalkohol, reichlich in Pyridin, Chlf., Bzl, Toluol; wird von sd. Pyridin nicht, von Na-Äthylat in A. wenig, in Amylalkohol aber scheinbar tiefgreifend verändert. Die abgessene Fl. enthält neben der Tetrachlorverb. und Ausgangsverb. Tetraphenyldichlorbuten. — *1,1,4,4-Tetraphenyl-2,2,3,3-tetrabrombutan*, $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{Br}_4$, aus 1,1-Diphenyl-2,2,2-tribromäthan analog, Red. erfolgt rasch. Aus Essigester, F. 196—197°, etwas schwerer l. als das Tetrachlorid. In den Mutterlaugen 1,1,4,4-Tetraphenyl-2,3-dibrombuten, $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Br}_2$, F. ungscharf 130—131°, wahrscheinlich Mischung der beiden Stereoisomeren. — *1,1,4,4-Tetraphenyl-2,3-dichlorbuten-2*, $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Cl}_2$, beim Kochen des Tetrachlorids mit Zn-Staub + Eg. 6—8 Stdn., es wird h. filtriert, Eg. größtenteils abdestilliert, mit W. gekocht; Öl erstarrt rasch beim Erkalten. Aus PAe., dann A. fraktioniert umkrystallisiert. Nadeln, F. 106—108° und Nadeln, F. 137—138° (schwerer l.). Beide Fraktionen gaben beim Kochen mit alkoh. Kali Tetraphenylbutatrien. F. der Mischung 106—110° zu trüber Fl., für Rkk. verwendbar. Entsteht auch bei der Red. mit Zn-Staub in sd. A., bei der elektrochemischen Red. — in durchlochter Bleizylinderkathode Tetrachlorverb. in sd. Eg. + etwas konz. HCl, Bleianode in verd. H_2SO_4 , 4 Volt, 2 Ampère, Kathodenstromdichte 1,33 Amp./qdm. — u. bei der Red. in Pyridin mit Pd + CaCO_3 + H. Ist gegen Chlor und KMnO_4 beständig, mit Chromsäure in Eg. entsteht wenig Benzophenon, der größte Teil bleibt unverändert. — *1,1,4,4-Tetraphenylbutatrien-1,2,3*, $\text{C}_{28}\text{H}_{20}$, beim Kochen der vorigen Verb. mit alkoh. Kali 6 Stdn., fällt direkt aus, h. filtriert, mit A. und W. gewaschen, in Eg. mit Tierkohle gekocht. Tiefgelbe Nadeln, F. 240°, wl. in den meisten Mitteln. In Eg. mit konz. H_2SO_4 grünliche Färbung, bald Verfärbung; in Chlf. mit SnCl_4 erst braungelbe, dann braungüne, grüne, schließlich Tintenfarbe. Färbt sich im Sonnenlicht allmählich schmutzig- bis lehmgelb unter B. eines isomeren *KW-stoffs*, ($\text{C}_{28}\text{H}_{20}$)₂, aus Chlf. stark grünlich fluoreszierende Krytalle, F. 280—281°. Das Butatrien gab in sd. Amylalkohol mit Na, Zusatz von Eg. u. W. Tetraphenylbutan (VALEUR, Bull. Soc. Chim. de France 29. 683; C. 1903. II. 966), beim Kochen mit amalgamierter Zn-Wolle und allmählicher Zugabe von Eg. B. von Tetraphenylbutadien; nimmt Brom auf. — Die alkoh. Mutterlauge des Butatriens gibt nach Abdestillieren des A. auf Zusatz von W. eine schmierige Verb., die mit Eg. mehrere Stdn. gekocht wurde. Orange, plattenförmige Krystalle, aus Essigester, F. 207—208°, $\text{C}_{28}\text{H}_{20}$ (vgl. Formel I), etwas leichter l. als das Butatrien; wird in Eg. mit konz. H_2SO_4 tiefblau gefärbt, bald Farbumschlag in Braungelb; in Chlf. mit SnCl_4 gelbstichig-grüne Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1987—2006. 17/9. [20/5.] Gießen, Chem. Lab. d. Univ)

BENARY.

K. Brand und Franz Kercher, *Über Phenoläther der Tetraphenylbutanreihe*. (5. Mitteilung über die Reduktion organischer Halogenverbindungen.) (4. Mitt. voriges Ref.) Die Unterss. wurden auch auf die p,p'-Dimethoxy- und p,p'-Diäthoxyderivv. des 1,1-Diphenyl-2,2,2-trichlor- und -tribromäthans ausgedehnt. Das Verb. der Methoxyverb. war dem der methoxylfreien gleich. Aus 1,1-p,p'-Dianisyl-2,2,2-trichloräthan wurde mit DEVARDA'scher oder ARNDScher Legierung Verb. I. ($\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2$, bezw. aus dem Tribromid das entsprechende Tetrabromid (II.) erhalten, dagegen aus dem 1,1-p,p'-Diphenyl-2,2,2-trichlor (bzw. brom)äthan hauptsächlich p,p'-Diäthoxystilben, III. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$). I. und II. verhalten sich bei der Red. wie die methoxylfreien Verb. I. liefert mit Zn-Staub und Eg. oder A. die beiden Stereoisomeren von IV. ($\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}\cdot\text{CCl}:\text{CCl}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2$), II. verliert sein Br vollständig unter B. von V. ($\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2$). IV. gibt mit alkoh. Kali zwei Phenol-

äther, von denen der eine als Indenderiv. VI. angesprochen wird, der zweite hat die Struktur VII. $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2$. Denn er gibt bei der Oxydation in Eg. mit Chromsäure *p,p'*-Dimethoxybenzophenon, mit Na in sd. Amylalkohol, sowie H_2 in Ggw. von Pd das



1,1,4,4-*p,p',p'',p'''*-Tetraanisylbutan, $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2$ (BRAND und MATSUI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2942; C. 1913. II. 1577). — 1,1,4,4-*p,p',p'',p'''*-Tetraanisyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan, $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Cl}_4$ (I.), Darst. wie die methoxylfreie Verb. aus Eg., dann Essigester Kontaktzwillinge, F. 204°, wl. in A., Ä., leichter in h. Essigester, Aceton, Chlf., Amylalkohol, ll. in sd. Bzl. u. Toluol. Mit konz. H_2SO_4 schwach gelbe bis rosa Färbung. Im abgeegossenen A. Tetraanisyl-dichlorbuten. — 1,1-*p,p'*-Dianisyl-2,2,2-tribromäthan, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}_3$, beim Schütteln von Bromalhydrat und Anisol mit Eg. und konz. H_2SO_4 . Nach dem Eingießen in W. aus A. Nadeln, F. 113°, sll. in Aceton, Essigester, Bzl., Toluol, schwerer in A. und CH_3OH ; färbt sich am Tageslicht violett bis rosa, ebenso mit konz. H_2SO_4 . — 1,1,4,4-*p,p',p'',p'''*-Tetraanisyl-2,2,3,3-tetrabrombutan, $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Br}_4$ (II.), aus sd. Eg. deibe, kleine Nadeln, F. 203° (Zers.), ll. in h. Bzl., sonst schwer; mit konz. H_2SO_4 schwach rosae Färbung. — 1,1,4,4-*p,p',p'',p'''*-Tetraanisyl-2,3-dichlorbuten-2, $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Cl}_2$ (IV.), beim Kochen von I. 5–6 Stdn mit Zinkstaub und Eg. oder Zinkstaub u. A. in W. gegossen; aus A. fraktioniert kristallisiert. Das schwerer l. Isomere bildet aus Eg. glänzende Blättchen, F. 182°, wl. in h. A. und CH_3OH , leichter in h. Amylalkohol und Eg., ll. in Bzl. und Chlf., konz. H_2SO_4 färbt violettrot. Das andere, aus A. Nadeln, F. 129–130°, ll. in h. A., Eg., wl. in k. A., sll. in Bzl., Aceton, Amylalkohol, konz. H_2SO_4 färbt rötlichgelb. — 1,1,4,4-*p,p',p'',p'''*-Tetraanisylbutin-2 (V.), beim Kochen von II. mit Zinkstaub und Eg., grünlichgelbe Nadeln, identisch mit dem bei der kathodischen Red. erhaltenen Prod. (BRAND u. MATSUI, l. c.), gibt mit Pd-Tierkohle mit H_2 in A. 1,1,4,4-*p,p',p'',p'''*-Tetraanisylbutan. — Tetraanisylbutatrien, $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (VII.), beim Kochen von IV. mit Na-Alkoholat 3–4 Stdn.; Aufarbeitung wie bei den methoxylfreien Verbb. Gelbe bis orangefarbene Nadelchen aus Bzl. F. 242°, swl. in h. A., wl. in h. Essigester, Aceton, Eg., l. in h. Chlf. u. k. Bzl., ll. in h., wird von konz. H_2SO_4 intensiv rotviolett gefärbt. — Phenoläther, $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (VI.), beim Kochen der neben VII. entstehenden gelbbraunen, schmierigen Verb. in A. mit Eg., rote Nadeln aus Eg. oder Essigester, F. 173°, wl. in h. A., ll. in h. Eg. oder Essigester, ll. in sd. Bzl., konz. H_2SO_4 färbt tiefrot. — Phenoläther, $(\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_4)_2$, aus VII. im Sonnenlicht, dieses färbt sich bald hellgelb, kanariengelb, ockergelb, schließlich schmutziggelb bis braun. Mit Bzl. Abtrennung farbloser Nadeln, F. 286°. Grünlichgelbe Kristalle mit starker Fluorescenz. F. 290°; konz. H_2SO_4 färbt intensiv rot bis violett. — Tetraphenetyldichlorbuten, $\text{C}_{66}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{Cl}_2$ (?), bei der Red. von *p,p'*-Diphenyltrichloräthan (FRITSCH u. FELDMANN, LIEBIGS Ann. 306. 77; C. 99. II. 97) mit DEVARDA-scher oder ARND-scher Legierung in ganz geringer Menge, Nadeln aus Eg., F. 146°, hauptsächlich entsteht *p,p'*-Diäthoxystilben (III.). — 1,1-*p,p'*-Diphenyl-2,2,2-tribromäthan, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_3$, aus Bromalhydrat, Phenetol in Eg. und Schütteln mit konz. H_2SO_4 , Nadeln aus A., F. 119°, wl. in h. A., leichter in h. Eg., Essigester, Aceton, ll. in Bzl., Toluol; gibt bei der Red. gleichfalls *p,p'*-Diäthoxystilben neben geringer Menge einer Br-Verb. aus Eg. Nadelchen, F. 180°, vielleicht Tetraphenyl-dibrombuten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2007–17. 17/9. [20/5] Gießen, Chem. Lab. d. Univ.)

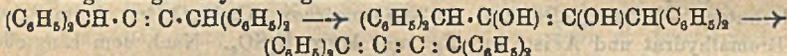
BENARY.

K. Brand, Über 1,1,4,4-Tetraarylbütine-2. (6. Mitteilung über die Reduktion organischer Halogenverbindungen.) Die elektrochemische Red. von 1,1-Diphenyl-2,2,2-trichloräthan hatte früher zu einem KW-stoff geführt (Ztschr. f. Elektrochem.

16. 669; C. 1910. II. 1471), dessen Konst. gemäß I. oder II. noch unentschieden war.



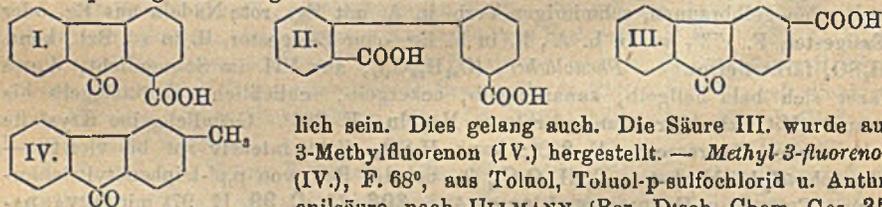
Analoge KW-stoffe waren aus der p,p'-Ditolyl- und der p,p'-Dianisylverb. erhalten worden (BRAND u. MATSUI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2942; C. 1913. II. 1577). Nach Darst. des 1,1,4,4-Tetraphenyl-2,2,3,3-tetrabrombutans und der entsprechenden Tetranisylverb. (vgl. vorst. Ref.) u. deren Red. durch relativ milde Reduktionsmittel zu denselben KW-stoffen, kann an ihrer Struktur als Butine (I.) kein Zweifel sein. Das anomale Verb. der Butine bei der Oxydation wird erklärt auf Grund der Beobachtung, daß Tetraphenylbutin in Pyridin unter Eis-Kochsalzkühlung mit Calciumpermanganat neben Diphenylessigsäure und Benzophenon 1,1,4,4-Tetraphenylbutatrien-1,2,3 (vgl. vorvorst. Ref.) liefert. Als Zwischenprod. bei der B. des KW-stoffs wird das ungesättigte Glykol angenommen:



Die B. von Benzophenon erklärt sich dann über das Butatrien, das seinerseits bei der Oxydation das Keton liefert. — Die frühere Annahme, daß die Red. des Diphenyltrichloräthans zum 1,1,4,4-Tetraphenylbutin-2 ihren Weg über das 1,1,4,4-Tetraphenyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan und das Tetraphenyl-3,3-dichlorbuten 2 nimmt, steht mit den Versa. im Widerspruch. Die Red. des Tetrachlorbutans zum Dichlorbuten gelingt, auch auf elektrochemischem Wege (vgl. vorvorst. Ref.) dagegen erwies sich letzteres bei der Red., auch auf elektrochemischem Wege, als sehr widerstandsfähig. — Bleikathode, Kathodenflüssigkeit: h. Alkohollsg. + konz. H₂SO₄, Anodenflüssigkeit verd. H₂SO₄, 8 Volt, 1,5 Amp., 300 Amp.-Minuten. — Vielleicht vollzieht sich der Übergang zu Tetraphenylbutin so, daß dem Diphenyltrichloräthan sofort alle 3 Cl-Atome entzogen werden, und der Rest sich zum Butin zusammenlagert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2017—21. 17/9. [20/5.] Gießen, Chem. Lab. d. Univ.)

