

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band I.

Nr. 19.

12. Mai.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

R. J. Meyer, *Die Deutsche Nomenklatur-Kommission*. Vf. gibt einen histor. Überblick über die moderne chem. Nomenklatur u. weist auf einige allgemeine Grundsätze der anorgan. Abteilung der Deutschen Nomenklatur-Kommission hin. (Naturwissenschaften 14. 269—71. Berlin.) JOSEPHY.

C. G. Bedreag, *Physikalisches System der Elemente*. II. Im Anschluß an frühere Arbeiten (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 766. Ann. scient. Univ. Jassy 13. 62; C. 1924. II. 1877. 1925. I. 2141. 325) gibt Vf. eine diskutierende Darst. der Periodizität der chem. Elemente unter besonderer Berücksichtigung der modernen Theorien der Atomstruktur u. der Spektren. Er zählt die nach dem von ihm vorgeschlagenen Schema in 6 Perioden, sowie 18 Kolonnen u. 18 Familien eingeteilten Elemente auf u. entwirft ein Schema der Verteilung ihrer Elektronenhülle je nach der Valenz, mit der sie sich betätigen. Die Variationsmöglichkeiten der Valenzbetätigung werden mit entsprechenden Abweichungen numer. Größen bei der Entw. Fourierscher Reihen in Analogie gesetzt. Die bei verschiedener Valenzbetätigung eines Elementes vor sich gehenden Umordnungen in seiner Elektronenhülle sind mit Energieänderungen verknüpft, deren Größen Vf. auf andere Weise aus thermochem. Daten gewinnt; auch sollen die mit diesen Energieänderungen äquivalenten $h\nu$ -Werte mit den Absorptionsbanden der betr. Verbb. in enger Beziehung stehen. Weiterhin wird die Möglichkeit einer elektrostat. Berechnung der verschiedenen Energieniveaus der Elemente diskutiert u. mit den Diskontinuitäten der K- u. L-Absorption in Parallele gesetzt; im übrigen die von BOHR, SOMMERFELD u. a. entwickelten Anschauungen geschildert. Ferner glaubt Vf. im Voltaeffekt ein Mittel zu finden, mit dessen Hilfe die Elektronenanordnungen in den äußersten Niveaus sich präzisieren lassen. (Ann. scient. Univ. Jassy 13. 315—45.) FRANKENBURGER.

C. G. Bedreag, *Der Volta-Effekt*. Vf. stellt Beziehungen zwischen dem Voltaeffekt u. dem „physikal. System der Elemente“ (vgl. vorst. Ref.) her, indem er einen Parallelismus zwischen dessen Größe u. der Stellung der betreffenden Elemente in diesem System konstatiert. Andererseits hängt er aber auch noch in komplizierter Weise von der molekularen Bindung der Atome u. dem Vorhandensein einer mono- oder multimolekularen Adsorptionsschicht von Gasen ab. Der Voltaeffekt ist eine komplexe Funktion der Energie, welche beim Elektrizitätsübergang aus einer Oberfläche in eine andere geleistet werden muß; ein eindeutigeres Bild der dabei vor sich gehenden Energieumsetzungen gibt der photoelektr. bzw. der mit X-Strahlung hervorgerufene lichtelektr. Effekt. (Ann. scient. Univ. Jassy 13. 346—59. Univ. Jassy.) FRBU.

Kurt Hess, *Zur Raumchemie der Stickstoffverbindungen*. Vf. gibt einen geschichtlichen Überblick über die Stereochemie der Stickstoffverb., die für das fünfwertige, also koordinativ vierwertige N-Atom zu demselben Modell wie beim C-Atom führt. Die Existenz von Isomeren besteht auch hier nur dann, wenn alle vier Valenzen im Kation mit verschiedenen Radikalen besetzt sind. Schwieriger ist es, ein Modell für den koordinativ dreiwertigen Stickstoff aufzustellen. Auf Grund eigener Vers. über den d,l-Methyl-i-pelletierin u. d,l-Methylconhydrinon (vgl. HESS u. GRAU, LIEBIGS Ann. 441. 101; C. 1925. I. 1319) kommt Vf. zu der Ansicht, daß das abweichende Verh. des koordinativ ungesätt. N-Atoms nicht so aufzufassen ist, daß in koordinativ ungesätt.

N-Verbb. die Valenzen in einer Ebene liegen. Für diese Verbb. müssen besondere dynam. Verhältnisse berücksichtigt werden. Eine Prüfung durch Spaltungsvers. infolge Autoracemisierung ist hier nicht möglich. Die räumliche Wirkungsweise kann aber in Verb. mit dem räumlich starren C in doppelter Bindung oder in besonderen Ringanordnungen mit ihm in Erscheinung treten. (Naturwissenschaften 14. 183—88. Berlin-Dahlem.)

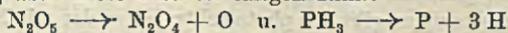
JOSEPHY.

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewichte in Systemen mit Phasen, die durch eine halbdurchlässige Wand getrennt sind*. XIV. (XIII. vgl. S. 2281.) Es werden einige Eigenschaften der isoton. Kurven in Dreistoffsystemen mit zwei fl. Phasen abgeleitet. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 36—47.)

SAHMEN.

Hermann Mayer, *Die Größe der Energiequanten im Vergleich zu den bei chemischen Reaktionen freiwerdenden Energiemengen*. Es werden die Energiequanten für die einzelnen Wellenlängen des Spektrums in Grammc calorien umgerechnet u. mit der Avogadroschen Zahl multipliziert. Aus einer Tabelle des Originals kann ersehen werden, daß im ultraroten Gebiet die Wärmetönungen geringer sind, als die sonst bei chem. Rkk. pro Mol. auftretenden. Im sichtbaren Gebiet entsprechen sie etwa denselben, während sie im Ultraviolett bedeutend größer werden u. für Röntgenstrahlen das 10^3 -fache derselben betragen. Nach dem Einsteinschen Quantenäquivalenzgesetz gehen nur Vorgänge vor sich, bei denen das aufgenommene oder abgegebene Energiequantum mindestens der Anregung eines Mol. entspricht. Bei photochem. Rkk. muß ein primäre Energie aufnehmender Prozeß angenommen werden, welcher häufig in einer endothermen Rk. wie $\text{Br}_2 = 2\text{Br} - 46000 \text{ cal}$ sich äußert, u. diese Rkk. können nur durch Strahlen ausgelöst werden, deren Energie groß genug ist; d. h. $Nh\nu$ muß, in Grammc calorien ausgedrückt, größer sein als die Wärmetönung der Rk. Voraussetzung dabei ist, daß das Licht absorbiert wird. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 306—08. Düsseldorf.) ENSZLIN.

S. C. Roy, *Über das Gesetz und den Mechanismus einer monomolekularen Reaktion*. Vf. weist auf die Analogie zwischen photoelektr. Elektronenemission u. photochem. Rk. einerseits u. thermochem. Rk. u. therm. Elektronenemission andererseits hin u. zeigt, daß die Wrkg. einer Strahlung hoher Temp. auf ein kaltes System nicht dieselbe sein kann wie die Wrkg. einer Strahlung, die mit einem System im Temperaturgleichgewicht steht. Vf. betrachtet dann den *Mechanismus einer photochem. monomolekularen Rk.*: $[A B] \rightleftharpoons A + B$, in der die einzelnen Glieder aktiviert sind. Die Gleichung, die er hierfür ansetzt, lautet: $h\nu \rightleftharpoons \frac{1}{2}\mu v^2 + \Phi$, worin μ die reduzierte M. der reagierenden Bestandteile, v die Geschwindigkeit, mit der bei einer Dissoziation die Molekülkomponenten auseinanderfliegen, u. Φ die Trennungsarbeit bedeuten. Die Strahlung, die diese Dissoziation hervorruft, besteht, wie Vf. auseinandersetzt, nicht aus einem bestimmten $h\nu$, sondern alle $h\nu$, die innerhalb eines bestimmten Bereiches liegen u. ein gewisses $h\nu_0$ überschreiten, sind an der Rk. beteiligt. Für die Reaktionsgeschwindigkeit, die nur von der Energiedifferenz des n. u. aktivierten Zustandes abhängt, leitet Vf. eine Gleichung ab. Diese wird an einigen Rkk.:



sowie einigen Rkk. von Estern in Lsg. geprüft u. in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Geschwindigkeiten gefunden. Eine neuere Unters. von D. SMITH (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1862; C. 1925. II. 2194) über den Zerfall von SO_2Cl_2 in SO_2 u. Cl_2 schließt sich gut an die Berechnungen des Vfs. an. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 110. 543—60. London, King's Coll., Phys. Research Lab.)

HANTKE.

Alfons Klemenc, *Metalle und Salpetersäure. Ein Beitrag zur Kenntnis heterogener Reaktionen*. In früheren Arbeiten hat Vf. gefunden, daß die reine HNO_3 zur Nitrierung u. Oxydation unwirksam ist. (KLEMENC u. SCHOELLER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 141. 231; C. 1925. I. 942.) Sie empfängt ihre Reaktionsfähigkeit erst

durch Zusammentreten mit HNO_2 zur sogenannten E-Säure. Auf Grund dieser Auffassung versucht Vf., die Kinetik der Auflösung von Metallen in HNO_3 quantitativ zu erfassen. Es wird die Nernst-Brunnersche Formel für heterogene Rkk. mit einer Erweiterung benutzt, deren Zulässigkeit an dem Beispiel der Auflösung von J in KJ nachgewiesen wird. Es gelingt so dem Vf., den Vers. von DRAPIER (Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 142; C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 338 [1914]) betreffend das Verh. von HNO_3 gegen Cu zu deuten. Der genannte Autor hatte feststellen können, daß die Auflösungsgeschwindigkeit eines in HNO_3 rotierenden Cu-Zylinders mit wachsender Rotationsgeschwindigkeit abnimmt. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 150—55. Washington D. C., Nat. Research Council.) HEIMANN.

P. W. Bridgman, *Einige physikalische Eigenschaften von Einkristallen von W, Sb, Bi, Te, Cd, Zn und Sn.* (Vgl. S. 1513.) Es wird ein Verf. zur Darst. von Einkristallen beschrieben, wobei ein besonderes Schmelzgefäß verwendet wird. Vf. hat dann die physikal. Konstanten, nämlich die lineare Kompressibilität, die elast. Konstante, den linearen Ausdehnungskoeffizienten, spezif. elektr. Widerstand, Temp.- u. Druckkoeffizienten des Widerstandes von Einkristallen der Metalle Zn, Cd, Bi, Sb, Te, Sn u. W bestimmt. (Ztschr. f. Metallkunde 18. 90—91. Berlin.) LÜDER.

K. Spangenberg, *Neuere Untersuchungen zum Wachstum und zur Auflösung von Kristallen.* (Vgl. Ztschr. f. Kristallogr. 61. 189; C. 1925. I. 2282.) Zusammenfassender Vortrag über die Unters. des Vfs., von VALETON u. anderen über das Wachstum u. die Auflösung von Kristallen. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 304—06. Kiel.) ENSZ.

R. Macheleidt, *Die Dichten wäßriger Lösungen in graphischer Darstellung.* (Vgl. Kali 18. 238; C. 1924. II. 1960.) Ausbau der in einer früheren Abhandlung geäußerten Erwägungen. Der Einfluß der Konz. auf die D. wird rechner. erfaßt. Für die einzelnen Lsgg. werden auf der einen Seite einer Geraden die Konz. u. auf der anderen die dazu gehörigen Werte der D.D. aufgetragen, so daß es möglich ist, mit Hilfe dieser Einteilung, welche für jeden Stoff verschieden ist, bei Kenntnis der einen Größe die andere sofort abzulesen. Der Einfluß der Temp. wird durch die Projektion von räumlichen Koordinaten in die Ebene wiedergegeben. (Kali 20. 74—78. 88—92. Wiesack bei Gießen.) ENSZLIN.

S. K. Tweedy, *Theorien der Katalyse.* Literaturzusammenstellung. (Chemistry and Ind. 45. 77—80. 157—59.) HAASE.

G. R. Levi, *Verschiedene Arten Thoriumoxyd und deren katalytische Wirkung bei der Dehydratation des Alkohols.* (Vgl. S. 2529.) Die von den Vff. untersuchten Präparate waren: 1. Thoriumhydrat, lufttrocken, 2. Thoriumhydrat, bei 80° getrocknet, 3. Thoriumhydrat, bei 120° getrocknet, 4. Thoriumoxyd aus dem Hydrat, bei 340° getrocknet, 5. Thoriumoxyd, aus dem Hydrat, bei 1050° getrocknet, 6. Thoriummetaoxyd, aus dem Oxalat durch Erhitzen auf 750° , 7. Thoriummetaoxyd, aus dem Nitrat durch Erhitzen auf 750° . — Das Thoriumhydrat wurde durch Fällen einer Lsg. von $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ mit Ammoniak erhalten. Die durch Erhitzen auf niedrigere Tempp. erhaltenen Präparate enthielten aus diesem Grunde noch Ammoniumsalze (bis 2,4%). Die Wirksamkeiten der Katalysatoren wurden bei 340° bestimmt. Die Überleitung des A. geschah im CO_2 -Strom, ebenso die Überführung des gebildeten Äthylens in das Azotometer. Aus den Versuchsergebnissen ergaben sich folgende Beziehungen über die verschiedenen Präparate: Das n. Thoriumoxyd u. das Metaoxyd sind kristallin u. ident. Das sogenannte Metaoxyd ist demnach keine besondere Form. Es existiert nur eine amorphe Form des ThO_2 , die auch über 300° beständig ist. Das nach den gewöhnlichen Darstellungsmethoden erhaltene Thoriumhydrat ist amorph u. geht beim Erhitzen auf 300° in die amorphe Form des ThO_2 über. Die kristalline oder amorphe Struktur des Thoriumoxyds hat keinen bemerkenswerten Einfluß auf die dehydratisierende Wrkg. der betreffenden Katalysatoren. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 419—22. 1925. Mailand, Politecnico.) ZANDER.

C. Sandonnini, *Reaktionen in Gegenwart von Kohle*. Die zu den Verss. verwandte Kohle war aus kanad. Pappelholz durch Tieftemperaturdest. gewonnen, bei 850° mit Wasserdampf gewaschen, mit sd. HCl behandelt u. danach wieder mit Wasserdampf bis zum Verschwinden der Chlorrk. gewaschen. Die so erhaltene Kohle enthielt nur Spuren Kieselsäure. Zu den Verss. wurde sie fein gepulvert. — Eine in einem Quarzgefäß befindliche schwach sd. $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von *Oxalsäure* wurde 3 Stdn. lang der Einw. einer Bogenlampe ausgesetzt, wobei keine merkbare Veränderung eintrat. Nach Zusatz verschiedener Mengen Kohle erfolgte auch nur geringe Zers., die hauptsächlich der Adsorption durch die Kohle zuzuschreiben war. Der Zusatz von *Uranyl-sulfat* verursachte dagegen erhebliche Zers., die aber bei gleichzeitigem Zusatz von Kohle u. Uranyl-sulfat bis auf ungefähr die Hälfte zurückging. — Weiterhin wurde die Rk. zwischen *p-brombenzolsulfonsaurem Kalium* u. KOH für sich u. in Ggw. von Cu u. Kohle unter Belichtung u. im Dunkeln untersucht. Die Wirksamkeiten von Kohle u. Licht, jedes für sich, sind nur gering; ebenso übt die Kombination von beiden keine besondere Beschleunigung auf die Rk. aus. Cu allein wirkt ziemlich beschleunigend; die Wrkg. wird durch die Ggw. von Licht stark erhöht. Die Wrkg. der Kombination von Kohle u. Cu ist schon im Dunkeln viel intensiver als die Summe der Einzelwrkgg. beider Komponenten. Die Kohle wirkt hierbei nicht katalyt., sondern durch ihre große Oberfläche indirekt (auf die Verteilung des katalyt. wirksamen Cu). Von verschiedenen dargestellten Cu-Präparaten erwies sich Picardkupfer als dem durch Red. mit Hyposulfit erhaltenen Cu überlegen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 427—32. 1925. Padua, Univ.)

ZANDER.

L. Andrussow, *Über die katalytische Ammoniakoxydation*. (Vgl. S. 2677.) Es werden die Einflüsse der Temp. u. der Strömungsgeschwindigkeit auf die katalyt. Oxydation des NH_3 untersucht, u. das Verh. der reinen Komponenten (NO , NH_3 u. $\text{NO} + \text{NH}_3$) an derselben Kontaksubstanz geprüft. Die Wrkg. des Katalysators ist von seiner Oberfläche abhängig u. erreicht ihr Maximum erst nach einigen Verss. Bei der Verbrennung des NH_3 mit Luft tritt schon bei 160° eine Rk. ein. Bei 300° beträgt die Ausbeute an NO 9% N_2 . Bei 550—600° tritt eine Abhängigkeit der Ausbeute von der Verweilzeit am Kontakt ein. Die Ausbeuten an NO fallen nach Erreichen eines Maximums bei einer Temp., welche um so höher ist, je kleiner die Verweilzeit ist. Bei 1000° konnten so noch Ausbeuten von 90% erreicht werden. Bei niedrigen Temp. bildet sich fast ausschließlich N_2 . Bei 400° ist die Menge unzersetzten NH_3 schon sehr klein u. über 550° ist das Hauptprod. der Umsetzung NO . Der Zerfall des NH_3 am Pt ist insofern stark von der Kontaksubstanz abhängig, als die Netze, welche eine schlechte Ausbeute bei der Verbrennung geben, eine hohe Zers. des NH_3 geben. Diese tritt schon etwas unter 480° ein, dann steigt der Dissoziationsgrad rasch an. NO zers. sich an Platinkontakten schon unterhalb 500°. Treffen nun NH_3 u. NO bei diesen Temp. zusammen, so findet unter Erhöhung des Zersetzungsgrads beider Stoffe eine Verbrennung statt. Der Grad der Zers. in % wurde berechnet. Er beträgt bis 45%. Als Verbrennungsprodd. des NH_3 mit Luft konnten NO u. NO_2 bestimmt werden. Eine Red. leicht oxydierender Lsgg. tritt nicht ein. Hydroxamsäure konnte nicht beobachtet werden. Der Mechanismus der Oxydation geht stufenweise wahrscheinlich über das *Nitroxyl HNO*. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt u. graph. aufgezeichnet. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 321—32. Berlin, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.)

ENSZLIN.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

H. G. Grimm und **A. Sommerfeld**, *Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit den chemischen Valenzzahlen*. Vff. stellen Beziehungen zwischen den spektroskop. ermittelten Anordnungen der Außenelektronen, sowie der Struktur der darunter befindlichen „Rumpfe“ der Atome der einzelnen Elemente

u. der chem. Valenzbetätigung derselben auf. Die spektroskop. Darlegungen gründen sich auf einer, näher ausgeführten Klassifizierung der Serienbezeichnungen, bei welcher sämtliche, für die Energieniveaus der betreffenden Atome maßgebenden Terme Berücksichtigung finden. In Verfolg der von STONER gegebenen Theorie läßt sich der Abschluß einer Untergruppe des period. Systems durch die Quantenzahl $j = 0$, d. h. gesamtes Impulsmoment des Atoms $= 0$ kennzeichnen; auch für die einem solchen Abschluß unmittelbar folgenden oder vorangehenden Elemente läßt sich der j -Wert aus der Systematik des period. Systems bestimmen. Die diese Sätze bestätigenden spektroskop. Tatsachen werden ergänzt. Das verschiedene spektroskop. u. chem. Verhalten von Ag einerseits, Cu u. Au andererseits wird durch den spektroskop. Charakter des Grundterms der vorhergehenden Elemente erklärt; im Anschluß an die Verschiedenheit des spektroskop. Verhaltens der vorhergehenden Elemente Ni u. Pt einerseits, Pd andererseits neigen Cu u. Au zu „unabgeschlossenen Zuständen“ mit $j = 3$ oder 4, das Ag^+ -Ion zu der bei ihm stabilsten Anordnung mit $j = 0$. Eine weitere, eingehend durch tabellar. Material gestützte Betrachtung des chem. Verhaltens der einzelnen Elemente läßt erkennen, daß neben der Tendenz zur B. der „Edelgaskonfiguration“ von 8 u. 18 Außenelektronen auch die B. von „Zweier-“ u. „Viererschalen“ angestrebt wird, deren bevorzugte Stabilität aus der Stonerschen Untergruppeneinteilung (die auf spektroskop. Daten beruht) ebenfalls hervorgeht. So tritt die Tendenz zur B. von Zweierschalen neben der, bei maximaler Valenzbetätigung sich kundtuenden Erstrebung der Achter- bzw. Achtzehnerschale bei der Valenzbetätigung der Elemente der sogenannten Nebenreihen hervor; in manchen Fällen scheint sie stabiler als die Edelgaskonfiguration zu sein. Die Unterschiede, die zwischen analogen Verb. chem. verwandter Elemente bestehen, können oftmals auf die Verschiedenheit des Atomrumpfes zurückgeführt werden, der unter den analog gebauten Außenelektronenschalen liegt. Für die Tendenz zur B. von Viererschalen sprechen die scharfen Unterschiede zwischen der 4. u. folgenden Gruppe des period. Systems, sowie die Tatsache, daß diejenigen chem. Verb., in deren Moll. die Gesamtzahl der Valenzelektronen $= 8$ ist, in einer analog dem Diamanten gebaute Krystallstruktur sich aufbauen u. nicht mittels heteropolarer, sondern „homöopolarer“ Bindung zusammenhalten; die Deformation der Elektronenbahnen scheint bei ihnen zum Umklappen des Ionen- in ein Molekülgitter zu führen. So scheint in Verb. wie AlN, BeO, ZnS dieselbe Elektronenkonfiguration wie beim Diamanten vorzuliegen. Endlich wird noch mittels energet. Überlegungen, vor allem auf Grund von Kreisprozessen gezeigt, daß das Zustandekommen polarer oder nichtpolarer Bindungsart quantitativ vom Energiegehalt insofern abhängt, als sich stets diejenige dieser beiden Möglichkeiten einstellt, bei der die freie Energie des entstehenden Gebildes den kleineren Wert besitzt. (Ztschr. f. Physik 36. 36—59. Würzburg, Univ. München, Inst. f. theor. Physik, Univ.) FRANKENBURGER.

P. A. M. Dirac, *Quantenmechanik und eine vorläufige Untersuchung des Wasserstoffatoms*. Mathematisch. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 110. 561—79.) HANT.

Viktor Trkal, *Zur Dynamik des Heliumatoms*. Vf. leitet eine Gleichung für die Gesamtenergie des neutralen Heliumatoms ab, indem er vom singulären Fall des Dreikörperproblems ausgeht, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die Summe der Quadrate der Entfernungen der beiden Elektronen vom Kern zu jeder Zeit konstant ist. Der erhaltene Ausdruck könnte einen mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmenden Wert liefern, doch bestehen noch einige rechnerische Schwierigkeiten. (Ztschr. f. Physik 36. 194—214. Prag, Inst. f. theoret. Physik d. tschechischen Karls-Univ.) HANTKE.

Hawksworth Collins, *Die Struktur von Jod*. Aus Werten über relative Voll. u. Bildungswärmen wird die atomare Zus. des Jods zu Na_4Cl berechnet. (Chem. News 132. 165—70.) JOSEPHY.

Erich Regener, *Beitrag zur Aufklärung der „Subelektronen“*. Unter Benutzung von Versuchen von **R. Sanzenbacher**. Der Übergang aus dem „Elementarquantumgebiet“ mit n Ladungen in das „Gebiet der Subelektronen“, den sog. krit. Teilchenradius, wird durch Ladungsmessungen an einzelnen verdampfenden Hg-Teilchen, bei denen sich dieser Übergang automat. vollzieht, verfolgt. Je nachdem ob ein kleiner Hg-Vorrat vorsichtig oder etwas stärker erhitzt wird, werden stabile oder stark verdampfende Hg-Teilchen erhalten. Die Ladungsmessungen ergaben, daß die stabilen Teilchen, wenn sie genügend klein sind, die Elementarladung unterschreiten, während die stark verdampfenden Teilchen die Elementarladung meist behalten, auch wenn sie durch Verdampfen in das Subelektronengebiet der kleinen Radien gelangt sind. Die Verss. wurden in CO_2 , Luft u. H_2 ausgeführt. Während in CO_2 u. Luft die Ladung bei kleiner werdendem Teilchenradius konstant blieb, trat in H_2 bisweilen der Fall ein, daß die Ladung mit sinkendem Radius abnahm, was Vf. auf Störung der Ladungsmessungen in der Oberflächenschicht des Teilchens zurückführt. Da der Verdampfungsprozeß auf den Ladungswert der Teilchen keinen Einfluß hat, so können diese Messungen zum Beweis für die Nichtexistenz der Subelektronen dienen. (Naturwissenschaften 14. 219—23. Stuttgart.)