BENARY.

A. Sieglitz und J. Schatzkes, *Über eine Synthese der Isodiphensäure. Studien in der Fluorensreihe.* 4. Mitt. (3. Mitt. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2241; C. 1921. I. 325.) Die von FITTIG durch Kalischmelze von Fluorenon-1-carbonsäure (I.) erhaltene Isodiphensäure (II.), deren Konst. kürzlich von F. MAYER und K. FREITAG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 347; C. 1921. I. 621) sichergestellt wurde, mußte auch durch Spaltung der einzigen noch unbekannteren Fluorenon-3-carbonsäure (III.) erhält-



lich sein. Dies gelang auch. Die Säure III. wurde aus 3-Methylfluorenon (IV.) hergestellt. — *Methyl-3-fluorenon* (IV.), F. 68°, aus Toluol, Toluol-p-sulfochlorid u. Anthranilsäure nach ULLMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4273; C. 1903. I. 332), gab beim Erhitzen mit P u. HJ im Rohr auf 150° Methyl-3-fluorenon (VORLÄNDER und PRITZSCHE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1793; C. 1913. II. 265). — *Fluorenon-3-carbonsäure*, C₁₄H₈O₃ (III.), aus IV. beim Kochen mit 2% Permanganat 16 Stdn., Dest. mit Dampf und Ansäuern der zurückgebliebenen Lsg. Aus Eg. gelbe Krystallwäzchen, F. 285—286°, liefert bei der Kalischmelze *Isodiphensäure* (II.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2070—71. 17/9 [25/6.] München.) BEN.

A. Sieglitz und J. Schatzkes, *Zur Kenntnis des 2,7-Dichlorfluorens.* (Studien in der Fluorensreihe. 5. Mitteilung.) (4. Mitt. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2070; vgl. vorst. Ref.) Daß die Kondensationsfähigkeit des Fluorens durch Substitution erhöht wird, wie sich am 2,7-Dibromfluorens ergeben hatte (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1232; C. 1920. III. 280), wurde an weiterem Material geprüft. Zur Unters.

diente das Dichlorfluoren von HODGKINSON u. MATTHEWS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 1103). Die Stellung der Cl-Atome war unbekannt. Für die 2,7-Stellung sprach das Verh. des Fluorens beim Bromieren, Nitrieren und Sulfurieren. Damit im Widerspruch stand die Angabe HODGKINSONS, daß das durch Oxydation erhaltene Dichlorfluoren einen tieferen F. (158°) zeigte, als das aus 2,7-Dinitrofluoren dargestellt 2,7-Derivv. (188°) (JULIUS SCHMIDT, LIEBIGS Ann. 387. 161; C. 1912. II. 1212). Das HODGKINSONSche Keton erwies sich jedoch als durch Ausgangsmaterial verunreinigt, was bei Anwendung überschüssigen Oxydationsmittels vermieden wird. Beide Chloride sind identisch. Das Verh. in der Leichtigkeit, sich mit Aldehyden und Oxalester zu verbinden, entspricht dem des 2,7-Dibromfluorens, ebenso gleichen sich die durch Red. erhältlichen Benzyliderivv. — 2-Nitrofluoren kondensiert sich gleichfalls leichter als Fluoren; die entstehenden Fulvene besitzen aber geringeres Krystallisationsvermögen als die übrigen. — Darst. der Fulvene in sd. A. in Ggw. von etwas Äthylalleg. Als Nebenprod. entsteht stets 2',2'',7',7''-Tetrachlor-1,4-dibiphenylenbutadien-(1,3), $C_{28}H_{14}Cl_4$, zinnoberrote Nadelchen, aus Toluol nach dem Auskochen mit Eg., schm. noch nicht bei 300°. — Benzal-9-dichlor-2,7-fluoren, $C_{20}H_{12}Cl_2$, aus Eg. gelbe, verfilzte Stäbchen, F. 94°. — o-Methylbenzal-9-dichlor-2,7-fluoren, $C_{21}H_{14}Cl_2$, aus Eg. gelbe Stäbchen, F. 142—143°. — m-Methylbenzal-9-dichlor-2,7-fluoren, $C_{21}H_{14}Cl_2$, aus A., dann Eg. hellgelbe Stäbchen, F. 96 bis 97°. — p-Methylbenzal-9-dichlor-2,7-fluoren, $C_{21}H_{14}Cl_2$, aus Eg. hellcitronengelbe Nadelchen, F. 148°. — p-Isopropylbenzal-9-dichlor-2,7-fluoren, $C_{23}H_{18}Cl_2$, aus A. blaßgelbe Stäbchen, F. 91—95°. — 2,2',7,7'-Tetrachlorisophthalaldis-9,9'-fluoren, $C_{24}H_{16}Cl_4$, aus Bzl. hellgelbe Nadelchen, F. 253—254°. — p-Aldehydbenzal-9-dichlor-2,7-fluoren, $C_{21}H_{12}OCl_2$, aus 1 Mol. Terephthalaldehyd und 1 Mol. Dichlorfluoren, aus Eg. tiefgelbe Nadeln, F. 204—205°, ungel. bleibt 2,2',7,7'-Tetrachloroterephthalaldis-9,9'-fluoren, $C_{24}H_{16}Cl_4$, aus Toluol eigelbe Nadelchen, färben sich beim Erhitzen orangegelb, schm. bei 285° noch nicht, entsteht überwiegend aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Dichlorfluoren. — o-Chlorbenzal-9-dichlor-2,7-fluoren, $C_{20}H_{11}Cl_3$, aus Eg. blaßorangegelbe Nadelchen, F. 159—160°. — m-Chlorbenzal-9-dichlor-2,7-fluoren, $C_{20}H_{11}Cl_3$, aus Eg. gelbe Nadelchen, F. 134—135°. — p-Chlorbenzal-9-dichlor-2,7-fluoren, $C_{20}H_{11}Cl_3$, aus Eg. citronengelbe Nadeln, F. 204—205°. — 2,6-Dichlorbenzal-9-dichlor-2,7-fluoren, $C_{20}H_{10}Cl_4$, aus Bzl. kanariengelbe Blättchen, F. 212—213°. — m-Brombenzal-9-dichlor-2,7-fluoren, $C_{20}H_{11}Cl_2Br$, aus Eg. verfilzte, gelbe Nadelchen, F. 146—147°. — p-Anisal-9-dichlor-2,7-fluoren, $C_{21}H_{14}OCl_2$, aus Eg. tiefgelbe Nadelchen, F. 126—127°. — Piperonal-9-dichlor-2,7-fluoren, $C_{21}H_{12}O_2Cl_2$, orangegelbe Nadelchen, F. 165°. — o-Nitrobenzal-9-dichlor-2,7-fluoren, $C_{20}H_{11}O_2NCl_2$, aus Eg. Gelbe Nadelchen, F. 173—174°. — m-Nitrobenzal-9-dichlor-2,7-fluoren, $C_{20}H_{11}O_2NCl_2$, aus Eg. verfilzte, citronengelbe Nadeln, F. 180—181°. — p-Nitrobenzal-9-dichlor-2,7-fluoren, $C_{20}H_{11}O_2NCl_2$, aus Eg. verfilzte, gelbe Nadelchen, F. 196—197°. — Cinnamal-9-dichlor-2,7-fluoren, $C_{22}H_{14}Cl_2$, tieforange, verfilzte Nadeln, aus Eg. F. 191°. — Furfural-9-dichlor-2,7-fluoren, $C_{18}H_{10}OCl_2$, grünstichig gelbe, verfilzte Nadeln aus Eg., F. 190—191°. — 2,7-Dichlorfluoren-9-(oxalsäure-äthylester), $C_{17}H_{12}O_2Cl_2$, aus Eg. leuchtend gelbe Nadeln, F. 155—156°. — Benzoylderivv., $C_{24}H_{16}O_4Cl_2$, aus Eg. gelbe Nadelchen, F. 156—157°. — Fulvane, durch Red. der Fulvene mit Al-Amalgam in feuchtem Ä. — Benzyl-9-dichlor-2,7-fluoren, $C_9H_8Cl_2$, aus Eg. gefiederte Blättchen, F. 110—111°. — p-Methylbenzyl-9-dichlor-2,7-fluoren, $C_{11}H_{10}Cl_2$, aus Eg. dünne, schimmernde Blättchen, F. 136—137°. — p-Isopropylbenzyl-9-dichlor-2,7-fluoren, $C_{13}H_{14}Cl_2$, aus CH_3OH verfilzte Nadelchen, F. 115°. — o-Chlorbenzyl-9-dichlor-2,7-fluoren, $C_{10}H_{12}Cl_2$, aus Eg. sternförmige Blättchen, F. 116—117°. — 2',6'-Dichlorbenzyl-9-dichlor-2,7-fluoren, $C_{10}H_{12}Cl_4$, haarfeine Nadelchen, F. 129—130°. — p-Anisyl-9-dichlor-2,7-fluoren, $C_{11}H_{12}OCl_2$, aus Eg. glänzende Blättchen, F. 137—138°. — p-Chlorbenzal-9-nitro-2-fluoren, $C_{20}H_{12}O_2NCl$,

aus Eg. mattgelbe Nadelchen, F. 246°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2072—78. 17/9. [25/6.] München.) BENARY.

A. Sieglitz und H. Jassoy, *Studien in der Fluorensreihe*. (6. Mitteilung.) (5. Mitt. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2072; vorst. Ref.) Die Ester der Dibenzofulven- ω -carbonsäure, $(C_6H_4)_2C : CH \cdot COOH$, die aus dem durch Red. des Fluorenoxalesters mit Al-Amalgam zugänglichen Fluorenoxyessigester erhältlich sind (vgl. W. WISLICENUS u. H. WEITEMEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 978; C. 1921. III. 224), lassen sich auch aus Fluorenon mit Zink und Bromessigester gewinnen. Mit Al-Amalgam sind sie zu den Fluorenessigsäureestern reduzierbar. — Fluorenessigester ist über Hydrazid u. Azid in das Urethan: $(C_6H_4)_2CH \cdot CH_2NH \cdot COOC_2H_5$ überführbar. Bei der Dest. mit CaO lieferte es ein rotgelbes, zers. Öl, vermutlich das Amin; dieses verwandelt sich beim Stehen rasch unter NH_3 -Entw. in einen festen, unl. schwach gefärbten Körper, wahrscheinlich ein Polymerisationsprod. des Dibenzofulvens, $(C_6H_4)_2C : CH_2$. — *Dibenzofulven-carbonsäure*, aus Toluol, F. 227 bis 228° (nach WISLICENUS, WEITEMEYER, F. 222—223°), beim Kochen mit Na-Äthylat aus *Fluoren-9-oxycyessigsäureäthylester*, F. 81—82° (W., W. F. 84°). — *Dibenzofulven-carbonsäuremethylester*, $C_{16}H_{12}O_2$, mit CH_3OH u. H_2SO_4 , aus A. leuchtend gelbe Nadeln, F. 112—113°. — *Äthylester*, $C_{17}H_{14}O_2$, analog oder beim Erhitzen von Florenon, Zn und Bromessigester in Bzl. 1 Stde. unter Rückfluß, gelbe Nadeln, F. 77° aus A., Kp.₁₈ 248°. — *Fluoren-9-essigsäurehydrazid*, $C_{15}H_{11}ON_2$, beim Kochen mit Hydrazinhydrat 12 Stdn. in A. Aus A. Nadeln, F. 188°. — *Benzalverb.*, $C_{22}H_{19}ON_2$, aus A. Nadelchen, F. 192°. — *Fluoren-9-essigsäureazid*, in Eg. mit 5-n. $NaNO_2$, zers. sich bei 67—68°. — *Fluorenyl-9-methylurethan*, $C_{17}H_{17}O_2N$, beim Kochen des Azids mit A. Nadeln, F. 112—113°; mit konz. HCl , 50% H_2SO_4 oder konz. NH_3 nicht spaltbar. — Folgende Verbb. wurden durch Red. der entsprechenden Fulvene (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1515; C. 1919. III. 875) mit Al-Amalgam hergestellt. — *o-Methylbenzyl-9-fluoren*, $C_{21}H_{18}$, aus Eg. farblose Würfel, F. 71—72°. — *p-Methylbenzyl-9-fluoren*, $C_{21}H_{18}$, aus Eg. Spieße, F. 136—137°. — *m-Xylylendi-9,9'-fluoren*, $C_{24}H_{20}$, aus Eg. wollige Nadelchen, F. 119—120°. — *p-Xylylendi-9,9'-fluoren*, $C_{24}H_{20}$, Red. in viel Ä, $Al(OH)_3$ Schlamm wird mit Bzl. ausgekocht, Stäbchen, F. 239—240°. — *o-Chlorbenzyl-9-fluoren*, $C_{20}H_{15}Cl$, aus A. Blättchen, F. 67—68°. — *m-Chlorbenzyl-9-fluoren*, $C_{20}H_{15}Cl$, aus A. Nadelchen, F. 122—123°. — *p-Chlorbenzyl-9-fluoren*, $C_{20}H_{15}Cl$, aus Eg. Spieße, F. 150—151°. — *m-Brombenzyl-9-fluoren*, $C_{20}H_{15}Br$, aus Eg. Blätter, F. 143—144°. — *m-Jodbenzyl-9-fluoren*, $C_{20}H_{15}J$, aus Eg. federförmige Blättchen, F. 134—135°. — *(Naphthyl-1-methyl)-9-fluoren*, $C_{24}H_{18}$, aus Fluorenoxalester und Naphthylmethylbromid, aus Eg. Stäbchen, F. 133—134°. — *Naphthyl-2-methyl-9-fluoren*, $C_{24}H_{18}$, aus Eg. scharf abgeschnittene Stäbchen, F. 164°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2133—38. 17/9. [20/7.]) BENARY.