JOSEPHY.

Hertha Sponer, *Zur Frage der Dissoziationsarbeit von Stickstoff und Sauerstoff*. HOGNESS u. LUNN (Physical Review [2] 26. 786 [1925]) fanden, daß bei 17 V nur N_2^+ -Ionen u. von 24 V ab daneben auch N^+ -Ionen auftreten. Vf. nimmt an, daß die Differenz von 24—17 V (16,5 V nach neueren Messungen der Vf. [vgl. S. 1106]) zur Anregung des Molekülions verwandt wird. Unterhalb 24 V kann das Molekülion nicht so dissoziieren, daß ein Atomion dabei auftritt, denn das Molekülion muß als Energie mindestens die Dissoziationsenergie u. die Ionisierungsenergie eines N-Atoms enthalten, um bei einem Zusammenstoß mit einem N_2 ein Atomion liefern zu können. Die Differenzenergie $24 - 16,5 = 7,5$ V würde die Dissoziationsarbeit des Molekülions bestimmen. Die entsprechende Betrachtung wird für das Molekülion des O_2 angestellt, u. die verschiedenen Werte der Dissoziationsarbeit einiger Forscher werden diskutiert. (Naturwissenschaften 14. 275. Berkeley [Cal., Univ.]

JOSEPHY.

Dragolioub K. Yovanovitch, *Untersuchungen über Mesothor 2*. Vf. gibt eine umfassende Zusammenstellung bekannter u. (seit 1921) selbst ausgeführter neuer Unterss. über MsTh 2. Chem. Darst. von MsTh 2. Vf. benutzt zur Vermeidung einer Ansammlung von Ammonsalzen, die bei der von O. HAHN angegebenen Methode stattfindet, die bekannte Unlöslichkeit von Ra u. MsTh 1 bzw. Löslichkeit ihrer Folgeprodd. (außer ThX) in konz. HCl. Unter ständigem Erhitzen auf dem Wasserbad wird das Gemisch Ba, Ra u. MsTh 1 (evtl. auch Ac) in sehr wenig reinem W. völlig gel. u. durch Zutropfen von reiner konz. HCl die B. von großen BaCl_2 -Krystallen einschließend Ra, MsTh 1 u. ThX bewirkt. Unterbrechung des Erhitzens beim Aufwallen der Fl. infolge HCl-Entw., Zufügung von HCl bis zum doppelten Vol. u. Entfernung der überstehenden Fl. nach Absitzen (15 Min.) der Krystalle mittels Pipette. In den Krystallen MsTh 1 mit noch 40—50% MsTh 2. Durch dreimalige Wiederholung des Prozesses mit den getrockneten Krystallen wird das gesamte MsTh 2 mit RdTh, akt. Nd. von Ra u. Th, wenig BaCl_2 u. Spuren von Ra u. MsTh 1 herausgel. Erneuerung der Fällung alle 2 Tage (MsTh 2 wieder mit MsTh 1 im Gleichgewicht) während eines Monats führt prakt. zur Entfernung von RdTh, der langlebigen Tochtersubstanz des MsTh 2. (Das in den Krystallen befindliche ThX zerfällt infolge Trennung von RdTh ganz.) Die zuletzt erhaltene Lsg. wird nach Zufügen von 0,5 mg seltener Erden der Ce-Gruppe (oder Al, Fe) als Träger fast zur Trockne eingedampft u. nach Aufnahme in h. W. das gesamte MsTh 2 mit reinem NH_3 in der Wärme gefällt, die Spuren BaCl_2 , Ra u. MsTh 1 bleiben in der filtrierten Lsg. (Bei Unterlassung des oben angeführten öfteren Umkrystallisierens wird RdTh hier durch Auflösung des Nd. in verd. HNO_3 , Neutralisation mit NH_3 , Zufügen von wenig Th u. Fällung mit

H₂O₂ bei 60° abgetrennt.) Schließlich wird der akt. Nd. des Ra nach Zufügen von 1 ccm einer 5%ig. Bi- u. Pb-Lsg. durch Fällung mit H₂S entfernt u. aus dem Filtrat die seltenen Erden mit *MsTh 2* als Oxalate gefällt. Gesamtdauer der Darst. ca. 1,5 Stdn. Die Best. der Halbwertszeit von *MsTh 2* durch den Vf. ergibt $T = 6,18^h$ in guter Übereinstimmung mit O. HAHN $T = 6,2^h$ (vgl. Physikal. Ztschr. 9. 246 [1908]) u. MC COY u. VIOL $T = 6,14^h$ (vgl. Philos. Magazine [6] 25. 350; C. 1913. I. 291.)

Vf. gibt sodann eine zusammenfassende Darst. der chem. Eigenschaften von *MsTh 2* u. berichtet über ausgeführte Adsorptionsverss. Die durch Überschuß von NH₃ in der Wärme gefällten Hydroxyde von Fe, Al, Ce, La, Pr, Nd, Sm, Yt u. Er u. die durch Oxalsäure aus schwach saurer Lsg. in der Wärme gefällten Oxalate von La, Ce, Pr, Nd, u. Sm adsorbieren das gesamte in der Lsg. enthaltene *MsTh 2*; das in schwach salpetersaurer Lsg. durch H₂O₂ gefällte Th(OH)₄ u. die durch H₂S in saurer Lsg. gefällten Sulfide von Hg, Pb u. Bi adsorbieren *MsTh 2* nicht (vgl. MC COY u. VIOL, l. c.). Bei Abtrennung des Ce von den seltenen Erden La, Nd, Pr, Sm aus der Lsg. der Nitrate sowohl durch Fällung mit Ammoniumpersulfat als auch durch Auflösen aller mit schwachem Überschuß von KOH gefällten Hydroxyde außer Ce mittels Einleiten von Chlor erfolgt keine Adsorption von *MsTh 2* an das Ce. Verss. über fraktionierte Fällungen der seltenen Erden La, Pr, Nd u. Sm durch NH₃ sowie durch Oxalsäure in schwach salpetersaurer Lsg. bei Ggw. von *MsTh 2* ergeben dessen Anreicherung in den letzten Fraktionen (mit dem La) u. zeigen Nichtvorliegen einer Isotopie u. noch stärkere Basizität des *MsTh 2* gegenüber den angewandten Trägern. Bekanntlich wird durch konz. K₂SO₄-Lsg. aus der Lsg. der Nitrate von La, Pr, Nd u. Sm der größte Teil von La u. Pr gefällt. Bei fraktionierter Fällung in Ggw. von *MsTh 2* enthält die erste Fraktion die Hauptmenge des *MsTh 2*. Bei fraktionierter Krystallisierung der Doppelsalze vom Typ $M(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 + 4H_2O$ durch Einengen des in konz. HNO₃ gel. Gemisches von La mit Pr oder Nd oder mit beiden u. dazu noch Sm bei Ggw. von Ammonitrat enthalten die entsprechenden Fraktionen immer einen annähernd gleich großen mit steigender Fraktionierung langsam abnehmenden Anteil von *MsTh 2*. Eine Isomorphie des *MsTh 2* mit den Salzen der seltenen Erden besteht also nicht.

Im 3. Kapitel beschreibt Vf. eingehend die von ihm u. J. d'Espine angestellten Unterss. über das β -Strahlenspektrum des *MsTh 2* (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1811. 179. 1162; C. 1924. II. 1311. 1925. I. 1046) u. gibt insbesondere eine ausführliche Darst. der verwandten App. Das von BLACK (Proc. Royal Soc. London Serie A 106. 632; C. 1925. I. 466) mitgeteilte Spektrum von 31 Linien weist für die schnellsten Linien einen H₀-Wert von 6842 entsprechend einer Energie von 1 537 000 V auf. Für die vom Vf. gefundenen noch schnelleren β -Strahlen werden jetzt folgende H₀-Werte angegeben: 10 060, 16 668, 21 276 u. 28 200 entsprechend Energien von 2,6·10⁶, 4,2·10⁶, 5,9·10⁶ u. 8,10⁶ Volt. Der kontinuierliche Untergrund beginnt erst von H₀ = 6842 an abwärts. Die Entstehung der außerordentlich schnellen β -Strahlen sucht Vf. in Anknüpfung an die auf den Comptoneffekt beruhende Meitnersche Deutung des kontinuierlichen β -Strahlenspektrums (Ztschr. f. Physik 19. 307; C. 1924. I. 2563) durch die weitere Annahme zu erklären, daß die Comptonsche Streuung nur in einer oder mehreren ausgezeichneten Richtungen erfolgt. (Journ. de Chim. physique 23. 1—37.)

ERBACHER.

Victor F. Hess, *Über den Ursprung der Höhenstrahlung*. Vf. wendet sich gegen die Einwände, die HOFFMANN gegen die übliche Berechnungsart der ionisierenden Wrkg. einer gleichmäßig verteilten radioaktiven Substanz aus der Eveschen Zahl u. dem Absorptionskoeffizienten vorgebracht hat, ferner auch gegen die Auffassungen in bezug auf die Ionisation in geschlossenen Gefäßen. Aus den Ausführungen HOFFMANNs ginge kein bündiges Argument gegen die Existenz einer Höhenstrahlung hervor, sondern nur, daß die Bestst. des Absorptionskoeffizienten dieser Strahlung noch unsicher sind.

Der Unterschied im Durchdringungsvermögen der Strahlungen in Erdnähe u. in größerer Höhe wird mit einem Vorgang, ähnlich dem des Comptoneffektes, erklärt, indem angenommen wird, daß die harte Primärstrahlung in weiche γ -Strahlung umgewandelt wird. Die in Erdnähe vorgenommenen Absorptionsverss. konnten keine abweichenden Resultate liefern, da der Anteil an harter Primärstrahlung zu gering ist, um ausschlaggebend die Kurven zu beeinflussen. Vf. schlägt für diese noch wenig erforschte Strahlung den Namen „Ultra-Gammastrahlung“ vor. (Physikal. Ztschr. 27. 159—64. Graz, Univ. Phys. Inst.)

HAASE.

E. Rupp, *Interferenzuntersuchungen an Kanalstrahlen*. Vf. sucht über die Zeit, während welcher ein opt. angeregtes Atom im Anregungszustand verbleibt (Verweilzeit) u. über seine Abklingzeit näheres festzustellen, indem er die Interferenzfähigkeit von abklingenden Kanalstrahlen beobachtet. Mittels der Michelsonschen Interferenzanordnung, die näher beschrieben wird, werden Wasserstoff- u. Quecksilberkanalstrahlen untersucht. Es werden sowohl die apparativen, als auch die spektralen Gründe für das Verschwinden der Interferenzstreifen im einzelnen diskutiert. Als größterreichte Interferenzlänge werden für H_{β} 15,2 cm, für Hg 546 $\mu\mu$ 62 cm gefunden. Diese größterreichte Interferenzweglänge bleibt im Abklingleuchten während einer längeren Kanalstrahlstrecke l unverändert erhalten. Das Verhältnis dieser Kanalstrahlänge l zur Strahlgeschwindigkeit v $l/v = 2 \cdot 10^{-8}$ sec für Hg 546 $\mu\mu$ u. $l/v = 2,8 \cdot 10^{-8}$ sec für H_{β} gibt unter der Annahme, daß Interferenz nur möglich ist zwischen Lichtquantenstücken aus ein u. demselben Atom den Wert einer Mindestabklingzeit. Eine Verweilzeit konnte aus den Interferenzbeobachtungen nicht festgestellt werden, ohne daß dadurch die Frage nach dem Bestehen zweier Zeiten — Abklingzeit u. Verweilzeit — entschieden wäre. Im weiteren bestimmt Vf. die Kohärenzlänge des Lichtes im Umladeleuchten in Abhängigkeit vom Gasdruck im Beobachtungsraum u. von der Strahlgeschwindigkeit. Im 3. Abschnitt wird nachgewiesen, daß die Wellenfläche des Lichtes bewegter Atome um weniger als $1/120$ für H_{β} u. $1/260$ für Hg 546 $\mu\mu$ von der Wellenfläche ruhender lichtemittierender Atome abweicht. Ferner befaßt sich Vf. kurz mit dem Polarisationszustand des Kanalstrahllichtes. (Ann. der Physik [4] 79. 1—34. Heidelberg.)