Wolff, *Untersuchungen über die Molekularrefraktion und das spezifische Drehungsvermögen von Furfuralcampher und einigen seiner Derivate*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1357; C. 1921. III. 828.) Die folgende Tabelle enthält die Messungsergebnisse, u. zwar in Spalte I. die bei 23,2—24,7° in 0,1—0,3-n. Lsgg. in Toluol gemessenen Werte der Mol.-Refr. für die Linie D, in Spalte II. die Werte des spezifischen Drehungsvermögens bei den daneben in Klammern vermerkten Temp.:

Name	Formel	I.	II.
Furfuralcampher	$C_{16}H_{16}O_2$	70,23	339° (18°)
Tetrahydrofurfurylcampher	$C_{15}H_{24}O_2$	66,82	42 (20°)
Phenylfurylcamphomethan	$C_{21}H_{24}O_2$	90,16	66 (20°)
Benzylfurylcamphomethan	$C_{22}H_{26}O_2$	94,50	57 (18°)
Tolylfurylcamphomethan	$C_{22}H_{26}O_2$	95,51	59 (24°)
Anisylfurylcamphomethan	$C_{23}H_{26}O_2$	96,80	66 (24°)

Der Furfuralcampher zeigt beträchtliche Exaltationen der Mol.-Ref., des spe-

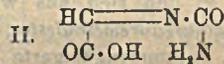
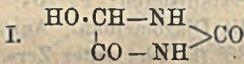
zifischen Drehungsvermögens und der Molekulardispersion. Die Exaltationen verschwinden, wenn das Prod. reduziert wird, d. h. wenn außer der Doppelbindung im Campherkerneln auch die beiden Doppelbindungen im Furfurankern verschwinden. Die Arylfurfurylcamphomethane zeigen nur noch geringe Exaltationen der Mol.-Refr. und -Dispersion. Ihr spezifisches Drehungsvermögen ist größer als dasjenige des Camphers, aber kleiner als dasjenige des Furfuralcamphers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1404—5. 6/6.)*

BÖTTGER.

Max Phillips, *Alkalischmelzen*. III. *Das Schmelzen von Phenylglycin-o-carbonsäure zur Darstellung von Indigo*. (II. vgl. Journ. Ind. and Engin. Chem. 12. 857; C 1921 I. 142.) Phenylglycin o-carbonsäure, hergestellt durch Erhitzen von 137 g Anthranilsäure mit 94,5 g Chloressigsäure und 1000 ccm W. und Umkrystallisieren aus W., wird in dem früher beschriebenen App. 10 Minuten mit 12—16 Molekülen KOH bei 260° geschmolzen. Bei Anwendung von NaOH wurden als Optimum gefunden 28—32 Moleküle NaOH auf 1 Molekül Säure, Temp. 270°, Schmelzdauer 25—30 Minuten; doch gibt KOH höhere Indigoausbeuten als NaOH oder Mischungen aus KOH + NaOH. Die Ausbeute steigt mit dem Gehalte an KOH im zugesetzten Alkali. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 759—62. September. [20/6.] Washington [D. C.], Dep. of Agric.)

GRIMME.

Heinrich Biltz und Maria Kobel, *5-Oxyhydantoin*. Vff. untersuchen eine Reihe von Präparaten, die in der Sammel-literatur unter dem Namen „amorpher Glyoxylharnstoff“ und unter der Formel eines 5-Oxyhydantoin (I.) zusammengefaßt werden.



A. Nachprüfung der bisherigen Angaben. Es gelingt auf keine Weise, aus *Uroxansäure* einen reinen Glyoxylharnstoff der Formel $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$ zu gewinnen. Das dem Rohprod. beigemengte Allantoin kann zwar größtenteils entfernt werden; aber auch dann entsteht kein reiner Stoff. — Das aus Allantoin u. nahestehenden Stoffen mit HNO_3 erhaltene Präparat, sowie das aus *Alloxansäure* durch Erhitzen der wss. Lsg. auf dem Wasserbade gewonnene *Difluan* sind in allen Eigenschaften gleich; auch bestehen die in der Sammel-literatur als „amorpher Glyoxylharnstoff“ zusammengefaßten Stoffe vorwiegend aus ihnen. Das *Difluan* ist ein amorphes, lockeres, sehr hygroskopisches Pulver. Unl. in organischen Lösungsmitteln. Bläht sich auf von 120° ab und wird bei 180° braun. Durch Kochen mit HCl wird Glyoxylharnstoff nicht verändert; HNO_3 oxydiert zu Oxalsäure; Basen, sogar Ag_2O , spalten es auf unter B. von Oxalaten. Er ist eine einbasische Säure. Diesen Stoffen von der Zus. $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$ kommt nach Vff. die Formel einer *Dehydrohydantoin-säure* zu, für die sie den Namen „Glyoxylharnstoff“ beibehalten. — *N-Methyl-dehydrohydantoin-säuremethylester*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2$. Mit Diazomethan. Amorphes, außerordentlich hygroskopisches Pulver, das sich vom Ausgangsstoff durch seine Löslichkeit in Eg. unterschied. Die wss. Lsg. reagierte gegen Lackmus schwach basisch. — *Gemischtes Anhydrid mit Benzoesäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$. 0,5 g Dehydrohydantoin-säure wurde mit 10 g Benzoesäureanhydrid im Ölbad auf 210° erhitzt. Aus Eg. + W. hellgelbliche, mkr. Nadelchen, die sich von 220° ab bräunen und bei etwa 252° unter Aufschäumen und Schwarzfärbung schm. *Gemischtes Anhydrid mit Essigsäure*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$. B durch gelindes Kochen von 0,5 g Säure mit 20 ccm Essigsäureanhydrid. Mit Ä. verrieben, hellbraunes Pulver, sehr hygroskopisch. In Eg. und h. A. leichter l. als die Säure. Unl. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Kein n F. oder Zersetzungspunkt; von 100° ab beginnt es sich aufzublähen. — B *5-Oxyhydantoin*. Es bildet sich beim Verkothen einer wss. Lsg. von Alloxansäure neben Leukotursäure (6—10%, s. u.) und Difluan (s. o.); seine

Hauptmenge ist der Leukotursäure beigemischt und kann von ihr durch seine Löslichkeit in A. leicht getrennt werden. Der Rest findet sich im alkoh. Filtrat vom Difuran und kristallisiert nach dem Einengen aus. Aus 12 g Alloxansäure 4–5,5 g. Erst durch mehrfaches Umkristallisieren aus A. rein; spießige Nadeln, F. 165° ohne sichtbare Zers. Sehr reichlich l. in h. W., A. (Löslichkeit etwa 40), Aceton, Egr. Gegen NaOH recht beständig. Gegen Lackmus schwach sauer, macht aber aus Na₂CO₃ nicht CO₂ frei. — Beim Erhitzen (30 Stdn.) der wss. Lsg. auf dem Wasserbade bildete sich Glyoxylharnstoff (s. o.). — Wurde eine Probe trocken im Ölbad 2 Stdn. auf 130–150° gehalten, so entstand eine Schmelze, die sich in 96%ig. A. löste; aus der Lsg. flockte ein Stoff aus, der sich bei etwa 320° unter Schwärzung zers. (Dehydrohydantoin oder ein Polymeres?). — C. *Leukotursäure* und *Oxalantin*. Für diese beiden Präparate, deren Vergleich völlige Gleichheit ergab, ergibt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit die Formel H₂N·CO·N : CH·CO — NH·CO·NH·CO·COOH = C₆H₈O₆N₄. Sie besitzen die gleiche Löslichkeit in sd. W. (1,25); in organischen Lösungsmitteln lösen sie sich nicht wesentlich. Aus W. nicht sehr deutliche, oft flächenreiche, gedrungene Formen, die vielfach zu Büscheln oder Rosetten vereinigt sind; häufig erkennt man schmale Tafeln mit rechteckiger oder schiefer oder dachförmiger Endigung, die manchmal zu breiten Aggregaten aneinander gewachsen sind. Zers. sich bei 238° (k. Th.). — *Leukotursäure* — wie Vff. von jetzt ab den Stoff nennen — reagiert auf Lackmus sauer; aus Na₂CO₃ macht sie CO₂ frei; sie läßt sich scharf titrieren. — 0,5 g Säure löste sich innerhalb 2 Stdn. in 50 ccm sd. Essigsäureanhydrid. Das schließlich erhaltene Krystallpulver (0,1 g) ließ sich aus w. Aceton umkristallisieren; F. 204° (k. Th.). — *Dimethylleukotursäuremethylester*, C₈H₁₄O₆N₄. Mit Diazomethan. Aus viel sd. W. undeutliche, zusammengelagerte Blättchen, F. 230° (k. Th.) unter Zers. und Braunerotfärbung. Unl. in organischen Lösungsmitteln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1802–28. 17/9. [19/5.] Breslau, Univ.)

SONN.

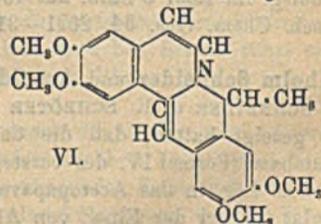
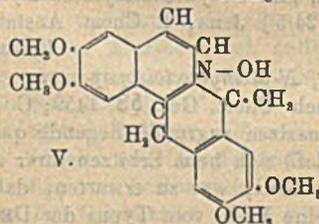
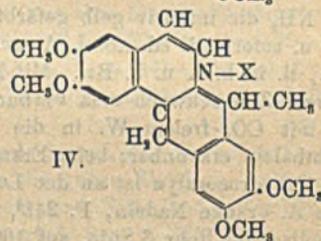
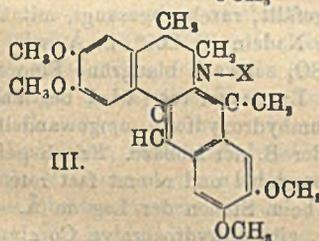
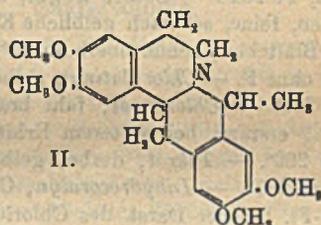
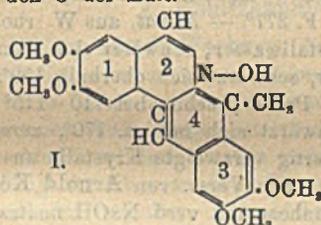
Heinrich Biltz und Dorothea Heidrich, *5-Oxy-1,3-dimethylhydantoin*. (Vgl. BILTZ u. KOBEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1802; vorst. Ref.) Das *5-Oxy-1,3-dimethylhydantoin* ließ sich mit konz. HJ zum *1,3-Dimethylhydantoin* reduzieren. Die OH-Gruppe wurde durch die Darst. des Benzoesäure- und Phenylcarbaminsäureesters, sowie durch Methylierung nachgewiesen.