FRANKENBURGER.

Helmuth Kulenkampff, *Vergleichende Untersuchungen über die Energie und die luftionisierende Wirkung von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlängen*. Vf. stellt gleichzeitige Messungen der Energie von Röntgenstrahlen verschiedener Härte u. der von ihnen in einer definierten Luftstrecke bewirkten Ionisierung an, um die Größe des Energiebetrags ϵ zu bestimmen, der zur Bildung je eines Ionenpaares erforderlich ist u. festzustellen, ob ϵ mit der Wellenlänge der X-Strahlung variiert. Die Messungen der Strahlungsenergie erfolgen mittels einer empfindlichen, mit einem Panzergalvanometer verbundenen Thermosäule; Theorie u. Ausführung derselben sind eingehend behandelt. Die Strahlung ist aus Gründen der Intensitätsverhältnisse nicht streng monochromat.; es wird die Gesamtstrahlung verschiedener Antikathodenmetalle in Verbindung mit passenden Filtern benutzt, wobei jeweils die betreffende K_{α} -Linie vorwiegend ausgesondert wird. Die spektrale Zus. dieser Strahlungen wird jeweils mit einem Ionisationsspektrometer ermittelt. Hierdurch lassen sich die Abweichungen von einem mit monochromat. Strahlung arbeitenden Verf. rechner. berücksichtigen, vor allem feststellen, welcher Bruchteil der auffallenden Strahlung bei der Erwärmung der Thermosäule bezw. bei der Ionisierung der Luftstrecke wirksam ist. Es zeigt sich, daß ϵ im Bereich von 0,56—2 Å von der Wellenlänge (auf 5% Genauigkeit) unabhängig ist u. 35 ± 5 Volt/Ionenpaar beträgt. (Ann. der Physik [4] 79. 97—142. München, Physikal. Inst. d. Techn. Hochsch.)

FRANKENBURGER.

Hartmut Kallmann und **Hermann Mark**, *Über einige Eigenschaften der Comptonstrahlung*. (Vgl. S. 1366.) Eine Unters. des Schwingungszustandes, der Interferenzfähigkeit u. der Intensität der Comptonstrahlung führte zu den Ergebnissen, daß die

Schwingungsrichtung des sekundären Strahls durch die der einfallenden Welle bestimmt ist, d. h. beide sind gleich. Verss. über die Interferenzfähigkeit zeigten, daß im Gegensatz zu der gewöhnlichen Streustrahlung zwischen der einfallenden Welle u. den von den Krystallatomen ausgehenden Streuwellen bei Comptonstrahlung keine Kohärenz existiert. In Übereinstimmung mit COMPTON (Philos. Magazine [6] 41. 749; C. 1921. III. 919) finden Vf., daß bei der Bestrahlung von Li mit ZnK_{α} -Strahlung die Intensität bei Streuung von über 90° wieder ansteigt. (Ztschr. f. Physik 36. 120—42. Berlin-Dahlem, K.-W.-I. f. phys. Chemie u. Elektrochemie u. f. Faserstoffchemie.) HANTKE.

C. G. Barkla und S. R. Khastgir, *Das J-Phänomen in Röntgenstrahlen*. II. Anwendung auf gestreute Röntgenstrahlen. (I. vgl. Philos. Magazine [6] 49. 1033; C. 1925. II. 886. u. S. 2649.) Vf. versuchen den Comptoneffekt durch das J-Phänomen zu erklären. (Philos. Magazine [6] 50. 1115—34. 1925.) BECKER.

C. G. Barkla und Gladys I. Mackenzie, *Notiz über die Überlagerung von Röntgenspektren und über die Streuung*. *Das J-Phänomen*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Bei der Überlagerung zweier Streustrahlungen resultiert nicht als Aktivität die Summe der Aktivitäten beider Einzelstrahlungen. An Hand dieser Erscheinungen wird das sogenannte J-Phänomen diskutiert. (Philos. Magazine [7] 1. 542—53. Edinburgh, Univ.) BECKER.

H. Stumpen, *Über die Intensität von Röntgenspektrellinien in Abhängigkeit von der Erregungsspannung*. Vf. untersucht die Abhängigkeit der Intensität von Röntgenspektrellinien (K_{α} des Mo, K_{α} u. K_{β} des Cu, L_{β} u. L_{γ} des W) von der Erregungsspannung im Bereich hoher Spannungen, indem er die, mittels eines näher beschriebenen Steinsalzspektrographen gewonnenen, zur Orientierung photograph. festgelegten monochromat. Linien bzgl. ihrer Ionisierungsfähigkeit vergleicht. Bei niederen Spannungen bis zum etwa $4\frac{1}{2}$ -fachen Betrag der Anregungsspannung der betreffenden Linien wächst die Linienintensität mit dem Quadrat der Spannung an; der Anstieg wird dann allmählich langsamer, was vermutlich auf die Absorption der entstehenden Strahlung im Antikathodenmaterial zurückzuführen ist. Die Intensität der Linien der L-Serien zeigt einen erneuten stärkeren Anstieg, wenn die Anregungsspannung der Linien der K-Serie des betreffenden Materials überschritten wird; dies läßt gewisse Rückschlüsse auf den Mechanismus der Anregung der X-Strahlung im Einzelatom ziehen. (Ztschr. f. Physik 36. 1—17. Bonn, Univ.) FRANKENBURGER.

Ivar Waller, *Zur Theorie der Röntgenreflexion*. Vf. untersucht den Übergang von dem bei einem kleinen Krystallstück gültigen Gesetz für die reflektierte Intensität zum entsprechenden Gesetz bei einem großen, ideal regelmäßigen Krystall. Reflexionsformeln eines idealen Krystalls werden vom Vf. für verschiedene Fälle aufgestellt. (Ann. der Physik [4] 79. 261—72.) ULMANN.

Walter Heitler, *Zur Thermodynamik und Statistik der Quantenprozesse*. (Beitrag zur Intensitätsfrage der Spektrellinien.) Bei der thermodynam. Behandlung der Strahlungsgleichgewichte wird die Strahlung als selbständiger chem. Stoff angesehen u. das Massenwirkungsgesetz angewandt, dabei wird für die Konz. der Begriff der Aktivität eingeführt („aktive Phasendichte“); die statist. Behandlung der Prozesse führt zu einem Ausdruck für die „thermodynam. Wahrscheinlichkeit“ eines Prozesses. Dieser wird auf die Intensitäten zweier verschiedener Serien angewandt. (Ztschr. f. Physik 36. 101—19. München, Inst. f. theoret. Physik.) HANTKE.

Helmut Hönl, *Zum Intensitätsproblem der Spektrellinien*. Nach der Annahme, daß die Intensitäten der Einzellinien nicht nur in rationalen Zahlenverhältnissen zueinander stehen, sondern sich auch durch rationale Funktionen der Quantenzahlen darstellen lassen, konnte die Eindeutigkeit der Intensitätsformeln für Multipletts u. Banden bewiesen werden. (Ann. der Physik [4] 79. 273—323. München, Inst. f. theoret. Physik.) ENZLIN.

Albrecht Unsöld, *Über die Termgrößen der Serienspektren*. (Vgl. S. 15.) Die Termgröße von nicht in den Atomrumpf eindringenden Bahnen ist abhängig von der Polarisierbarkeit des Atomrumpfes. Diese wird unter Voraussetzung einer vereinfachten Annahme berechnet u. auf die Spektren von He, der Alkalien u. Erdalkalien angewandt. (Ztschr. f. Physik 36. 92—100. München, Inst. f. theoret. Phys.)

HANTKE.

Charles E. Deppermann, *Einige Studien über den Stark-Effekt*. Vf. benutzt eine dünne 10 cm lange Kathode u. läßt die Entladung zwischen 2 Silicaplatten vor sich gehen. Der Effekt ist von derselben Größenordnung wie bei Anwendung einer Lo Surdo-Röhre, deren Durchmesser gleich dem Plattenabstand ist. Zur Beobachtung des Effektes an Kanalstrahlen empfiehlt Vf. eine Anordnung, bei der sich die Hilfselektrode in der Achse einer langen, hohlzylinderförmigen, durchlochten Kathode befindet. Für das Zn-Triplett $1s - 1p$ findet Vf. keinen Effekt im Gegensatz zu dem Befund von NAGAOKA u. SUGIURA (Japanese Journal of Physics. 3. 45; C. 1924. II. 1477.) (Astrophys. Journ. 63. 33—47.)

LESZYNSKI.

F. Reiche, *Über Beziehungen zwischen den Übergangswahrscheinlichkeiten beim Zeemaneffekt (magnetischer f -Summensatz)*. (Naturwissenschaften 14. 275—76. Breslau.)

JOSEPHY.

A. Fowler, *Das Spektrum des ionisierten Sauerstoffs (O II)*. Im Bereich von λ 6750 bis λ 1950 wurde das Spektrum des ionisierten Sauerstoffs in Entladungsröhren (Capillaren) untersucht, die aufgefundenen Linien (ca. 400), die dem einfach ionisierten Sauerstoff zugeschrieben wurden, sind tabellarisch zusammengestellt. Das Spektrum besteht zum großen Teil aus Dubletts u. Quartetts, (möglicherweise auch Sextetts), deren Terme bestimmt wurden. Für die Ionisierungsspannung des Sauerstoffs erhält Vf. 30 Volt, während sich aus den Sternspektren ein Wert von 31 Volt herleitet. Ein Vergleich mit dem Spektrum des Stickstoffs (N I) zeigt eine weitgehende Ähnlichkeit zwischen beiden. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 110. 476—501. South Kensington, Imperial Coll.)

HANTKE.

William W. Watson und **Philip Rudnick**, *Das Bandenspektrum des Magnesiumhydrids*. Vff. arbeiten mit einem Mg-Bogen in H. Vff. bestätigen u. ergänzen die von A. FOWLER (Philosophical Transactions of the Royal Soc. of London A. 209. 447; C. 1910. I. 1217) gefundenen Wellenlängen. Die Banden sind nicht auf MgH_2 , sondern auf das MgH -Ion zurückzuführen, da die allgemeine Struktur wie auch der Isotopeneffekt auf einen dipolaren Körper schließen läßt. (Astrophys. Journ. 63. 20—32.)

LESZYNSKI.

C. C. Kiess und **O. Laporte**, *Verschobene Serien im Spektrum des Chroms*. Im Bogenspektrum des Chroms muß nach den Überlegungen der Vff. ein 6S -Term vorhanden sein, der sich jedoch aus den bekannten Linien des Cr II nicht ermitteln läßt. Eine Rechnung zeigt, daß die vermuteten Linien in der Gegend von 2035 Å. liegen müssen. Eine Unters. des Spektrums in diesem Bereich bestätigte die Vermutung u. ergab die Existenz eines Triplets, dessen Grundterm ein 6S -Term ist. Hieraus schließen Vff., daß der normale Zustand des Cr^+ 6S ist (fünf $3p$ Elektronen). Zum Schluß geben Vff. eine Zusammenstellung der Normalzustände der Elemente der 1. u. 2. langen Periode des period. Systems. (Science 63. 234—36. Washington, Bureau of Standards.)

HANTKE.

Frederick K. Bell, *Die infraroten Absorptionsspektren von organischen Derivaten des Ammoniaks*. II. α -Naphthylamin und einige Mono- und α -Dialkyl- α -naphthylamine (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2192; C. 1925. II. 1931.) Es wurden die Absorptionsspektren von geschmolzenem α -Naphthylamin bei 60°, von Methyl- α -naphthylamin, Dimethyl- α -naphthylamin, Äthyl- α -naphthylamin u. Diäthyl- α -naphthylamin im Bereich von 2—12 μ aufgenommen, ferner von β -Naphthylamin bei 125°. Kurventafeln vgl. im Original, die Kurve für β -Naphthylamin ist nicht

wiedergegeben. — α -Naphthylamin zeigt Banden bei 2,9, 3,2, 5,1, 5,4, 6,1, 6,8, 7,1, 7,7, 8,5, 8,9, 9,1, 9,8 μ , was gegenüber Naphthalin Verringerung der Strahldurchlässigkeit erweist. Im übrigen besteht weitgehender Parallelismus zu den Verhältnissen bei Benzol u. Anilin. — Die Kurven der alkylierten α -Naphthylamine zeigen geringe Abweichungen hauptsächlich um 2,8–3,4 μ u. um 6,1 μ ; die Differenzen sind ebenfalls den Erscheinungen bei den Alkylanilinen analog. — Die Kurve des β -Naphthylamins ist der des α -Naphthylamins auffallend ähnlich, so daß von Messungen der Alkyl- β -naphthylamine abgesehen wurde. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 3039–45. 1925. Baltimore [Maryland], JOHNS HOPKINS UNIV.) OG.

Clyde W. Mason, *Strukturelle Farben der Insekten*. I. Was die Farben der Insekten anbetrifft, so wird von dem Vf. festgestellt, daß alle weißen Farben bei Insekten strukturelle Farben sind; perlenartiger oder metallartiger Lüster wird durch parallele durchscheinende Häute hervorgerufen; ein Tyndallblau konnte nur bei einigen wenigen Insekten festgestellt werden, blaue Pigmentfarben dagegen scheint es überhaupt bei Insekten nicht zu geben. Ferner können strukturelle Bedingungen das Aussehen von Pigmentfarben sehr wesentlich ändern. (Journ. Physical Chem. 30. 383–95. Cornell Univ.) HAASE.

Helene Rieth, *Über die künstliche Doppelbrechung in zylindrischen Glaskörpern bei Einwirkung äußerer Drucke*. Mathemat. Behandlung des Problems der räumlichen u. quantitativen Verteilung der in zylindr. Glaskörpern durch verschieden wirkenden äußeren Druck bewirkten Doppelbrechung; entsprechende, mit opt. Methoden ausgeführte Verss. erweisen Übereinstimmung mit der Theorie. (Ann. der Physik [4] 79. 145–76. Gießen.) FRANKENBURGER.

Y. Rocard, *Diffusion des Lichtes in Flüssigkeiten*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 212; C. 1925. II. 1657.) Die Messungen des Depolarisationsgrades ρ des durch Fl. zerstreuten Lichtes können aus opt. Gründen beträchtliche Fehler aufweisen. Bei Ausschaltung dieser Fehlerquellen fand Vf. (weißes Licht) für CCl_4 $\rho = 0,106$, für Bzl $\rho = 0,438$. — Bedeutet θ eine vom Molekularfeld abhängige u. mit Hilfe der krit. Opaleszenz ermittelbare Größe, so ist $\rho = \rho_0 + \theta (2 - \rho_0 - \rho_0^2)$. Man kann ρ_0 , die Depolarisation in Abwesenheit des molekularen Feldes, aus der Kerrkonstante oder der Elektrostriktion berechnen. Die Übereinstimmung mit der Erfahrung ist gut. — Für das Verhältnis der Lichtzerstreuung in zwei Fl. wird gleichfalls eine Formel abgeleitet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 690–91.) BIKERMAN.

R. Ladenburg, *Die diamagnetische und paramagnetische Drehung der Polarisations-ebene*. Vf. bespricht die Unterschiede zwischen der diamagnet. u. paramagnet. Drehung der Polarisations-ebene. Bedeutet ν die Frequenz der einfallenden Lichtwelle u. ν_i die Eigenfrequenz der schwingenden Elektronen, so ist die diamagnet. Drehung (gewöhnlicher Faradayeffekt) proportional $1/(\nu_i^2 - \nu^2)^2$, also s. zu ν_i u. stets von gleichem Vorzeichen, die paramagnet. Drehung dagegen ist proportional zu $1/(\nu_i^2 - \nu^2)$, also a. zu ν_i u. negativ, wenn $\nu > \nu_i$. Die letztere Erscheinung ist als anomale Rotationsdispersion an fl. O_2 u. an paramagnet. Salzen wie z. B. an Ca-Salzen beobachtet worden. Die paramagnet. Drehung ist ferner wie die paramagnet. Suszeptibilität umgekehrt proportional der absol. Temp. (Physikal. Ztschr. 26. 685–86. 1925.) STEINER.

M. Travniček, *Beiträge zur Kenntnis der Samariumphosphore*. Von Samariumphosphoren stellt Vf. Erdalkalisulfidphosphore u. solche von Mg her. Zur Darst. ersterer wird für möglichst gleichmäßige Verteilung des Sm im Gemisch der verschiedenen Komponenten gesorgt u. im elektr. Ofen bei ca. 800–900° geglüht. Die besten Prodd. hatten die Zus.: 3,2 g CaO + 1,85 g S + 0,08 g LiF + 0,3 g Stärke + 0,03 mg Sm, 20 Min. Gelbglut; 3,0 g SrO + 1,2 g S + 0,08 g LiF + 0,3 g Stärke + 0,2 mg Sm, 20 Min. helle Rotglut; 5,4 g BaO + 1,16 g S + 0,1 g NaF + 0,05 g KF + 0,5 mg Sm, 10 Min. Rotglut. Die Darst. der Magnesiumsulfidphosphore erfolgte nach TIEDE u. SCHLEEDE (Ann. der Physik [4] 67. 573; C. 1922. III. 905), nur wurde statt Anwendung

eines CS₂-N₂-Stromes vollständig wasserfreier CS₂-Dampf in einer Quarzröhre über glühendes MgSO₄ geleitet. In Glasröhren eingeschmolzen zeigten die Präparate auch nach Jahren keine Verminderung ihrer Leuchtfähigkeit.

Die Beobachtung des Phosphoreszenzspektrums nimmt Vf. immer während dauernder Belichtung, wozu konvergent gemachtes u. entsprechend filtriertes Licht einer Bogenlampe oder Quarz-Hg-Dampflampe diente, vor. Ein kleiner, innen versilberter Hohlkegel konzentriert als Lichtsammelner alle für die Erregung wirksamen Strahlen auf eine kleine Phosphorfläche. — Die Unterss. des Vfs. zeigen, daß alle Sulfidphosphore im Emissionsspektrum eine typ. dreiteilige Gruppierung besitzen. Die erste langwelligste Teilgruppe α_a besteht aus zwei bzw. drei Doppelbanden, die mittlere Gruppe α_b bildet eine Dublette im Orangerot, die Gruppe α_c im Grüngelb ist von ähnlicher Struktur. Die einzelnen gemessenen Linien, wie auch andere Beobachtungsdaten werden tabellar. gebracht. — Wenn mit Licht verschiedener Beschaffenheit erregt wird, so fallen besonders bei den Ca- u. Sr-Phosphoren große Unterschiede in den Intensitäten der einzelnen Linien auf. Auch beobachtet Vf. relative Helligkeitsänderungen einzelner Linien beim Erhitzen. Es ergibt sich, daß den einzelnen Linien, trotz ihrer Zusammengehörigkeit doch eine gewisse Selbständigkeit zukommt. Eine Erklärung für dieses merkwürdige Verh. der untersuchten Phosphore wird versucht.

Neu stellt Vf. von *Samariumoxydphosphoren* die des Mg u. Be dar, u. zwar durch Glühen der entsprechenden mit Sm versetzten Chloride (1 g MgCl₂ bzw. BeCl₂ + 0,8 mg Sm). Es sind weiße, krümelige Massen, welche grünlichgelb nachleuchten. Das Spektrum der Sauerstoffphosphore zeigt im allgemeinen ähnlichen Charakter wie die Sulfidphosphore. Die beobachteten Banden werden gebracht. — Einen durch die M.-V.-Bogenlampe erregbaren *BaOSm-Phosphor* erhielt Vf. durch Glühen von 3 g BaCO₃ + 1 g Ba(NO₃)₂ + 0,05 g Li₂CO₃ + 0,25 mg Sm, 20 Min. Rotglut. — In bezug auf Richtung, Regelmäßigkeit u. Größe der Lageänderungen der untersuchten Phosphoreszenzbanden konnte mit anderen Schwermetallen kein Analogon gefunden werden. Die Diskontinuität des Spektrums liegt zweifellos in der besonderen Beschaffenheit des Sm-Atomes, denn dieses besitzt mit anderen seltenen Erden auch die Eigenschaft, in Lsg. u. als festes Salz ein charakterist., aus sehr schmalen Banden bestehendes Absorptionsspektrum zu zeigen. Die Lage der Banden ist sehr wesentlich durch das Mol.-Gew. der Grundsubstanz bedingt, wobei der Sinn der Verschiebung, ob gegen längere oder kürzere Wellenlängen, durch das Gattungsatom bestimmt wird.

Die Frage nach dem Zentrum der Träger des Lumineszenzvorganges sucht Vf. durch Unterss. an *Sm-Mischphosphoren* zu klären. Darunter werden Phosphore verstanden, die aus verschiedenen Kombinationen verschiedener Metalle der Grundsubstanz, der Gattungsatome u. des wirksamen Metalles bestehen. Eine einfache, eindeutige

Schreibweise für diese Mischphosphore wird vorgeschlagen, z. B. $\left[\begin{array}{c} \text{CaSr} \\ n \text{ m} \end{array} \right] \text{SSm} + \text{LiF}$ (80)

Im Phosphoreszenzspektrum dieser Phosphore erscheinen nicht z. B. die Banden des CaSSm- u. SrSSm-Phosphors gleichzeitig nebeneinander, sondern es wird nur ein einfaches Spektrum emittiert, im Aussehen u. dem Charakter nach ganz gleich beschaffen wie die der einfachen Phosphore, nur etwas verschoben. Vermengt man dagegen CaSSm- u. SrSSm-Phosphore in fein pulverisiertem Zustande, so zeigen diese „Gemengphosphore“, wie zu erwarten, die Spektren der Einzelphosphore unbeeinflußt voneinander in voller Reinheit. Die Intensität u. Dauer des Nachleuchtens ist bei den Mischphosphoren größer.

Aus Unterss. an Phosphoren, die größere Mengen inaktives Füllmaterial (MgO, ThO₂ usw.) enthielten, wo aber trotzdem die Lage der Banden unverändert blieb, folgert Vf., daß die spektrale Lage der analogen Phosphoreszenzbanden den Zusammenhang mit der chem. Konst. zum Ausdruck bringt, u. zwar auch derart, daß z. B. der Ersatz eines jeden Ca-Atomes im wirksamen Zentrum eines CaSSm-Phosphors durch

ein Sr-Atom sich durch eine Änderung des Emissionsspektrums bemerkbar macht u. diese um so stärker wird, je größer die mögliche Zahl der Substituenten wird. Weiter zeigt auch die Aufnahme der Lumineszenzspektren von Sm in den Sulfaten von Mg, Ca u. Ba, CaF_2 u. ZnS, daß nur durch die Bindung des Sm-Atoms an das Gattungsatom die typische Form der Emission entsteht. Als Träger der Emission kommt also nur jener Teil des Zentralmol. in Frage, welcher die chem. Verb.: wirksames Metall-Gattungsatom enthält. Durch die Größe der Bindungsenergie: Gattungsatom-Grundmetall u. der Form des Feldes wird die Konfiguration der Elektronenbahnen des Sm-Atomcs bestimmt u. ihre Bewegungsfreiheit eingeschränkt, was sich sowohl in der Verschiebung der Hauptdoublette wie auch in kleinen Änderungen des Spektrums zu erkennen gibt. Vf. kommt zum Schluß, daß eine gewisse Anzahl Moll. der Grundsubstanz direkt mit dem Zentralatom verbunden sind. Diese Zone ist für die Lage der Emissionsbanden bestimmend. Weitere Anlagerungen werden nur für die Aufspeicherung jener lichtelektr. Quanten Bedeutung gewinnen, welche bei Erregung aus der ersten Zone entweichen. Diese entfernteren Zonen bestimmen dann im wesentlichen nur die Dauer der Phosphoreszenz u. sind die Ursache der verschiedenen Energieisolation.