Versuche. *1,3-Dimethylparabansäure*. Bei der Darst. aus Kaffein läßt sich die Ausbeute steigern, wenn man die Mutterlauge anstatt mit Ä. mit Chlf. auszieht. — *5-Oxy-1,3-dimethylhydantoin*, C₈H₈O₆N₂. Sintern von 65° an; F. 70° (k. Th.). Kp. 283–284° (k. Th.) ungefähr. Außerordentlich ll. schon bei Zimmertemp. in W., A., Essigester, Aceton, Chlf., ferner in h. Bzl., weniger in CCl₄, PAe., kaum in Ä. Es wirkt nicht sauer. — *Benzoesäureester des Oxydimethylhydantoin*, C₁₃H₁₂O₄N₂. Mit Benzoesäureanhydrid. Aus absol. A. kleine Prismen, die meist weißförmig zugespitzt waren; oft Zwillinge. F. 122–123° (k. Th.) ohne Zers. Außerordentlich ll. in Essigester, Aceton, Chlf., ferner in h. A. und CH₃OH, Bzl., CCl₄, weniger in h. W., Lz., sw. in Ä. — *Phenylcarbaminsäureester des Oxydimethylhydantoin*, C₁₂H₁₁O₄N₂. Das Gemisch der beiden Komponenten wurde zusammen mit etwas Chlf. im zugeschmolzenen Röhrchen 3 Stdn. auf 50–60°, dann 1/2 Stde. auf 95° erwärmt. Aus Bzl. kleine, schlecht ausgebildete Kryställchen. Sintern von 145° ab; F. 147–148° (k. Th.) ohne Zers. Sll. in Essigester, Aceton, Chlf.; ll. in h. CH₃OH und A., Bzl.; wl. in h. W., kaum in CCl₄, Ä., PAe. — *5-Methoxy-1,3-dimethylhydantoin*, C₈H₁₀O₆N₂. Mit Diazomethan. Einmal wurden aus A. + Ä. Nadelbüschel erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1829–33. 17/9. [19/5.] Breslau, Univ.)

SONN.

Wilhelm Schneider und Otto Böger, *Reduktion des Coralyns zu Dihydrocoralyn und α-Coralyn*. War die Auffassung des Coralyns als ein Hexahydro-

coralydin (I.) zutreffend (W. SCHNEIDER u. K. SCHROETER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1459; C. 1920. III. 631), so mußte die Red. des Coralyns zum Coralydin (II.) von PICTET (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2688; C. 1913. II. 1587), sei es zur α - oder β -Form oder einem Gemisch, möglich sein. Dies gelingt in der Tat. Bei Red. des Sulfoacetats mit Zn und H_2SO_4 wurde nur α -Coralydin als Endprod. der Rk. erhalten. Trotz gewisser Abweichungen von PICTETS Angaben bei einigen Salzen kann an der Identität kein Zweifel sein, zumal das Red.-Prod. mit J ein Jodid, identisch mit dem PICTETS, aus Dehydrocoralydin (III.) gab. — Als Zwischenprod. der Red. entsteht eine Dihydroverb., die sich von hexahydriertem Coralyn über die Chloride trennen ließ. Die Dihydrocoralynsalze werden hierbei gelblich gefärbt erhalten, rein sind sie farblos. Aus ihnen bewirkt Alkali oder NH_3 B. der freien Base. Auffallenderweise ist sie intensiv gelb, so daß ihr eine andere Konst. als ihren Salzen zukommen dürfte. Für die Salze wird die Struktur IV. angenommen, indem eine Aufhebung des als Chromophor wirkenden chinoidartigen Systems von Doppelbindungen in den Ringen 2 und 4 erfolgt. Die Dihydrocoralynhalogenide sind danach als eine Art (innerer) Papaverinhalogenalkylate anzusehen. Während die hypothetische, den Dihydrocoralynsalzen zugrunde liegende quartäre Base nach V. formuliert wird, wird für die freie gelbe Base VI. angenommen. Mit Säuren werden, wie bei den Isopapaverinbasen, die ursprünglichen Salze zurückgebildet; wie diese ist sie außerordentlich empfindlich gegen den O der Luft.



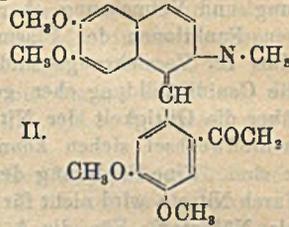
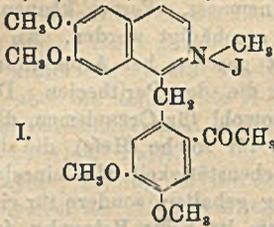
Hexahydrocoralyn (α -Coralydin), F. 255° (PICTET 254°), beim Kochen von Coralynsulfoacetat in 10% ig. H_2SO_4 u. Eg. mit feinsten Zinkspänen ca. 24 Stdn. unter öfterem Zugeben neuen Zinks und neuer H_2SO_4 . — Verwendung feinsten Zn-Späne und längeres Kochen befördert die B. von hexahydriertem Prod., während die Verwendung von größerem granuliertem Zn und kurze Reduktionsdauer fast nur Dihydroprod. liefert. — Die farblose Lsg. wird mit verd. Lauge nahezu neutral-

siert, filtriert u. mit h. KJ-Lsg. versetzt, das abgeschiedene Rohjodid mit AgCl in verd. HCl im CO₂-Strom mehrere Stdn. gekocht, dann filtriert. Aus der Fl. krystallisiert ein Teil des Chlorids aus, ein Teil in der Mutterlauge. Das Salz wird durch zweimaliges Auskochen mit A. von Dihydroverb. befreit; enthält lufttrocken 6 H₂O, exsiccator trocken 2 H₂O, bei 100° getrocknet wasserfrei. — *Hydrojodid*, mit KJ aus h. W. voluminöse Flocken, aus feinsten Nadelchen bestehend, F. 242—243°. — *Nitrat*, sintert bei 125°, gibt bei ca. 150° Gasblasen ab, F. 240—245° (PICTET 242°). — *Chlorplatinat*, gelbes Pulver aus verd. HCl oder CH₃OH, F. 230° (PICTET 246—247°). — *Chloraurat*, rotes Krystallpulver aus HCl oder CH₃OH, F. 139° (PICTET 154°). — *Pikrat*, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 149—150° (PICTET 134°). Die freie Base aus der Lsg. des Chlorids mit NH₃ hatte den gleichen F. 148°, wie PICTETS. — *Dihydrocoralynchlorid*, C₂₂H₂₄O₄HCl + 6 H₂O, beim Kochen von Coralynsulfoacetat mit 10%ig. H₂SO₄, Eg. und granuliertem Zn ca. 3 Stdn., bis der Schaum über der Fl. farblos. Aufarbeitung wie bei der Hexahydroverb. Rohchlorid, in h. W. gel. und mit HCl versetzt; seidenglänzende, frisch hellgelb gefärbte Krystallaggregate. Sintert bei 85°, erweicht dann und schm. im Krystallwasser unscharf bei 95°; wasserfrei beim Füllen mit Ä. aus HCl-haltigem A., feinkrystallinisches Pulver, F. 194°, nahm an der Luft 2½ Mol. W. auf. Beim Kochen mit W. teilweise Hydrolyse. — *Jodid*, C₂₂H₂₄O₄HJ, hellgelbe (direkt aus der Reduktionslsg. fast farblos), seidenglänzende, zu Büscheln verfilzte, prismatische Stäbchen, F. 234°. — *Saures Sulfat*, C₂₂H₂₂O₆NS + H₂O, aus verd. H₂SO₄, mit A. gewaschen, feine, schwach gelbliche Krystalle, F. 277°. — *Nitrat*, aus W. rhombenförmige Blättchen, schm. oberhalb 85° im Krystallwasser, schwärzt sich dann und verkohlt ohne F. — *Chlorplatinat*, gelbes Pulver, schwärzt sich oberhalb 150°, zers. sich bei 263°. — *Chloraurat*, fahl braungelbes Pulver, schm. bei 110—115° unter Gasentw., erstarrt bei weiterem Erhitzen, schwärzt sich bei ca. 170°, zers. sich oberhalb 260°. — *Pikrat*, derbe, gelbe, baumartig verzweigte Krystalle aus verd. A., F. ca. 237°. — *Dihydrocoralyn*, C₂₂H₂₂O₄N (nach Verss. von Arnold Köhler), die Red.-Fl. bei der Darst. des Chlorids wird nahezu mit verd. NaOH neutralisiert und mit NH₃ die intensiv gelb gefärbte Base gefällt, rasch abgesaugt, mit W. gewaschen u. sofort mit sd. absol. A. gel. Gelbe Nadeln, F. 200°, in Ä. wl., frisch gefällt l., ll. in h. Ä. u. h. Bzl. Mit konz. H₂SO₄ schwach blaugrüne Fluorescenz, nach kurzer Zeit schwach rosa Färbung, beim Erwärmen rot; wird bei längerem Kochen mit CO₂-freiem W. in die Ammoniumhydroxydform umgewandelt, mit Phenolphthalein erkennbar; beim Erkalten wieder B. der Isobase. Frisch gefälltes, feuchtes Dihydrocoralyn ist an der Luft sehr oxydabel und nimmt fast rote Farbe an. Aus A. orange Nadeln, F. 241°, B. auch beim Stehen der Lsg. in Ä. — Mit alkoh. Jodlsg. im Rohr 3 Stdn. auf 100° erhitzt, gibt Dihydrocoralyn Coralynjodid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2021—31. 17/9. [24/5.] Jena, I. Chem. Anstalt der Univ.)

BENARY.

Wilhelm Schneider und Arnold Köhler, *N-Methylacetisopapaverin*. Nachdem W. SCHNEIDER u. K. SCHBÖTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1459; C. 1920. III. 732) gezeigt hatten, daß die den Coralynsalzen zugrunde liegende quartäre Ammoniumbase (Formel IV. des vorstehenden Ref.) sich beim Erhitzen ihrer alkali-haltigen wss. Lsg. in das Acetopapaverin umwandelt, war zu erwarten, daß sein Jodmethylat (I.) bei der Einw. von Alkali in eine Verb. vom Typus der DECKERschen N Alkylisopapaverinbasen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 520; C. 1904. I. 817) überführbar sein würde. Dies trifft tatsächlich zu. Aus der stark verd. wss. Lsg. des Jodmethylats fällt NaOH einen erst roten Nd., der sich beim Schütteln rasch in einen gelben Stoff umwandelt. Dieser ist das N-Methylacetisopapaverin (II), gibt ein Phenylhydrazon und mit HJ das Jodmethylat zurück. Die rote Verb. konnte infolge ihrer Unbeständigkeit nicht rein erhalten werden, vielleicht ist sie

ein chinhydrontartiges Prod. aus echter Ammonium- und Isopapaverinbase von analoger Zus. wie die Pyranhydrone (W. SCHNEIDER und H. F. W. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1484; C. 1921. III 476). — *N-Methylacetoisopapaverin*, $C_{23}H_{25}O_5N$ (II), feine, radial, bezw. büschelartige Nadeln, F. 191° aus A., wl. in



W., Ä., Bzl., Chlf. und k. A.; besitzt in äußerst geringem Maße die Fähigkeit zur Umlagerung in die Ammoniumform; oxydative Aufspaltung scheiterte an der Widerstandsfähigkeit seiner alkal. Suspension gegen den O der Luft. — *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{21}O_2N_2$, in A. in Ggw. von Na-Acetat, aus Chlf. lange, feine Nadeln, F. 236,5°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2031—33. 17/9. [24/5.] Jena, Chem. Anstalt d. Univ.) BENARY.

E. Biochemie.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

C. Müller und O. Warburg, *Energiesatz bei der Kohlensäureassimilation in grünen Zellen*. Es wurde an *Chlorella vulgaris*, die in mit 4% CO_2 gesättigter KNOOPscher Nährfl. suspendiert war, die Zers. der CO_2 unter Einfluß von Licht verschiedener Wellenlänge bei genau gemessener Strahlungsintensität untersucht. An verschiedenen Tagen wurden unter gleichen äußeren Bedingungen für denselben Wellenlängenbezirk erhebliche Unterschiede des Nutzeffektes, weit außerhalb der Versuchsfehler, erhalten. Die bisher erhaltenen höchsten Ziffern des Nutzeffektes (Verhältnis von gewonnener chemischer Arbeit zur absorbierten Strahlungsenergie) waren für Rot (600—710 $\mu\mu$) 14, Gelbrot (600—650 $\mu\mu$) 20, Orange (570—610 $\mu\mu$) 23, Gelb (550—590 $\mu\mu$) 21, Grün (510—550 $\mu\mu$) 15, Blau (445—500 $\mu\mu$) 13%. (Ber. üb. d. Tätigk. d. Physikal.-Techn. Reichsanst. 1920. 3; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 402.) SPIEGEL.

F. Ledebor, *Gelbstreifenkrankheit*. Hinweis darauf, daß diese Krankheit außer durch die Maislaus, *Aphis maidis*, auch durch die grüne Blattlaus, *Aphis sacchari* Zehntner, übertragen werden kann. (Archief Suikerind. Nederland. Indie 1921. 1000. Unterabt. Cheribon d. Proefstat v. d. Java-Suikerind. Sep. v. Vf.) GAOSZFELD.

Ranque und Senez, *Schnelle Blutkulturen durch Aussaat desalexinierten Blutes*. Entfernung der Alexine durch anibumines hämolytisches Serum führt erheblich schneller zu Kulturen als bei nicht vorbehandeltem Blute. (C. r. soc. de biologie 84. 799—800. 30/4. [18/4.*]) RÖTHIG.

Hildegund Böttger, *Über die Giftwirkungen der Nitrate auf niedere Organismen*. Vf gibt ungefähr folgende Zusammenfassung ihrer Ergebnisse: Nitratslgg. wirken giftig von bestimmter Konz. an. Mit steigender Konz. nehmen die Schädigungen des Organismus zu bis zu einem gewissen Maximum, wo das Plasma abgetötet wird. Für eine *Saccharomyces*art wurde nachgewiesen, daß die obere Grenze durch Angewöhnung auf höhere Konz. verschoben werden kann. Obere und untere Grenze werden durch die Eigenart des Organismus bestimmt. Bei manchen Arten der Kahlhefen, Schimmelpilze und denitrifizierenden Bakterien, die Nitrate assimilieren können, werden die Grenzen offenbar festgelegt durch den mehr oder weniger großen Ausgleich der fördernden und hemmenden Wrkg. des

Salpeters. Auch die Lebensbedingungen bestimmen die Widerstandsfähigkeit der Organismen mit. Z. B. nimmt die Giftigkeit des Salpeters bei steigenden Konz. für die Hefe in künstlichen Nährsagg. schneller zu als in Pflanzensäften, auch in diesen mit geringem Unterschied, z. B. hemmen Nitratzusätze in Zwetschenmost die Gärung und Vermehrung eher als in Rosinenmost. Ferner können die verschiedenen Funktionen des Plasmas ungleich geschädigt werden. An der Hefe wurde dies für Vermehrungs- und Gärfähigkeit gezeigt, bei *Aspergillus glaucus* wurde die Conidienbildung eher geschädigt als die der Perithezien. Diese Tatsachen über die Giftigkeit der Nitate gelten sowohl für Organismen, die Nitate in ihren Stoffwechsel ziehen können, als auch für solche (Hefe), die dazu nicht imstande sind. Eine Förderung der gesamten Lebenstätigkeit oder einzelner Funktionen durch Nitate wird nicht für eine Reizwrkg gehalten, sondern für eine Wrkg. des N als Nährstoff. Für die A. bildende Hefe ist keine Reizwrkg festgestellt worden. Da Schädigungen, wie sie an Organismen durch Einw. von Nitraten festgestellt wurden, auf einer spezifischen Giftwrkg. salpetersaurer Salze beruhen können, oder aber, besonders bei hochkonz. Lsgg., auf den Wrkgg. des osmotischen Druckes, oder, was am wahrscheinlichsten ist, auf den beiderlei Einflüssen, wurde der osmotische Druck in jedem einzelnen Falle durch Vergleichsverss. ohne Nitrat mit $MgSO_4$ gemessen. Pilze, einschließlich A.-bildender und Kahlbhefe, werden durch den osmotischen Druck der Nitate in sehr geringem Maße geschädigt, dergleichen Milchsäurebakterien. Nur denitrifizierende Bakterien machten Schwierigkeiten. Auch nach Berücksichtigung des osmotischen Druckes bleibt eine spezifische Giftigkeit der Nitate bestehen. Diese Giftigkeit beruht bei einigen salpetersauren Salzen teilweise auf der schädigenden Wrkg. der Base. Von den Metallen der untersuchten Nitate, dem K, Na, Mg und Ca sind Mg und Ca sicher in Nitraten giftig, besonders stark das letztere. Die Alkalinitate hemmen die Lebenstätigkeit des Plasmas weniger. Na-Nitrat ruft stärkere Schädigungen hervor als K-Nitrat. Der Unterschied zwischen den beiden Alkalisalzen beruht aber vielleicht auf einer günstigen Wrkg. des für sämtliche Organismen unentbehrlichen K. Nach Abzug der Giftigkeit der Base bleibt noch eine gewisse Giftigkeit bestehen, die der NO_3 -Gruppe zugeschrieben wird. Ob die NO_3 -Gruppe als Bestandteil des undissoziierten Moleküls oder als Ion giftig wirkt, oder ob heides in Betracht kommt, ist nicht entschieden worden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 54. 220 bis 261. 4/8. Göttingen, Landwirtschaftlichbakteriol. Univ.-Inst.) RÖTHIG.

M. Tomita, *Über die Umsetzung der d-Galaktose nach der zweiten Vergärungsform.* Zur Vergärung des Zuckers wurden an Galaktose gewöhnte Hefen der ENGELHARDTSCHE Brauerei verwendet. Es werden nach dem Verf. von NEUBERG und REINFURTH bis 10,54% *Acetaldehyd* und 17,42% *Glycerin* erhalten, ein Beweis dafür, daß auch der Abbau der Galaktose über die Brenztraubensäure führt. (Biochem. Ztschr. 121. 164-66. 15/8. [22/5.] Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie.) OHLE.

G. A. Nadson, *Über die Radiumwirkung auf die Hefezellen im Zusammenhang mit dem Problem des allgemeinen Einflusses des Radiums auf die lebendige Substanz.* Unterss. an verschiedenen Arten, die sich bzgl. der Empfindlichkeit gegen Radiumstrahlung in folgender absteigender Reihe darstellen: *Endomyces vernalis*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Nadsonia* (*Guillermondia*) *fulvescens*, *Cryptococcus glutinis*. Junge Kulturen sind im allgemeinen empfindlicher; die durch Ra erzeugten Veränderungen sind auf die nächsten Generationen vererbbar. Neben den morphologischen Änderungen wurden folgende biologische beobachtet: Reichliche B. von Fett (analog derjenigen in Involutionenformen), Verschwinden der n. B. von Glykogen bei *Saccharomyces*, abnorme B. von Glykogen u. Kohlenhydrat bei *Cryptococcus*. (Westnik

Röntgenol. u. Radiol. 1. 45—137. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 360. Ref. BARENSCHEEN.) SPIEGEL.

Kayser, *Über den Azotobacter*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 183. 1133; C. 1921. I. 1003. III. 552.) Der Bacillus Azotobacter zerstört bei Ggw. von 2,3% Mannit, zuvor im blauen Licht konserviert, etwas mehr Mannit, als wenn die Kultur im gelben Licht gehalten war. Der Unterschied ist in den zweiten 14 Tagen deutlicher als in den ersten. In den zweiten 14 Tagen wird 4mal so viel Mannit verbrannt, aber die assimilierte N-Menge nimmt nur um die Hälfte zu. Die Assimilation ist bei Zimmertemp. schwächer als bei 27°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 939—40. 11/4.* Paris.) MÜLLER.

E. Kayser, *Einfluß der von dem Azotobacterbacillus gebildeten Stickstoffsubstanz auf das Ferment der Alkoholgärung*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 939; vorst. Ref.) Die Vermehrung der Hefe wird im allgemeinen schon durch minimalste Mengen einer Azotobacterkultur gehindert. Die Zuckerzerstörung wird vermehrt, also die Wrkg. der Zymase gesteigert. Möglicherweise wirken die Stickstoffbakterien des Bodens und ihre Prodd. vermindern auf die B. pflanzlicher Organismen, indem Kohlenhydrate, die diese benötigen, zerstört werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1539—41. 13/6.* Paris.) MÜLLER.

3. Tierchemie.

Amely Camilla Wechseltmann, *Untersuchungen über den Lactacidogengehalt des Froschmuskels*. (Vgl. EMBDEN und GRAFE, Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 108; C. 1921. III. 1172.) Mit der von EMBDEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 138; C. 1921. IV. 1031) beschriebenen Mikromethode wurde an einzelnen Froschmuskeln der sofortige und der nach 2 stündigem Stehen des zerkleinerten Muskels bei 45° vorhandene Gehalt an anorganischer H_2PO_4 ermittelt. Schon nach 1-stündigem Stehen bei 45° ist die H_2PO_4 -Abspaltung praktisch abgeschlossen. Es handelt sich also bei dieser Abspaltung um eine scharf zu Ende gehende Rk. Die Zunahme der H_2PO_4 beim Stehen wird auf Lactacidogen bezogen. Die Lactacidogenwerte der Muskeln bei den verschiedenen Fröschen unterscheiden sich stärker als diejenigen der Muskeln verschiedener Hunde und Kaninchen, ein Umstand, der vielleicht mit der Poikilothermie der Frösche zusammenhängt. Wenigstens konnte in einer längeren Reihe von Lactacidogenbest., die im frühen Frühjahr vorgenommen wurden, ein gesetzmäßiger Einfluß der Außentemp. auf den Lactacidogengehalt des Gastrocnemius festgestellt werden. Mit diesem Befunde steht vielleicht auch die größere Lebhaftigkeit der „Warmfrösche“ in Zusammenhang. Das Ansteigen des Lactacidogens während des Sommers steht in charakteristischem Gegensatz zum gleichzeitigen Absinken des Glykogens. Verbringt man gegen Ende des Winters einen Kalbfrosch in einen warmen Raum, so steigert sich der Lactacidogengehalt. Die Menge der gesamten, bei mineralisaurer Rk. l. H_2PO_4 bleibt während des 2-stündigen Stehens des Froschmuskels bei 45° unverändert. Es findet also beim Frosch unter den Bedingungen der Wärmestarre keine die Best. des Lactacidogengehaltes störende Spaltung säureunlöslicher organischer P-Verbb. statt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 146—73. 30/3. [6/1.] 1921. Frankfurt, Inst. f. vegetative Physiol. der Univ.) GU.

E. Adler, *Einfluß der Außentemperatur auf den Lactacidogengehalt des Frosches*. I. (Vgl. WECHSELMANN, Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 146; vorst. Ref.) Mit der Zunahme der Lactacidogen- H_2PO_4 in der Wärme ist eine Abnahme der organischen Nichtlactacidogen- H_2PO_4 („organischen Rest- H_2PO_4 “) verbunden, welche völlig ausreicht, um die Vermehrung der Lactacidogen- H_2PO_4 zu erklären. Offenbar kann also „organische Rest- H_2PO_4 “ in Lactacidogen- H_2PO_4 umgewandelt werden, und dementsprechend darf man der „organischen Rest- H_2PO_4 “ oder vielleicht auch nur bestimmten Anteilen derselben die Rolle einer Reservesubstanz für den H_2PO_4 -Anteil

des Lactacidogens zuschreiben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 174—86. 30/3 [6/1.] Frankfurt, Inst. f. vegetative Physiol. der Univ.) GUGGENHEIM.

E. Adler und L. Günzburg, *Einfluß der Außentemperatur auf den Lactacidogengehalt des Frochmuskels. II* (I. vgl. ADLER, Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 174; vorst. Ref.) Ebenso wie es möglich ist, den niederen Lactacidogengehalt der trägen Winterfrösche durch Verbringen in hohe Außentemp. zum starken Anstieg zu bringen (l. c.), gelingt es bei im Spätsommer gefangenen Fröschen, die in frischem Zustande und nach längerem Aufenthalte bei Brutschrank- oder Zimmerwärme einen hohen Muskellactacidogengehalt besaßen, eine starke Herabminderung des Lactacidogengehaltes herbeizuführen. Bei den Warmtieren betrug der Lactacidogengehalt 26,6—31,2% der Gesamt- H_3PO_4 , während er bei den Kaltvers. zwischen 12,8 und annähernd 22% schwankte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 187—92 5/4 [6/1.] Frankfurt, Inst. f. vegetative Physiol. der Univ.) GUGGENHEIM.

E. Adler, *Über den Einfluß der Jahreszeit auf den Lactacidogengehalt des Frochmuskels (Rana esculenta und Rana temporaria)*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Lactacidogengehalt von Fröschen ist mit dem Wechsel der Jahreszeiten ganz gesetzmäßigen Schwankungen unterworfen und kann bei den lebhaften Sommertieren mehr als doppelt so groß sein als bei den trägen Wintertieren. Das Lactacidogen verhält sich also als unmittelbare Betriebssubstanz umgekehrt wie das Glykogen, das als Reservesubstanz anzusehen ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 118. 193—200. 5/4 [6/1.] Frankfurt, Inst. f. vegetative Physiol. der Univ.) GUGGENHEIM.

Gustav Embden und Erich Adler, *Über die Phosphorsäureverteilung in der weißen und roten Muskulatur des Kaninchens*. (Vgl. vorst. Ref.) Der rasch arbeitende Muculus biceps femoris des Kaninchens besitzt einen Gehalt an Lactacidogen- H_3PO_4 von etwa 0,30% während der langsam arbeitende M. semitendinosus nur halb soviel enthält. Die Werte des halbrotten M. adductor longus liegen zwischen denen des weißen und roten Muskels. Aus der Best. der P-Verteilung geht hervor, daß ebenso wie die Befähigung des Muskels zu rascher Zuckung an einen hohen Lactacidogengehalt geknüpft ist, die Fähigkeit zu andauernder Arbeit an einen hohen Gehalt an organischer Nichtlactacidogen- H_3PO_4 („Rest- H_3PO_4 “) gebunden ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 201—22. 5/4 [6/1.] Frankfurt, Inst. f. vegetative Physiol. der Univ.) GUGGENHEIM.