Auf einen bemerkenswerten Zusammenhang zwischen der Phosphoreszenzintensität bei den CaSrSSm-Mischphosphoren u. den einfachen Phosphoren gegenüber der therm. Emission von elektr. geladenen Teilchen (vgl. SPANNER, Ann. der Physik [4] 75. 609; C. 1925. I. 607) aus einfachen Erdalkalioxyden u. von Gemengen solcher macht Vf. aufmerksam. Es erweist sich, daß ein Atom bei Anlagerung fremder Atome unter Umständen mehr Elektronen emittieren u. besser zur lichtelektr. Erregung u. Lichtemission veranlaßt werden kann, als wenn es sich unter gleichartigen Atomen befindet. (Ann. der Physik [4] 79. 237—60. Graz, Physikal. Inst.) U.

Antonio Carrelli, *Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der strahlenden Energie in einem fluoreszierenden Dampf*. Rein theoret. Abhandlung. (Rendiconto Accad. Scienze Fische e Mat. [Napoli] [3] 31. 50—55. 1925.)

GOTTFRIED.

S. Valentiner und **M. Rössiger**, *Die Energieausbeute der Fluoreszenzstrahlung von Fluoresceinlösungen bei antistokesscher Erregung*. (Vgl. S. 1455.) An Lsgg. von Fluorescein (10^{-5} g/ccm) wurde mit monochromat. Erregung (Quecksilberlampe 546μ u. 436μ) die Energieausbeute der Fluoreszenzstrahlung bestimmt. Das Ergebnis der Unters. ist eine volle Bestätigung des früher gefundenen starken Energieausbeute-Abfalls, wenn Teile des erregten Fluoreszenzspektrums kurzwelliger sind als die erregende Strahlung. Vf. suchen diesen Befund zu deuten u. kommen dabei zu einer Verwerfung der Hypothese, daß für die Emission der „antistokesschen“ Glieder die Wärmeenergie des Mol. als Energiequelle in Betracht käme. Sie zeigen vielmehr, daß die Ausstrahlung der kürzeren Wellen der Fluoreszenzbande durch eine sukzessive Aufnahme zweier Quanten (deren ν innerhalb der Bande liegt) erfolgt. Hierdurch erklärt sich auch die Verringerung der Energieausbeute, die noch durch andere Überlegungen plausibel gemacht wird. (Ztschr. f. Physik 36. 81—91. Clausthal, Phys. Inst. d. Bergakademie.)

HANTKE.

E. Gaviola, *Die Abklingungszeiten der Fluoreszenz von Farbstofflösungen*. Vf. gibt eine Abänderung der Versuchsanordnung von ABRAHAM-LEMOINE an, bei der das elektr. Feld in der Kerrzelle durch ungedämpfte elektr. Schwingungen erzeugt wird; als Lichtquelle dient eine Kohlenbogenlampe. Mit Hilfe dieses modifizierten App. wird die Abklingungszeit τ der Fluoreszenz der Lsgg. von *Uranin* u. *Rhodamin B* in W. u. Glycerin unter verschiedenen Bedingungen untersucht. τ ist von der Konz. u. der Temp. ziemlich unabhängig, aber bei *Rhodamin B* in W. erheblich kleiner als in Glycerin. Die vom Vf. gefundenen τ -Werte liegen zwischen $1 \text{ u. } 5 \cdot 10^{-9}$ sec, sind also erheblich kürzer als diejenigen von GOTTLING (Physical Review. [2] 22. 566; C. 1924. I. 2568); die Unterschiede sind vielleicht durch die verschiedene Farbe der

erregenden Strahlung zu erklären. — Die Anwendungsmöglichkeit der gleichen Anordnung zur Messung der Lichtgeschwindigkeit wird diskutiert. (Ztschr. f. Physik 35. 748—56. Berlin, Univ.) KRÜGER.

D. M. Nelson, *Photographische Spektren der Tribolumineszenz*. In einen besonders angegebenen App. gelang es dem Vf., Tribolumineszenzspektren zu photographieren. Es wurden so die Spektren von *Sphalerit* (ZnS) von der Horn Silver Mine, Utah, welcher schon beim Berühren mit dem Finger diese Erscheinung zeigt, von Flußspat von Haddan Neck, Conn. u. von künstlichem ZnS aufgenommen u. mit dem Spektrum des He verglichen. Die erhaltenen Spektren sind kontinuierlich. Das Spektrum des Sphalerits geht von 6100—5700 Å, das des Flußspats von 5900—5600 Å u. das des künstlichen ZnS von 6500—5225 Å. Danach ist die Farbe des Lichts bei der Tribolumineszenz immer dieselbe, d. h., die Art der Anregung hat keinen Einfluß auf die Farbe, wohl aber auf die Intensität des Lichts. Außerdem ist in einer Tabelle die Art der Tribolumineszenz von *Dolomit*, *Fluorit*, *Hexagonit*, *Pekolit*, *Talk*, *Tremolit*, *Willimit* u. *Wollastonit* verschiedener Herkunft angegeben. (Journ. Opt. Soc. America 12. 207—15. Bloomington, Indiana. Univ.) ENSZLIN.

A. Predwoditilew und A. Witt, *Zur Frage nach der photoelektrischen Ermüdung*. Unter der Annahme, daß die photoelektr. Ermüdung im wesentlichen auf der Ad- u. Absorption von Gasmolekeln u. Gasionen auf der Oberfläche des photoakt. Metalls beruht, wird ein mathem. Ausdruck für den Zusammenhang zwischen der Ausbeute des Lichtes u. der Menge des adsorbierten Gases abgeleitet. Messungen der zeitlichen Änderung des Photostroms von *Zn* u. *Sb* nach der Methode von STOLETOW ergeben, daß die Adsorption nach der Gleichung $dC/dt = q(C_{\infty} - C)^2$ erfolgt (C_{∞} = Adsorptionskapazität, q = Adsorptionskoeffizient), u. daß q von der mechan. Bearbeitung des Metalls unabhängig ist. (Ztschr. f. Physik 35. 783—91. Moskau, Univ.) KRÜGER.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Eugénie Siegler, *Verteilungsgleichgewicht, Dissoziationsgrad und elektromotorische Kraft*. Vf. beweist experimentell den für die Nernstsche Theorie der Elektrodenpotentiale wichtigen Satz, daß nach Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes eines Elektrolyten zwischen 2, gegenseitig nicht mischbaren Lösungsm., sein Dissoziationsgrad in beiden der gleiche ist. Dies geschieht 1. auf direktem Wege, indem die Verhältnisse λ/λ_{∞} für beide Lösungsm. gemessen werden. 2. Weiterhin wird es durch die Konstanz des gegenseitigen Verhältnisses der spezif. Leitfähigkeiten für verschiedene Konz. bewiesen. Die Krüger-Waldensche Formel ist nur für stark dissoziierte, nicht für sehr schwach dissoziierte gültig. Die elektromotor. Kraft zwischen zwei Phasen ist nach Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes gleich Null. Zwischen den Dielektrizitätskonstanten von Fl. u. den Potentialwerten von Metallen in demselben besteht ein Parallelismus, der auch für Flüssigkeitsgemische sich als gültig erweist. (Ann. scient. Univ. Jassy 18. 360—90. Jassy, Univ.) FRANKENBURGER.

P. Fischer, *Über die elektrische Leitfähigkeit von festen Salzgemischen*. Die Leitfähigkeit folgender Salzgemische bei Temp. unterhalb der FF. wurde gemessen: *AgJ + AgBr*, *AgJ + KJ*, *AgBr + KBr*, *AgBr + PbBr₂*, *Cu₂Cl₂ + PbCl₂* sowie *CuS + S*. Das Gemisch *CuS + S* leitete metallisch, die übrigen elektrolytisch. Das Ohmsche Gesetz war nicht anwendbar. Die Größen der Leitfähigkeit gegen Gleichstrom waren mit wechselndem Vorzeichen von denen für Wechselstrom verschieden. Geschmolzene Gemische ergeben andere Werte als gepreßte. Ein Zusammenhang zwischen den Diagrammen der Leitfähigkeit u. denen der therm. Analyse konnte nicht festgestellt werden. Die Verss. beweisen die Unmöglichkeit, etwas über den Gang der Leitfähigkeitskurven von Gemischen vorauszusagen. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 136—43. Kiew.) HEIMANN.

Chr. Roos, *Über die Erhöhung der Leitfähigkeit fester Dielektrika bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen*. Vf. untersucht Schwefel, Hartgummi, Paraffin u. Bernstein auf ihre Leitfähigkeitsänderung bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen. Diese werden durch Filter bekannten Absorptionsvermögens nach Möglichkeit monochromatisiert u. bzgl. ihrer Intensität durch Messungen ihrer Ionisierungsfähigkeit in einer Luft-Ionisierungskammer bestimmt. Die Messungen der in den bestrahlten Isolatoren auftretenden Ströme erfolgt elektrometr. — Während beim Schwefel die Bestrahlungsleitfähigkeit keine Anzeichen eines Sättigungswertes zeigt, liefern Paraffin, Hartgummi u. Bernstein typ. Sättigungsstromkurven. Weiter wird die Bestrahlungsleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Härte der verwendeten Röntgenstrahlung untersucht u. mit der Leitfähigkeit der Luft verglichen. Die Leitfähigkeiten steigen beim S linear mit der angelegten Spannung an, gehorchen also dem Ohmschen Gesetz; bei den übrigen Stoffen ist eher von einer, leicht zu sättigenden „Ionisation“ zu sprechen. Die Leitfähigkeitsänderungen wachsen proportional mit der Intensität der absorbierten Strahlung an. Die Wellenlängenabhängigkeit der erzeugten Leitfähigkeiten ist im allgemeinen eine andere wie bei der Luftionisation; sie steigt dieser gegenüber mit abnehmender Wellenlänge der X-Strahlung stärker an. Während beim S nur die bei kurzer Bestrahlung auftretenden Ströme diesen Regeln gehorchen u. nach längerer Bestrahlung Ermüdungs- u. andere Sekundäreffekte auftreten, ist dies bei den anderen Isolatoren nicht der Fall. Beim S ist die Erhöhung der Leitfähigkeit bei 100° etwa doppelt so groß als bei 18°. Größenordnungsmäßig ist die Schwefelleitfähigkeit bei dünnen Isolatorschichten wesentlich größer als die der übrigen untersuchten Substanzen. (Ztschr. f. Physik 36. 18—35. Bonn, Univ.) FRANKENBURGER.

Hugo Decker, *Die magnetische Suszeptibilität von wässrigen Lösungen der Salze seltener Erden*. Nach einer Differentialmethode wurde die Magnetisierbarkeit der seltenen Erden bestimmt. Die gefundenen Werte stimmen mit den vorhandenen gut überein: Die Suszeptibilität der Salze in wss. Lsg. ist gleich der der Salze in Krystallform. Bei der Berechnung der Weißschen u. Bohrschen Magnetonzahl nach der Langevinschen Formel ergibt sich keine Ganzzahligkeit. Im folgenden bedeutet die erste Zahl die Anzahl der Weißschen, die zweite in Klammer die der Bohrschen Magnetonen. Sie betragen für Ce^{III} 10,45 (2,10), Pr 16,95 (3,41), Nd 17,13 (3,45), Sm 8,08 (1,63), Eu 19,68 (3,96), Ga 39,08 (7,86), Tb 48,52 (9,76), Dy 53,95 (10,85), Ho 51,64 (10,39), Er 47,42 (9,54), Yb 22,36 (4,50), Cp 6,08 (1,22). (Ann. der Physik [4] 79. 324—60.) ENSZ.

W. Nernst und W. Orthmann, *Die Verdünnungswärme von Salzen bei sehr kleinen Konzentrationen*. Nach der Theorie von DEBYE u. HÜCKEL, wie auch nach der älteren von J. CH. GHOSH, sind die auf hinreichend kleine Konz. bezogenen Verdünnungswärmen nur von den Ladungen der Ionen abhängig, müßten also für analog gebaute Elektrolyte, ebenso wie die osmot. Drucke, verd. Lsgg. gleich groß sein. Vff. prüfen diese Forderung der Theorie nach der von v. STEINWEHR zur Messung kleiner Verdünnungswärmen ausgearbeiteten elektrotherm. Methode (Ztschr. f. physik. Ch. 38. 185; C. 1901. II. 724). Die Ergebnisse stehen in krassem Gegensatz zu den Forderungen der Theorie, auch wenn die Debyeschen Formeln, wie das in noch nicht veröffentlichten Arbeiten von DEBYE u. von BJERRUM geschehen ist, durch Berücksichtigung der Elektrostriktion korrigiert werden. Wegen des engen Zusammenhanges zwischen Verdünnungswärme u. osmot. Arbeit glauben Vff. infolge des Versagens der Theorie im 1. Fall auch die Anwendbarkeit im 2. Fall als mehr oder weniger zufällig bezeichnen zu können. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1926. 51—56.) LESZYNSKI.