Georg Lyding, *Untersuchungen über den Lactacidogenphosphorsäure- und Restphosphorsäuregehalt von Hühner- und Taubenmuskeln*. (Vgl. vorst. Ref.) In der rasch arbeitenden weißen Brustmuskulatur des Huhnes findet sich ein hoher Gehalt an Lactacidogen- H_3PO_4 und entsprechend ihrer leichten Ermüdbarkeit ein geringer Gehalt an Rest- H_3PO_4 . Demgegenüber zeigt der rote Oberschenkelmuskel entsprechend der langsameren Kontraktionsfähigkeit einen geringeren Lactacidogengehalt und entsprechend der Fähigkeit zu länger andauernder Leistung einen hohen Gehalt an Rest- H_3PO_4 . Bei der Taube beträgt der Gehalt des Brustmuskels an Lactacidogen- H_3PO_4 ca. 0,24% und ist wesentlich höher als der Gehalt der Oberschenkelmuskulatur (ca. 1,9%); trotzdem die Färbung der Brustmuskeln eher noch dunkler als die der Schenkelmuskulatur ist. Der recht hohe Lactacidogen- H_3PO_4 -Gehalt der Taubenbrustmuskulatur wird mit der Fähigkeit dieses Muskels zu rascher Kontraktion in Zusammenhang gebracht. Aus dem Vergleich der Brustmuskulatur des Huhnes und der Taube geht hervor, daß den außerordentlichen Unterschieden im Fluge beider Vogelarten charakteristische Verschiedenheiten in der chemischen Zus. der für den Flug wichtigsten Muskeln entsprechen. Beim rasch flatternden Huhn findet sich ein zwar etwas höherer Lactacidogengehalt, als bei der ruhig fliegenden Taube; die Menge der Rest- H_3PO_4 beträgt aber im Hühnerbrustmuskel nur einen geringen Bruchteil der im Taubenbrustmuskel vorhandenen, entsprechend der Tatsache, daß das Huhn ein leicht ermüdbarer, die Taube ein ausdauernder

Flieger ist. — Da sich Lactacidogen der Vogelmuskulatur noch leichter zu spalten scheint als das anderer Muskeln, wurde für die P-Bestst. die Zerkleinerung derselben durch Gefrieren mit fl. Luft und Zerreiben mit einem in fl. Luft gekühltem Mörser vorgenommen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 223—44. 5/4. [6/1.] Frankfurt, Inst. f. vegetative Physiol. der Univ.)

GUGGENHEIM.

Panos Panajotakos, *Über die Phosphorverteilung in der Schenkelmuskulatur der Kröte.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Kröte, die in der Natur länger andauernde Arbeit zu leisten hat als der Frosch, ist der Gehalt der Hinterschenkelmuskulatur an organischer Rest H_2PO_4 weitaus größer als beim Frosch. Bzgl. des Lactacidogengehaltes konnten keine charakteristischen Unterschiede festgestellt werden. Der Gehalt an anorganischer H_2PO_4 in der frischen Krötenmuskulatur ist im allgemeinen geringer als beim Frosch. (Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 245—52. 5/4. [6/1.] Frankfurt, Inst. f. vegetative Physiol. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

4. Tierphysiologie.

Felix Cohn, *Über den Einfluß der Muskelarbeit auf den Lactacidogengehalt in der roten und weißen Muskulatur des Kaninchens.* (Vgl. EMBDEN u. GRAFE, Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 108; C. 1921. III. 1172. PANAJOTAKOS, Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 245; vorst. Ref.) Bei der willkürlichen oder durch Strychninkrämpfe veranlaßten Muskelarbeit des Kaninchens erfährt die weiße Beugemuskulatur des Oberarmes oft einen sehr erheblichen Lactacidogenverlust, welchem eine Vermehrung der anorganischen H_2PO_4 entspricht. Dagegen erleidet der rote Musculus semitendinosus weder durch starke Muskelarbeit, noch durch Strychninkrämpfe einen Lactacidogenverlust. (Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 253—62. 5/4. [6/1.] Frankfurt, Inst. f. vegetative Physiol. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

W. Eisenhardt und **B. Schaefer**, *Schwankungen im Chloridstoffwechsel unter dem Einfluß der menstruellen Vorgänge.* N. betragen die individuellen Schwankungen im Blutserum 0,643—0,602% Cl. Wenige Tage vor Beginn und in den ersten beiden Tagen der Menstruation sieht man meist absol. und relative, seltener nur relative Zunahme des Cl-Gehaltes (bis etwa 0,72%). Nach Aufhören der Menses kehrt Cl zur Norm zurück. Diese Schwankungen wurden auch bei Ausbleiben der Menses zur Zeit des Mensestermins gefunden. (Biochem. Ztschr. 118. 34—38. 27/6. [4/3] Königsberg, Med. Klinik.)

MÜLLER.

H. Staub, *Bahnung im intermediären Zuckerstoffwechsel.* Blutzuckerunterss. an n. Menschen zeigten, daß die Kohlenhydratassimilation nach 15 Stdn. Hunger oder länger vermindert ist, ebenso nach Arbeitsleistung oder nach möglichst reiner Eiweißfettdiät. Kohlenhydrate oder das im Körper vorhandene Glykogen aktivieren die Zuckerfermente. — Es gibt eine „Bereitschaftsstellung“ für die Kohlenhydratassimilation, man kann gegenüber den Abwehrfermenten von Gleichgewichtsfermenten sprechen, die dazu dienen, das durch plötzliche zu hohe Konz. im Blut gestörte Gleichgewicht wieder herzustellen. (Biochem. Ztschr. 118. 93—102. 27/6. [12/3] Basel, Med. Klinik.)

MÜLLER.

Carl Bachem, *Sammelreferat aus dem Gebiete der Pharmakologie (April bis Juni 1921).* Fortführung der Vierteljahrsberichte (vgl. Zentralblatt f. inn. Med. 42. 505; C. 1921. III. 494) für den genannten Zeitraum. (Zentralblatt f. inn. Med. 42. 745—56. 24/9 Bonn.)

SPIEGEL.

E. Meneghetti, *Über die pharmakologische Wirkung des kolloidalen Arsensulfids.* Kolloidales As_2S_3 geht, wenn es irgendwie in den Körper eingeführt wird, aus dem kolloidalen Zustand in eine feste Granularphase über, und zwar schneller als die Sulfide von Hg, Pb und Cu. Der Zustandswechsel ist auf die Entfaltung

¹⁾ Im Original steht fälschlich 1920.

der pharmakologischen Wrkg. von bestimmendem Einfluß: Per os zugeführt, hindert es die Resorption, zumal er in Berührung mit dem Mageninhalt schnell zustande kommt. Subcutan oder intramuskulär wird As_2S_3 in den Geweben in Form kleiner Körner fixiert. Die Wrkg. entspricht dann der von festem As_2S_3 , doch ist die Intensität und Schnelligkeit verschieden. Intravenös ist der Zustandswechsel die Ursache der anatomischen Veränderungen, die rein mechanischer Natur sind. Es entstehen Embolien in den kleinen Arterien und besonders in den Lungencapillaren. — Nach dem Zustandswechsel ist As_2S_3 an sich unwirksam und kann nur giftig sein, wenn es sich löst oder in andere wirksamere Verbb. übergeht. Diese Veränderungen erfolgen verschieden schnell in den verschiedenen Organen. — Per os ist As_2S_3 sehr wenig giftig, subcutan oder intramuskulär stark ätzend. Diese Wrkg. entwickelt sich langsam bis zur Nekrose. — In den Lungencapillaren erfolgt die Oxydation von As_2S_3 schneller. Es kann daher nicht nur lokal, sondern auch allgemeingiftig wirken, das erste bei hoher, das zweite bei geringerer Dosis. Nach der Oxydation lagert sich amorpher Granularschwefel ab, der nachträglich durch Oxydation resorptionsfähig wird. Möglicherweise geschieht dasselbe bei allen Sulfiden, die nachträglich zu SO_4 oxydiert werden. Dieses Zwischenstadium erfolgt je nach der Natur und den Eigenschaften des Sulfids und des Organs, wo es fixiert ist, mehr oder weniger schnell und intensiv. — Intravenös zugeführt, könnte As_2S_3 möglicherweise bei Lungenerkrankungen verwendbar werden. (Biochem. Ztschr. 121. 1—39. 15/8. [17/5.] Padua, Pharmakol. Inst.) MÜLLER.

G. Samson, *Über Blutveränderung nach peroraler Kochsalzgabe*. Einnahme von 10—20 g NaCl erzeugt beim n. Menschen Zunahme des NaCl im Blutserum absol. und prozentual. Der größte Teil des NaCl geht aber in die Gewebe, dabei steigt die Blutflüssigkeitsmenge durch Übertreten von Fl. aus den Geweben ins Blut auch dann, wenn kein W. getrunken wird. Mit dem W. gehen beträchtliche Mengen Eiweiß aus den Geweben ins Blut über. (Biochem. Ztschr. 118. 55—80. 27/6. [9/3.] Hamburg, Pharmakol. Inst. St. Georg.) MÜLLER.

S. G. Zondek, *Kalium und Radioaktivität*. In Verss. am an der Straubschen Kanüle arbeitenden isolierten Froschventrikel konnte Vf. bei Nachprüfung der Verss. von Zwaardemaker (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 173. 28; C. 1919. I. 562; vgl. auch Archives néerland. sc. exact. et nat. 5. 285; C. 1921. I. 1009) in Übereinstimmung mit Beobachtungen von R. LOEB in keiner Weise die Anschauung bestätigen, daß die K-Wrkg. auf der Radioaktivität des K beruhe. (Biochem. Ztschr. 121. 76—88. 15/8. [27/5.] Berlin, Pharmakol. Inst.) MÜLLER.

M. Arai, *Über die sekretionserregende Wirkung der salzsauren Aminosäuren auf das Pankreas*. Bei Hunden mit temporärer Pankreasfistel zeigte sich, daß die HCl-Salze des Glykokolls, des d Alanins, der d-Glutaminsäure und des Glycylglycins, in 1- bis 0,1-molarer Lsg. ins Duodenum eingespritzt, die Pankreasabsonderung anregen. Die Absonderung wird durch subcutane Adrenalin-, aber nicht durch Atropininjektion gehemmt. (Biochem. Ztschr. 121. 175—79. 25/8. [5/6.] Tokio, Sasaki Lab.) MÜLLER.

Robert Meyer-Bisch, *Untersuchungen über den Wasserhaushalt*. II. Mitteilung. *Über den Einfluß kleinster Kochsalz- und Zuckermengen auf die Brustganglymphe des Hundes. Ein Beitrag zur Kenntnis der Lymphagoga 1. und 2. Ordnung*. (I. vgl. Dtsch. Arch. f. klin. Med. 134. 185; C. 1921. I. 919.) Nach intravenöser Injektion von kleinen Mengen (0,3—1 g) NaCl nimmt der Eiweißgehalt der Lymphe zunächst ganz kurzdauernd zu, dann aber stark und fortschreitend ab. Die Ausfußgeschwindigkeit wird gar nicht oder nur vorübergehend und wenig gesteigert, nimmt im allgemeinen dauernd ab. Ebenso verhalten sich entsprechende Mengen Zucker und Pepton, das gleich dem Tuberkulin wie ein Lymphago₂um erster Ordnung wirkt. Es wird danach verständlich, daß in der Therapie das Tuberkulin

durch NaCl oder Zucker ersetzt werden kann. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 24. 381—90. 22/9. [27/7.] Göttingen, Med. Klinik.) SPIEGEL.

Eduard Friedberg, *Quantitative Messungen der zeitlichen Kaffeinausscheidung beim Menschen.* (Nach einer neuen biologischen Methode.) Das Kaffein wird aus dem mit Na_2CO_3 alkal. gemachten und mit w.-freiem Gips eingedampften und dann getrockneten Harn nach Extraktion des Fettes durch Bzn. mittels Chlf. durch 1 Side. Kochen unter Rückfluß extrahiert, der Rückstand in wenig Ringelsg. gel. und die Kaffeinmenge durch mkr. Beobachtung der Wrkg. auf isolierte Muskelfasern des Froschsartorius bestimmt. Die unterste Grenze der Bestimmbarkeit liegt bei 0,007 mg Kaffein. — Nach Aufnahme von Kaffein findet man im Harn außerdem physiologisch wirksame Methylxanthine, die durch Abbau im Organismus entstehen und von Chlf. aufgenommen werden. — Steigerung der Diurese erzeugt Steigerung der Kaffeinausscheidung, aber nicht streng proportional. — Die therapeutische Wrkg. des Kaffeins ist nur zum Teil von der Konz. im Blut abhängig, zum anderen vom W.-Gehalt des Organismus. Bei Hydrämie bewirken schon sehr kleine Dosen starke Diurese. — Noch bei Einnahme von 0,01 g reinen Kaffeins war es im Harn nachweisbar, ebenso nach Einnahme geringer Mengen Kaffee. — Wird Kaffein als Salz subcutan injiziert, so erscheinen die Methylxanthine spät im Harn. Das Mittel scheint also schlechter resorbiert zu werden als per os. Auch nach Rauchen kaffeinhaltigen Tabaks wird Kaffein resorbiert, anscheinend schnell und ziemlich vollständig. — Die Kaffeinausscheidung im Harn fällt steil ab, da wohl Kaffein schnell über die Methylxanthine hinaus abgebaut wird. — Eine Kaffeingewöhnung im Sinne einer gesteigerten Zerstörung bei chronischer Aufnahme besteht nicht. (Biochem. Ztschr. 118. 164—84. 27/6. [21/3.] Freiburg i. B., Pharmakol. Inst.) MÜLLER.

S. Seeliger und H. Gorke, *Das Verhalten von Thrombocyten und Leukocyten im strömenden Blut und den inneren Organen nach intravenöser Zufuhr von Witte-Pepton.* Vff. untersuchen die bereits bekannten Wrkgg. von Peptonen auf Blut (Verminderung der Leukocyten und Herabsetzung der Gerinnungsfähigkeit) des näheren. Aus den morphologischen Veränderungen des Blutes geht hervor, daß zwischen Peptonvergiftung und anaphylaktischem Shock deutliche Unterschiede bestehen. Pepton, in die Blutbahn gebracht, ruft eine Erschlaffung des venösen Gefäßsystems hervor, die sich in einer mit Blutdrucksenkung einhergehenden allgemeinen venösen Hyperämie und einer besonderen der an Blutentstehung und Blutverarbeitung beteiligten Organe äußert. Infolge dieser Erschlaffungshyperämie und der durch schnelle, aber minimale Herzkontraktionen hervorgerufenen Verlangsamung der Blutströmung tritt in den genannten Organen eine Stagnation auf, die auf den Blutplättchen eine den Funktionen und Eigenschaften dieser Blutelemente entsprechende Wrkg., reichliche Ansammlung und Verklumpung, hervorruft. Es tritt erhöhte Neubildung und verstärkter Zerfall der Thrombocyten ein. Auch die Leukopenie entsteht durch Ansammlung u. Zusammenballen in den Venencapillaren, wobei auch die Möglichkeit einer negativen Chemotaxis zu erwägen ist. Doch zeigt Pepton auch direkte Giftwrkg. auf Leukocyten, die so weit geschädigt werden, daß sie zum Teil dem Untergang anheimfallen. Ihre Zerstörung und Verarbeitung erfolgt durch Makrophagen, KUPFERsche Sternzellen und die mit phagocytären Eigenschaften ausgestatteten Megakaryocyten. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 24. 322 bis 340. 22/9. [4/6.] Breslau, Med. Klinik d. Univ.) SPIEGEL.

I. Tranbe und P. Klein, *Experimentelle Beiträge zur Theorie der Narkose.* Mit Hilfe des TYNDALLschen Kegels und Ultramikroskops fanden Vff. alle in W. schwer l. organischen Stoffe aus der Gruppe der Narkotica, sowie leichter l., zum mindesten teilweise kolloidal gel. Die scheinbar mangelnde Oberflächenaktivität der Narkotica, wie KW-stoffe und Halogenalkyle, bei stalagmometrischer Unters. ist

auf nicht genügend dispersen Zustand zurückzuführen. — Atropin usw. und schwer l. organische Säuren können je nach ihrem Dispersitätsgrad oberflächenaktiv und -inaktiv gewonnen werden. Wenn nur größere Submikronen vorhanden sind, erscheinen die Lsgg., stalagmometrisch untersucht, oberflächeninaktiv. Erzeugt man durch Zusatz von stärkerem Alkali bei kolloidalen Basen oder umgekehrt von stärkeren Säuren bei kolloidalen Säuren kleinere Amikronen, so werden die Lsgg. stalagmometrisch oberflächenaktiv. — Bei indifferenten kolloiden Stoffen aus der Gruppe der Narkotica ist diese Zertrümmerung noch nicht gelungen. Die stalagmometrisch oberflächeninaktiv erscheinenden Narkotica lassen sich bei genügender Dispersitätserhöhung als stark oberflächenaktiv erweisen durch Anreicherung an den Phasengrenzflächen (nach GIBBS). — Schwer l. Benzolkörper sind besonders hoch kolloidal und daher stark adsorptionsfähig an Kohle u. a. — Bei der Kataborese wandern organische Säuren oder Basen, soweit sie kolloidal gel. sind, zur Anode, während Chinolin zur Kathode wandert. — Wss. Lsgg. kolloider Stoffe und Suspensionen werden irreversibel ausgeflockt, wenn oberflächenaktive Nichtleiter in einer die Lsg. sättigenden Menge zugesetzt werden. — Vf. erklären so die schädliche oder tödliche Wrkg. der Narkotica. (Biochem. Ztschr. 120. 111—24. 3/8. [27/4.] Charlottenburg, Techn. Hochschule.) MÜLLER.

H. Fühner, *Die Wirkungsstärke der Narkotica. I. Versuche am isolierten Froschherzen.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 115. 235; C. 1921. III. 61.) Am nach STRAUB arbeitenden isolierten Froschventrikel wurde die Wirkungsstärke zahlreicher Narkotica im Vergleich zu 7 Vol.-%igen A. und gleichzeitig die Oberflächenaktivität nach TRAUBE stalagmometrisch gemessen. Es erwiesen sich einmal stark oberflächenaktiv in narkotischen Konz.: die Alkohole und ihre Derivv.; Paraldehyd, Aceton und Ä., weniger die Ester, als capillarinaktiv Benzol und die meisten halogenhaltigen Narkotica. Vf. findet somit, abgesehen von der ersten Gruppe, keine Proportionalität zwischen Oberflächenaktivität und narkotischer Kraft, dagegen läuft diese am Froschherzen der Löslichkeit in Salzsgg. annähernd parallel, indem der Wirkungsgrad mit abnehmender Löslichkeit ansteigt. (Biochem. Ztschr. 120. 143 bis 163. 3/8. [1/5.]) MÜLLER.

Georg Joachimoglu, *Die Wirkung einiger Verwandten des Chloroforms mit besonderer Berücksichtigung der Traubeschen Theorie über die Wirkung der Narkotica der Fettreihe.* Verschieden hoch chlorierte Methan-, Äthan- und Äthylenderivv. wurden auf ihre hämolytische und narkotische Wirkung am isolierten Froschherzen im Vergleich zur Oberflächenaktivität untersucht. „Oberflächenaktivität und Narkose haben für die geprüften Verbb. nichts miteinander zu tun.“ Das Ergebnis steht im Gegensatz zu den Anschauungen von TRAUBE. (Biochem. Ztschr. 120 203 bis 211. 3/8. [9/5.] Berlin, Pharmakol. Inst.) MÜLLER.

G. H. Whipple und F. S. Robscheit, *Eisen und Arsen in ihrer Beeinflussung der Blutregeneration nach einfacher Anämie. VI. Negative Wirkung bekannter Mittel auf die Kurve der Hämoglobinregeneration nach Blutverlust.* (V. vgl. HOOPER, ROBSCHKEIT und WHIPPLE, Amer. Journ. Physiol. 53. 263; C. 1921. I. 57). Ebenso wenig wie BLAUDSche Pillen (l. c.) wirken *Eisencitrat* subcutan und *Ocoferrin* per os. Die Wrkg. des Hämoglobins (l. c.) wird lediglich dem Pyrrrolkomplex zugeschrieben. As als *Na-Kakodylat* oder FOWLERSche Lsg. war wirkungslos. Alle Arzneiwrkgg. traten für Ersatz der Blutfarbstoffverluste hinter dem Einfluß von Fleisch zurück. (Arch. of internal med. 27. 591—603. Berkeley, Univ. of California med. school; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 436. Ref. MÜLLER.) SPIEGEL.

Jan Muszynski, *Wasserpfeffer (Polygonum Hydropiper L.). Ein neues hämostatisches Heilmittel an Stelle von Hydrastis canadensis.* Der mit 60—70%ig. A. bereitete Auszug des gepulverten Wasserpfeffers wurde in Mengen von 25 bis

40 Tropfen bei täglich 3—5maliger Anwendung mit guten Erfolge als blutstillendes Mittel angewandt. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 59. 469—70. 1/9. Warschau.) MANZ.

Werner Teschendorf, *Über die Gefäßwirkung organischer Kationen und ihre Beeinflussung durch anorganische Ionen*. Am Froschgefäßpräparat wirkt *Acetylcholin* noch in Verdd. 1:1 Milliarde bei Sommerfröschen, weniger stark *Cholinmuscarnin*, noch weniger *Guanidin*. *Tetramethylammoniumchlorid* steht zwischen dem ersten und zweiten. Die Tetraäthylverb. ist dem Guanidin sehr ähnlich. Die Tetrapropylverb. setzt den Gefäßtonus herab. — Die Gefäßkontraktion durch diese Mittel wird durch zweiwertige anorganische Kationen in der Reihenfolge Mg-Co-Sr-Ba gehemmt. Eine Umkehrung der Ba-Wrkg. kann bei Muscarin erzielt werden, wenn man das Präparat längere Zeit mit $BaCl_2$ in niedriger Konz. durchströmt; ebenso u. auch bei Acetylcholin, wenn man längere Zeit einen kleinen Überschub von OH-Ionen zusetzt. (Biochem. Ztschr. 118. 267—85. 27/6. [4/4.] Königsberg, Pharmakol. Inst.) MÜLLER.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

E. Frank, R. Stern und M. Nothmann, *Die Guanidin- und Dimethylguanidintoxikose des Säugetiers und ihre physiopathologische Bedeutung*. Neben der Schilderung der klinischen Symptome ist besonders die Erzeugung einer galvanischen Übererregbarkeit durch die Guanidine von Bedeutung. Sie zeigen sich vorzüglich befähigt, diejenigen Veränderungen der elektrischen Erregbarkeit hervorzurufen, die für spontane und experimentelle Tetanie als charakteristisch gelten. Dies wird auch durch die Ergebnisse bei Kombination mit Physostigmin und Acetylcholin, deren Wrkgg. eine sehr erhebliche Verstärkung erfahren, bestätigt. Dimethylguanidin, das 8-mal so giftig ist wie Guanidin, erzeugte bei der Katze einen Symptomenkomplex, welcher der Spasmophilie des Kindes außerordentlich ähnlich sah. Vf. stellen sich vor, daß bei der tonischen Innervation im Plasma des Skelettmuskels Dimethylguanidin entsteht, das erst die dauernde reibungslose Aufrechterhaltung des physiologischen Tonus gewährleistet. Die Epithelkörperchen wären dann mit der Aufgabe betraut, zu verhüten, daß an den einzelnen Stationen zuviel Dimethylguanidin entsteht; der entgiftende Komplex würde sich aus dem Plasma der Epithelkörperchen lösen, ins Blut übergehen und an allen Orten der Entstehung von Dimethylguanidin dämpfend eingreifen können. Die Fixation des Guanidins an die lebende Substanz hat wahrscheinlich irgend etwas mit der Lockerung der Ca-Bindung und der Verdrängung des Ca aus den Plasmakolloiden zu tun, was die Beseitigung der Symptome der Guanidintoxikose ebenso wie derjenigen der Tetanie durch Überangebot von Ca (PATON u. FINDLAY) erklären würde. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 24. 341—70. 22/9. [23/6.] Breslau, Med. Klinik d. Univ.) SPIEGEL.

Gustav Embden und S. Isaac, *Über den Einfluß der Phosphorvergiftung auf den Lactacidogengehalt des Kaninchenmuskels*. (Vgl. COHN, Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 253; C. 1921. III. 1209.) In den Spätstadien der akuten P-Vergiftung des Kaninchens tritt in der weißen Muskulatur eine sehr beträchtliche Lactacidogenverminderung auf, die an der roten nicht wahrgenommen werden kann. Der weiße Muskel ist also gegenüber der toxischen Einw. des P, wie gegenüber der n. Inanspruchnahme empfindlicher als der rote. (Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 263—70. 5/4. [6/1.] Frankfurt, Inst. f. vegetative Physiol. d. Univ.) GUGGENHEIM.

E. Adler und S. Isaac, *Über den Einfluß der Phosphorvergiftung auf den Lactacidogengehalt des Froschmuskels*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Muskeln des P-vergifteten Frosches zeigen eine beträchtliche Verminderung der Lactacidogen- H_2PO_4 , die um so größer ist, je länger die P-Vergiftung dauert. Der Blutzucker der P-vergifteten Tiere, welcher normalerweise 0,09—0,10% beträgt, sinkt auf 0,02—0,06%.

(Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 271—80. 5/4. [6/1.] Frankfurt, Inst. f. vegetative Physiol. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

A. Adam, Über den Einfluß des Fiebers auf den Phosphorsäurehaushalt des Muskels. (Vgl. vorst. Ref.) Bei dem Naganafieber des mit Grünfütterer ernährten Kaninchens zeigt sich eine mit der Dauer der Erkrankung fortschreitende Verminderung der Lactacidogen- H_2PO_4 des weißen Musculus biceps femoris. Bei reichlicher Haferfütterung ist der allgemeine Verlauf der Erkrankung ein leichterer, und dann entsprechend die Lactacidogenverminderung weniger deutlich. Sie kann trotz 3-wöchentlicher Dauer völlig fehlen. Hieraus geht hervor, daß der Fieberstoffwechsel an sich nicht notwendigerweise mit einer Lactacidogenverminderung verbunden zu sein braucht. Der W.-Gehalt der weißen Muskulatur nimmt während des Fiebers zu, der Gehalt an unl. organischer H_2PO_4 ab. Der rote M. semitendinosus zeigt im Verlaufe des Fiebers keine gesetzmäßige Verminderung des Lactacidogengehaltes. Dagegen zeigt der W.-Gehalt eine Zunahme, welche auch durch Haferfütterung nicht aufgehoben wird. Der weiße M. biceps femoris ist also auch gegenüber den Anforderungen des infektiösen Fiebers weniger widerstandsfähig als der rote M. semitendinosus. (Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 281—300. 5/4. [6/1.] Frankfurt, Inst. f. vegetative Physiol. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Heinz Lawaczek, Über den Mechanismus der Beeinflussung des Lactacidogengehalts von Froschmuskeln durch wechselnde Außentemperatur. (Vgl. vorst. Ref.) Durchschneidet man den gesamten Plexus ischiadicus einseitig, und verbringt alsdann die Winterfrösche in Temp. von 27—28°, so tritt sowohl auf der n. wie auf der operierten Seite ein Ansteigen des Lactacidogens ein, das nach 4 Tagen eben deutlich erkennbar ist und nach 8 Tagen Werte erreichen kann, die auch von frischen Sommerfröschen selten übertroffen werden. Bei noch längerem Aufenthalt im Brutschranke erfolgt bei den hungernden Versuchstieren ein Wiederabsinken des Lactacidogengehaltes, der aber dauernd höher blieb als derjenige von Fröschen, die im Eisschrank gehalten waren. Die Lactacidogenmobilisierung erfolgt also unabhängig von der Inervation. (Ztschr. f. physiol. Ch. 113. 301—12. 5/4. [6/1.] Frankfurt, Inst. f. vegetative Physiol. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Georges Blanc und Jean Caminopetros, Experimentaluntersuchungen über Herpes. Inoculation des Inhaltes eines Herpesbläschens auf die Kaninchenhornhaut ruft eine intensive Keratitis, eine solche unter die Dura mater eine tödliche Encephalitis hervor, die, klinisch und anatomisch-pathologisch, der von LEVADITI und HARVIER bei der epidemischen Encephalitis erhaltenen vergleichbar ist. Nach mehreren Hirnpassagen erhält man ein schneller und mit weniger ausgesprochenen Symptomen tödendes Virus „fixe“. Beschreibung der verschiedenen krankhaften Bewegungsphänomene, die auf eine Läsion oder Reizung des Mesencephalon schließen lassen. In der Nähe der Inoculationsstelle findet man eine Verdickung der Hirnhaut durch Infiltration mit Mononucleären, um die Gefäße eine Ansammlung eben dieser Leukocyten. Inoculation von Hirnmaterial eines an einer „Encéphalite herpétique“ zugrunde gegangenen Kaninchens auf die Kaninchenhornhaut führt zu typischer Keratitis. Auch hier kommt es gewöhnlich zum Tode unter Erscheinungen der Encephalitis. Zeitlich aufeinander folgende Inoculationen von 1. Herpesbläscheninhalt in die Augen, 2. von Hirnmaterial an Encephalitis krepiereten Kaninchen unter die Dura mater erweisen, daß eine starke lokale Rk. Immunität gegen die Inoculation des Virus unter die Dura mater erzeugen kann. (C. r. soc. de biologie 84. 767—70. 30/4.* Inst. Pasteur hellénique.)

RÖTHIG.

Richard Stephan und Erna Wohl, Untersuchungen über das proteolytische Serumferment. (Vgl. OELLER u. STEPHAN, Dtsch. med. Wchschr. 40. 1557; C. 1915. I. 1096.) Bei 56° inaktiviertes Serum vermag die Fällbarkeit von Casein durch Essigsäure vollkommen aufzuheben. Die Caseintrypsinmethode ist daher nicht ge-

eignet, die Hemmungswrkg. von aktivem Serum gegenüber Trypsin im Gegensatz zu inaktiven zu erweisen; doch wurden ganz entsprechende Ergebnisse auch mittels einer Fibrintrypsinmethode erhalten. Es ergab sich einwandfrei, daß die Hemmungswrkg. eines Serums gegenüber fermentativer Proteolyse durch die „Hitzeinaktivierung“ aufgehoben wird. Es sollte demnach bei geeigneter Versuchsanordnung gelingen, einen etwaigen Gehalt des Serums an proteolytischem Ferment zur Darst. zu bringen, wenn die bei der Hitzeinaktivierung beteiligte physikalische Zustandsänderung in einer Weise bewirkt wird, die nicht gleichzeitig das Ferment vernichtet. Als geeignetes Mittel erwies sich die Behandlung mit reinem Chlf. Danach vermochten 65% aller untersuchten Sera feine Fibrinflocken zu verdauen, während ohne die Vorbehandlung alle unwirksam waren. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 24. 391—406. 22/9. [28/7.] Frankfurt a. M., St. Marienkrankenhaus.) SPIEGEL.

Richard Stephan, *Proteolytisches Serumferment und Gerinnungsferment*. Das im Serum nachgewiesene proteolytische Ferment (vgl. STEPHAN u. WOHL. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 24. 391; vorst. Ref.) ist wahrscheinlich mit dem Gerinnungsferment identisch. Jedenfalls ließ sich zeigen, daß beide in ihren Mengenverhältnissen einander parallel gehen, daß einer Konzentrationssteigerung oder -verminderung des einen stets auch eine solche des anderen entspricht, daß beide auch einer gemeinsamen Mutterzelle entstammen und ihre Abgabe an das Blut einer spezifischen Funktion des retikulären Zellsystems entspricht. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 24. 407—23. 22/9. [15/8.] Frankfurt a. M., St. Marienkrankenhaus.) SPIEGEL.

J. A. Murto, *Über die Thermoresistenz der Syphilisera. II. Thermoresistenz der Reagine*. Von der Luesinfektion bis zum Auftreten der Sekundärsymptome lassen sich drei Phasen der „Antikörper“-Produktion unterscheiden: Während der Entw. der Induration werden nicht vorhandene oder geringgradige „Antikörper“ bei 56° innerhalb 30 Minuten vollständig vernichtet. Von der Induration bis zum Auftreten der Sekundärsymptome findet sich im Serum eine wachsende Menge thermolabiler, bei 56° in 4 Minuten zu vollständiger Vernichtung gelangender „Antikörper“. Vom Beginn der Sekundärsymptome ab entwickeln sich im Serum verhältnismäßig thermostabile „Antikörper“. Erhitzte Sera erzeugen in jedem Fall eine schwächere WaR. als unerhitzte. Die Stärkedestruktion findet bei 60° sehr viel schneller statt, als bei niedrigeren Temp. Die einzelnen Sera vertragen verschieden die verschiedenen Erhitzungsgrade. Die wassermannpositive Eigenschaft des Luesserums verschwindet meistens bei Erhitzung auf 60° binnen 2 Stdn. Die Umwandlungen der Luesserera durch die Temp. steht im Einklang zu kolloidchemischen Verhältnissen. (Acta soc. med. fennicae „Duodecim“ 1. 1—28. 1920.) KLIENEBERGER.**

David Thomson, *Untersuchungen über die Biochemie von Bakterien und anderen Eiweißkörpern unter besonderer Berücksichtigung der Immunitätsprobleme. II. Präparation von entgifteten Vaccinen*. (I. vgl. Lancet 200. 795; C. 1921. III. 743.) Die aus den verschiedenen Extrakten (l. c.) gefällten Stoffe werden nach Waschen mit A. (die Fällung aus alkoh. Extrakt ohne solche) im gleichen Verhältnis wieder vereinigt und in 50 cem n. Salzlsg. mit 5% Phenol aufgeschwemmt und liefern so eine ungiftige Vaccine. Die toxischen Substanzen finden sich in den alkoh. Waschwässern und sind, da durch A. und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nicht fällbar, keine genuinen Eiweißstoffe. Sie zeigten (beim Gonococcus) keine Antigennatur (Komplementbindungsprobe). (Lancet 200. 849—53; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 497—98. Ref. FELIX.) SPIEGEL.

R. Bauer und W. Nyiri, *Zur Theorie der Meinickereaktion. (Dritte Modifikation)*. Es ließ sich weder im n., noch im luetischen Serum eine überwiegend positive Ladung der Eiweißteilchen, bezw. deren Abbauprod. (Aminosäuren, Peptide usw.) überhaupt, noch eine Differenz in derselben zwischen Lues- u. Nor-

malserum nachweisen. Es ist daher nicht möglich, die Meinickerk. (Dritte. Modifikation) als einfache kolloidchemische Rk. aufzufassen. (Wien. klin. Wchschr. 34. 427—28. 1/9. Wien, Krankenh. Wieden.)

BORINSKI.

M. Klostermann und W. Weisbach, *Über die chemische Zusammensetzung der Flocken bei der Sachs-Georgi-Reaktion zum Nachweis der Syphilis.* Der größte Anteil der bei der SACHS-GEORGISCHEN Rk. entstehenden Flocken erwies sich bei der Analyse als Lipoide. Die Eiweißmenge ist ganz unbedeutend; das Verhältnis ist 9:1. Es ist aber zu berücksichtigen, daß das Globulin in W. das siebenfache seines Trockenvolumens einnimmt. Das Volumenverhältnis wäre daher 9:7, woraus sich ergibt, daß kolloidchemisch die Globulinmenge als starkes Agens anzusehen ist. Der verwendete Extrakt enthielt in 200 ccm 0,244 g ätherl. Substanzen. Der größte Teil ließ sich in den Flocken wieder nachweisen. Die Unterss. stützen die Auffassung von SCHMIDT (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 69. 513; C. 1912. I. 1492), daß bei dem Fällungsvorgange die Globuline das Fällungsmittel, das Extraktkolloid das gefällte Kolloid darstellen, wobei die Globuline die elektrisch negativ geladenen Extrakteilchen umlagern und entladen. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1092—94. 15/9. Halle a/S., Hyg. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

J. Cotte, *Über die chemotaktische Bedeutung der periovalären Chorions beim Seeigel.* Eine sichere Entscheidung darüber, ob die chemotaktische Substanz, welche die Seeigelspermatozoen zum Kontakt mit den Eiern bringt, der Chorionscheide eigentümlich ist und innewohnt oder vom Ei abgesondert und von der Hülle absorbiert wird, liegt nicht vor. Indessen spricht mehr für die zweite Hypothese; sie erscheint zutreffend für die Substanzen, durch welche die Bewegungen der Spermatozoen aktiviert werden. (C. r. soc. de biologie 84. 794—96. 30/4. [19/4.]* Marseille, Lab. MARION.)

RÖTHIG.

Hanns Löhr, *Die Beziehungen des Agglutiningehaltes der Muttermilch zu dem mütterlichen und kindlichen Serum bei typhösen Erkrankungen.* Bei typhösen Wöchnerinnen ist sofort nach der Geburt der Agglutiningehalt in der Milch erheblich höher als im Blutserum; weiterhin unterliegt er Schwankungen, die von der Zus. der Milch abhängig sind. Eine gesetzmäßige Beziehung zwischen Titer der Milch und des Serums scheint nicht zu bestehen, die Drüsenzellen scheinen sich aktiv an der B. der Agglutinine zu beteiligen. Aus der Milch konnten länger als aus dem Blute Bacillen gezüchtet werden. Sie werden von der Drüse sezerniert, können nach völligem Versiegen der Milch wochenlang latent im Drüsengewebe bleiben und bei erneuter Drüsentätigkeit infolge künstlicher Reize wieder mobilisiert und ausgeschieden werden. Der Agglutinintiter der Milch kann ähnlich wie derjenige des Blutserums durch unspezifische Reize in die Höhe getrieben werden. Durch Säugung gehen die Agglutinine in das Serum der Säuglinge bei ungeschädigtem Darmepithel über. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 24. 371—80. 22/9. [2/6.] Kiel, Med. Univ.-Klin.)

SPIEGEL.

Eberhard Wildbrand, *Schweißabsonderung und Blutzusammensetzung.* Im elektrischen Schwitzbad erfolgt Eindickung des Blutes. Wenn 25% der Blutflüssigkeit aus den Gefäßen verschwunden war, trat Kollaps ein. Je größer die Perspiration, um so größer ist die aus dem Blut austretende Wassermenge. Zunächst geben die Gewebe ihr W. ab, dann erst das Blut. Aus dem Blutserum verschwinden gleichzeitig Eiweiß u. NaCl, parallel der Stärke der Perspiration. Die Gewebe halten ihr NaCl zäher fest als das Serum. — Fettgehalt und Rest-N. des Blutes schwankten nicht beträchtlich. (Biochem. Ztschr. 118. 61—65. 27/6. [29/3.] Hamburg, Pharmakol. Inst. St. Georg.)

MÜLLER.