Th. Ionesco, *Die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten; Zusammenhang mit der Verdampfungswärme*. Vf. beschreibt eingehend die bisherigen Verss. zur Best. der Schallgeschwindigkeiten in Fl. u. schildert hierauf eine von ihm entwickelte, sehr exakte Methode zur Messung dieser Größen. Sie beruht auf einer, mittels Mem-

branen sichtbar gemachten Fortpflanzung elast. Wellen in Flüssigkeitsstulen; die Registrierung der Membranbewegungen erfolgt mittels Spiegeln u. photograph. Aufzeichnung. Es werden die Schallgeschwindigkeiten in *W.*, *A.*, *Aceton*, *Ä.*, *Xylol*, *Bzl.* u. *Petroleum* bestimmt. Die Beziehung $v = \sqrt{l}$ (v = Schallgeschwindigkeit, l = Verdampfungswärme) gilt für einige Fl. bei gewöhnlicher Temp.; bei erhöhter Temp. nähern sich die Werte der nach dieser Formel berechneten Schallgeschwindigkeiten denjenigen, die aus dem Elastizitätskoeffizienten der Fl. errechnet werden.

Die Formel $v = \sqrt{\frac{l}{\alpha T}}$ ist für alle n. Fl. gültig (α = Ausdehnungskoeffizient).

Auch die Konstante b der van der Waalsschen Gleichung läßt sich mittels der

Best. von v auf Grund der Beziehung $v = \sqrt{l \frac{\varphi}{\varphi - b}}$ berechnen. Kinet. Über-

legungen zeigen, daß die Schallgeschwindigkeit in einem Gas gleich der wahr-

scheinlichsten Molekulargeschwindigkeit U_p in demselben, multipliziert mit $\sqrt{\frac{\gamma}{2}}$

ist ($\gamma = \frac{C_p}{C_v}$); für Fl. modifiziert sich diese Beziehung zu $v = U_p \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \frac{\varphi}{\varphi - b}}$

Der Binnendruck P steht mit v in folgendem Zusammenhang: $P = \frac{\varphi - b}{\varphi} \cdot v^2$.

Der Geschwindigkeitsverlust u der Molekeln, die aus der Fl. in den Dampfraum austreten, ist $U = U_p \sqrt{\frac{\varphi}{\varphi - b}}$. (Ann. scient. Univ. Jassy 13. 278—314.) FRBU.

K. Schreber, *Die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft der Akkumulatoren vom Säurereichtum*. Zur Klärung der Streitfrage, ob der aus einer Lsg. entstehende Dampf die Temp. des aus dem reinen Lösungsm. bei gleichem Druck entstehenden Dampfes besitzt (FARADAY) oder die Temp. der Lsg. (GAY-LUSSAC), berechnet Vf. aus alten Vers.-Reihen von DOLEZALEK u. THIBAUT die EMK. gegeneinander geschalteter Akkumulatoren mit Säuren verschiedenen Reichtums. Nur mit FARADAYS Annahme werden gut stimmende Werte erhalten. Vf. folgert: Der aus einer Lsg. entstehende Dampf ist gesätt. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 143—49.) HEIM.

K. Schreber, *Gleichung zwischen osmotischem Druck und Siedepunktserwärmung nach Arrhenius*. Als Folgerung aus der vom Vf. bewiesenen Annahme FARADAYS über die Temp. des Dampfes über einer Lsg. (vgl. vorst. Ref.) ergibt sich: Der osmot. Druck im Osmometer wird nicht nur einseitig an der auswählend durchlässigen Wand durch den hydrostat. Druck der Flüssigkeitssäule kompensiert, sondern auch gegen den Dampfraum hin findet er seine Gegenwirkung, u. zwar durch den Intensitätsunterschied, der sich aus der unterschiedlichen Temp. von Dampf u. Lsg. ableiten läßt. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 149—50.) HEIMANN.

B. Anorganische Chemie.

A. W. Browne und **Frank Wilcoxon**, *Stickstoffwasserstoffsäure als Desolationsprodukt von Ammonosalpetersäure, hydrazosalpetriger Säure und ammonohydrazosalpetriger Säure*. Experimentelle Bildung von Natriumtrinitrid durch Ammonolyse von Natriumnitrat mit Natriumamid. Vf. zeigt, daß nach bekannten experimentellen Einzelheiten eine nahe Verwandtschaft zwischen der Stickstoffwasserstoffsäure u. der salpetrigen Säure bestehen muß. Zur Darst. von N_2H_4 aus HNO_2 werden Derivv. des Hydrazins angewandt, das ähnlich wie $W.$ u. NH_3 die Basis eines Systems von Säuren, Basen u. Salzen bildet. Die Stickstoffwasserstoffsäure kann als eine salpetrige Säure dieses Systems, als *hydrazosalpetrige Säure*, angesehen werden. Sie

kann aus n. hydrazosalpetriger Säure, $N(N_2H_3)_3$, durch Hydrazinabspaltung abgeleitet werden. $N(N_2H_3)_3 \rightarrow N_3H + 2N_2H_4$. Nach FRANKLIN (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2137; C. 1925. I. 4) kann Stickstoffwasserstoffsäure auch als *Ammonosalpetersäure* angesehen werden. Andererseits läßt sich die Stickstoffwasserstoffsäure auch

aus der n. ammonuntersalpetrigen Säure herleiten
$$\begin{array}{c} N \cdot NH_2 \\ || \\ N \cdot NH_2 \end{array} \rightarrow N_3H + NH_3$$
. Da

aber bei der Zers. der organ. Derivv. dieser Säure, den Tetrazenen, keine N_3H auftritt, so muß man sich die Stickstoffwasserstoffsäure vom i-Tetrazen, $HN:N \cdot NH \cdot NH_2$, einem empir. Isomeren des Tetrazens, abgeleitet denken. Sowohl Tetrazen als auch i-Tetrazen können als gemischte *ammonohydrazosalpetrige Säuren* angesehen werden. Von anderen Betrachtungen aus ist Vf. schon früher (vgl. BROWNE u. OVERMAN, Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 285; C. 1916. I. 825) zu der Annahme gekommen, daß sich bei der B. von N_3H bei der Einw. von einigen Oxydationsmitteln, die keinen N enthalten, auf N_2H_4 intermediär i-Tetrazen bildet, während bei der Einw. anderer Oxydationsmittel auf N_2H_4 , wobei NH_3 u. N_2 aber wenig oder keine N_3H gebildet wird, Tetrazen als Zwischenprod. angenommen wird. Von diesem Standpunkt können alle Methoden, die bisher zur B. oder Darst. von N_3H benutzt wurden, so aufgefaßt werden, daß zuerst Solvolyse einer Oxyssäure des Stickstoffs oder ihrer Derivv. mit intermediärer B. einer n. Säure, die zum Ammoniak-, Hydrazin- oder zu beiden Systemen gehört, u. dann Desolvation dieser Säure eintritt. — Stickstoffwasserstoffsäure kommt in Zus. u. Charakter den „Ansolviden“ der Ammonosalpeter-, hydrazosalpetrigen u. ammonohydrazosalpetrigen Säure nahe, bisher sind aber das „Anammonid“, Stickstoffpentanitrid, $N:N(N_3)_2$, u. das „Anhydrazid“, $N_3 \cdot N_2 \cdot N_2 \cdot N_3$, nicht isoliert worden.

Ammonolyse von $NaNO_3$. Vf. untersuchen die Rk. zwischen $NaNO_3$ u. $NaNH_2$ bei höheren Temp. u. Atmosphärendruck in Ggw. u. Abwesenheit von fl. NH_3 , die zur B. von *Natriumtrinitrid* führt. Beim vorsichtigen Erhitzen von $NaNH_2$ im Ni-Tiegel u. allmählichem Zugeben von pulverisiertem $NaNO_3$ zu der geschmolzenen M. trat heftige Rk. ein, NH_3 wurde frei, Funken entstanden u. bisweilen glühte ein Teil der ganzen M. Diese letzte Erscheinung schien die 2. Stufe der Rk. einzuleiten, in der sich die anfangs gebildeten Prodd. wieder zersetzten. Um eine gute Ausbeute an NaN_3 zu erhalten, konnte nicht das $NaNH_2$ des Handels verwendet werden, sondern es mußte reines $NaNH_2$ durch Überleiten von NH_3 über metall. Na hergestellt werden. Nach der Rk. mit $NaNO_3$ wurde das feste Prod. der Hydrolyse unterworfen. Das Trinitrid wurde in der Lsg. gravimetr. als Ag-Salz bestimmt. Die höchste Ausbeute wurde bei 175° erhalten, sie betrug 65,7% der theoret. nach der Gleichung $NaNO_3 + 3NaNH_2 = NaN_3 + 3NaOH + NH_3$ zu erwartenden. Höhere Temp. begünstigen die therm. Zers. des NaN_3 , das anfangs wahrscheinlich in theoret. Menge gebildet wird. — Bei der Rk. von $NaNO_2$ u. $NaNH_2$ tritt nach einigen Sek. heftige Detonation ein, NaN_3 wird nicht gebildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 682—90. Ithaca [N. Y.], CORNELL Univ.)

JOSEPHY.

G. de Hevesy, Untersuchungen über die Eigenschaften des Hafniums. In dieser Monographie sind die bisher in Dänemark ausgeführten Arbeiten über das *Hf* übersichtlich zusammengestellt u. ergänzt. Ein einleitendes Kapitel über die Stellung der Metalle der seltenen Erden im period. System u. über die mutmaßliche Natur des fehlenden Elementes mit dem At.-Gew. 72 u. ein Schlußkapitel über die Entdeckung des *Zr* u. über die früheren Verss., in den Zirkonmineralien neue Elemente zu entdecken, sind hinzugefügt. Eine auszugsweise Wiedergabe der zahlreichen Einzelangaben, über die zum Teil schon früher Mitteilung gemacht wurde, ist nicht möglich; nachstehend wird deshalb im Anschluß an die einzelnen Kapitel der Monographie (mit Ausnahme der beiden schon genannten) auf diejenigen Stellen hingewiesen, an

denen über die einschlägigen, in verschiedenen Zeitschriften veröffentlichten Arbeiten berichtet wurde. Die Veröffentlichung erfolgte, wo nichts anderes angegeben ist, von G. v. HEVESY oder von D. COSTER oder von beiden Autoren gemeinsam. *Entdeckungsgeschichte*: C. 1923. I. 1005. III. 106. 354. 991. 1349. 1385; C. 1925. II. 1739. *Eigenschaften*: C. 1923. I. 1265; C. 1924. I. 2854. II. 1152; C. 1925. I. 479. 1109. 1110. 1857. 1967. 2136. II. 713. 1297. 1739. 2011. *Spektrum*, HANSEN u. WERNER, C. 1923. I. 1068. 1924. I. 1152. II. 431. 1914. 1925. II. 138. 1297. *Hf-Gehalt des Zirkons*: C. 1924. I. 432. 534. 1151. 1152. 1976. 2087. 1925. I. 1888. 1889. 2396. HEVESY u. JANTZEN, C. 1924. I. 534. 1647. II. 450. 1901. 2235. (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser. Mathematisk-fysiske Meddelelser 6. Nr. 7. 1 bis 149. 1925.) BÖTTGER.

Peter Fireman, *Oxydation von metallischem Eisen durch einen Luftstrom in Gegenwart von Eisensalzen*. (Vgl. S. 37.) Bläst man durch ein Bündel von Eisen-
drähten, welches in einer Ferrosalzlsg. liegt, andauernd Luft hindurch, so beobachtet man schon sehr bald die B. von gelben Oxydationsprodd., welche bei längerer Einw. eine rotbraune Färbung annehmen. Die genaue Analyse ergab einen Gehalt von 83,79% Fe_2O_3 , 2,53% SO_3 , 0,07% SiO_2 u. 13,63% W. SO_3 u. SiO_2 sind als Verunreinigungen anzusprechen, so daß die Verb. als echtes Ferrioxymonohydrat anzusprechen ist. (Ind. and Engin. Chem. 18. 286—87. Trenton [N. J. J.] GRIMME.

René Girard, *Über die Einwirkung von Natriumchloridlösungen auf die Eisenmetalle*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 215; C. 1925. II. 1892). Verss. über die Löslichkeit von Eisen in 2%ig. Lsgg. von NaCl (Meerwasser) ergaben in luftfreien Lsgg., daß sowohl Stahl, wie Gußeisen gleichmäßig angegriffen werden u. in einer bestimmten Zeit gewisse Gewichtsverluste erleiden. In lufthaltigen Lsgg. zeigt der Stahl einen n. Gewichtsverlust, es tritt aber starke Korrosion desselben ein. Gußeisen wird ebenfalls angegriffen. Die Gewichtsabnahme fällt bis zu einem Minimum nach einem Monat, steigt dann wieder u. wird nach 6 Monaten konstant. Die Metalle bedecken sich dabei mit einer Schutzschicht, welche beim Gußeisen fester als beim Stahl anhaftet. Korrosion tritt bei Gußeisen nicht ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 552—55. 1925.) ENSZLIN.

B. M. O'Harra, *Oxydation des Zinkdampfes durch Kohlendioxyd*. Die Ursachen zur Entstehung des Zinkstaubs unterscheidet Vf. als physikal. (Verdichten des gasförmigen, mit CO gemischten Zn-Dampfes infolge von langsamer Diffusion nach den Wänden der Vorlage, wobei nahezu reines, von ZnO fast freies metall. Zn entsteht) u. als chem., unter denen die Oxydation des gasförmigen Zn durch CO_2 gemäß des umkehrbaren Vorganges $\text{ZnO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{CO}_2$ die wichtigste ist. Die zu der Einw. von CO_2 auf Zn erforderliche Konz. des CO_2 nimmt, wie diesbezügliche Verss. zeigten, mit steigender Temp. zu. Bei 750° wird ZnO selbst bei Ggw. großer Mengen CO_2 durch C reduziert, in dem kälteren Teil des Reaktionsgefäßes erfolgt aber Rückbildung des ZnO. Mit wachsender relativer Menge des CO_2 nimmt das Gewicht des in einer gegebenen Zeit reduzierten ZnO ab, u. bei Ggw. von 90% CO_2 sind die auf einander folgende Oxydation u. Red. nur noch an dem Transport des ZnO von dem h. nach dem kälteren Teil des Reaktionsgefäßes erkennbar. Bei Temp. zwischen 750° u. Zimmertemp. wird das gesamte CO_2 in CO umgewandelt, wenn die für diese Rk. zur Verfügung stehende Zeit hinreichend groß ist. Auch CO vermag das gasförmige Zn zu oxydieren; diese Oxydation ist jedoch prakt. bedeutungslos. (Chem. News 182. 138—41. Bureau of Mines, Vereinigte Staaten.) BÖTTGER.

W. Fraenkel und A. Stern, *Über Gold-Nickellegierungen*. Es wurde das System Au-Ni therm. u. mkr. untersucht u. im Gegensatz zu früheren Arbeiten festgestellt, daß Au u. Ni nicht eutekt. kristallisieren, sondern eine unbegrenzte Reihe von Mischkristallen bilden. Die Schmelzkurve weist ein Minimum von 950° bei Konz. von

15—20% Ni auf. Der Nachweis der Mischkrystallbildung wurde dadurch erbracht, daß sämtliche Schmelzen durch genügend langes Tempern homogene Struktur annehmen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 151. 105—8. Frankfurt a. M.) LÜDER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Georg Kalb, *Das System As-Sb in der Natur*. Auf Grund erzmikroskop. Unters. wird angenommen, daß das System As-Sb bei höheren Temp. eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bildet, welche sich bei niedrigen Temp. entmischen. Auf eine derartige Entstehung deuten die natürlichen VV. von Allemont, Dauphiné. Diese zeigen eine innige Verwachsung von As u. Sb, wobei die Spaltrisse nach (0001) ohne Unterbrechung oder Ablenkung durch beide Komponenten durchlaufen. Die Zus. der einzelnen Stücke ist sehr verschieden. Eine zweite Art der Ausbildung mit ebenfalls sehr wechselnden Mengenverhältnissen, aber einem Überwiegen des Arsengehalts, bilden die dichten, meist schaligen MM. von Andreasberg u. Przibram. Bei diesen handelt es sich wahrscheinlich um eine Krystallisation aus einem Gel bei niedrigen Temp. (Metall u. Erz 23. 113—15. Köln, Geolog. Inst. der Univ.) ENSZLIN.

Georg O. Wild und **R. Klemm**, *Mitteilung über spektroskopische Untersuchungen an Mineralien*. VII. Roter Spinell. VIII. Rubin und IX. Alexandrit. (VI. vgl. S. 2318.) Zwei rote Spinelle unbekanntes Fundorts enthielten bei der Unters. neben den Linien des Al, Mg u. Fe die Linien des Cr u. Vd. Bei einem Stück waren außerdem noch Linien von Cu, Ni, Zn, Sn, Ti u. Mn zu erkennen. — Es wurden das Spektrum eines Siam-Rubins mit dem eines synthet. verglichen, wobei sich völlige Übereinstimmung derselben ergab. In dem synthet. sind die Cr-Linien etwas stärker. Vd fehlt. Ein hellroter Rubin von Montana zeigt außer Cr keinerlei Verunreinigungen. Die Linien des letzteren sind trotz der helleren Farbe intensiver u. in größerer Anzahl vorhanden. Zwei Stücke natürlichen Alexandrits unbekannter Herkunft, ein smaragdgrünes u. ein rotviolett, wurden untersucht. Beide sind stark eisenhaltig. Ersteres enthält vor allem Cr u. Zn, letzteres Mg u. Mn in ziemlicher Menge, sowie Ni, Co, Ti, Pb u. Vd. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1926. 29—33. Idar a. d. Nahe, Inst. f. Edelstein-Forsch.) ENSZ.

Antonio Pauly, *Bolivianit und Silesit, zwei neue Mineralien der bolivianischen Zinnlagerstätten*. Die Zinnerzlagerstätten, welche an saure Eruptivgesteine gebunden sind, werden in verschiedene Typen eingeteilt. Der Bolivianit ist ein sulfidisches Mineral u. gehört zur Klasse der Blenden. Er bildet schöne schwarze Drusen u. hat die Zus. 35% Sn, 25% Cu u. 33% S. Daneben ist oft noch bis 10% Fe vorhanden, auch ließ sich Ge nachweisen. Härte 4—5. D. 4,1. Die Krystalle zeigen Rhomboederflächen u. sind trigonal, der Strich bräunlichgelb. Das Mineral verwittert leicht zu Zinn- u. Kupfersulfat. 10% der bolivian. Zinnerze werden von Silesit, einem Zinnsilicat, mit etwa 55% Sn gebildet. Seinen Namen hat dies Mineral von dem Präsidenten Boliviens H. SILES. D. 5. Härte ungefähr 6. Es bildet feinkörnige, hornartige, matt hellgelbe undurchsichtige Aggregate. Silesit kommt meist in der Zementationszone vor u. ist wahrscheinlich ein Gel. Beim Zerkleinern der Erze neigt er zur Schlamm- u. w. durch sich bedeutende Aufbereitungsverluste ergeben. *Holz-zinn* liefert 60% der Zinnerze Boliviens. Es verhält sich zum Kassiterit wie Chalcedon zu Quarz u. kommt in sekundären Gängen vor. D. 6,5. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1926. 43—46. La Prensa [Buenos Aires].) ENSZLIN.

Georg Kalb und **Maximiliane Bendig**, *Cuban oder Chalmersit? Chalmersit ist ident. mit Cuban*, wodurch der jüngere Name Chalmersit als überflüssig zu streichen ist. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1926. 25. Berlin.) ENSZLIN.

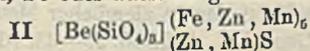
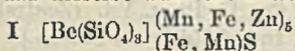
C. W. Davis, *Die Zusammensetzung und das Alter von Uranmineralien von Katanga, Süd-Dakota und Utah*. Nach den üblichen verschiedenen Methoden wird das Alter des Uraninit von Katanga aus dem Verhältnis Pb:U zu 665 Millionen Jahren als

Maximum bestimmt. Th wurde in diesem Mineral nicht gefunden, was dafür spricht, daß Th nicht aus U entsteht. Wenn das Pb nicht anderen Ursprungs ist, so ist dieser Uraninit das älteste bis jetzt bekannte Uranmineral. Das Verhältnis Pb:U in dem *Asphaltit* von Utah spricht für eine Umbildung desselben durch h. Lsgg., wobei das Pb u. He entfernt wurden, so daß das Verhältnis nur die seit dieser letzten Veränderung verflossene Zeit angibt. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 11. 201—17.) ENSZLIN.

S. Iimori, *Radioaktive, manganhaltige Knollen von Tanokami, Provinz Oomi*. In einem Flußbett wurden dunkle Konglomerate gefunden, welche aus Quarz u. anderen Mineralien, die durch Oxyde des Mn verkittet sind, bestehen. Der l. Anteil derselben zeigt eine schwache Radioaktivität. Es gelang nicht, irgendwelche radioaktiven Elemente nachzuweisen. (Scio. Papers Inst. Phys. Chem. Res. 4. 79—83. Bull. Chem. Soc. Japan 1. 43—47.) ENSZLIN.

Georg Kalb und Emil Meyer, *Die Nickel- und Kobaltführung der Knottenerz-lagerstätte von Mechernich*. Ein kleiner Teil der aufbereiteten Erze, welcher reich an Kupferkies ist, hat einen hohen Gehalt an Ni u. Co. Es gelang nun, einige Krystalle, welche einen zonaren Aufbau mit pentagondodekaedr. Form haben, zu isolieren. Das Mineral hat die Zus. $(\text{Ni, Fe, Co})\text{S}_2$ mit einer geringen Vertretung dieser Metalle durch Cu. Das nickelarme Erz ist *Kobaltnickelpyrit*, das nickelreiche wahrscheinlich *Bravoit*. Die Mineralien sind vermutlich Mischungsmitglieder der Mischkrystallreihe $\text{FeS}_2\text{-(Ni, Co)S}_2$. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1926. 26—28. Köln, Univ.) ENSZLIN.

Walther Fischer, *Die Helvinlagerstätte von Casa La Plata (Sierra de Córdoba, Argentinien)*. Der Helvingang im Paragneis ist ein umgewandelter Pegmatitgang. In ihm treten *Biotit*, *Chlorit*, *Muskovit*, *Feldspäte*, *Granat*, *Vesuvian*, *Flußpat* u. *Helvin* auf. Letzterer ist dunkelbraun mit fettigem Glanz. Härte 6,5. D^{14} 3,289. Lichtbrechung $< 1,740$. Die bis 1,5 cm großen Tetraeder haben die Zus. $\text{BeO } 12,20$, $\text{MnO } 30,79$, $\text{FeO } 14,75$, $\text{ZnO } 4,89$, $\text{MgO } 2,24$, SiO_2 32,65 u. S 6,01%. Vf. hat durch Löslichkeitsvers. in verschiedenen Agentien versucht, die Bindung des S zu bestimmen u. findet, daß derselbe wahrscheinlich sulfid. an Mn, Fe oder auch Zn gebunden ist. Als



Formel wird für *Helvin* I u. für *Dunalith* II vorgeschlagen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1926. 33—42. Dresden.) ENSZLIN.

S. Tomkeieff, *Kaolinhaltige Knollen aus den Kohlelagern von Newcastle*. Die septon. Toneisensteine enthalten Knollen, welche mit Kaolin u. Calcit gefüllt sind. Besprechung ihrer Bildungsart. (Proc. Univ. Durham 7. 101—02. 1925.) ENSZLIN.

Georg Frebold, *Über die röntgenographische Unterscheidung der Hydroxyde des Eisens in Erzlagerstätten*. (Vgl. S. 1789.) Mit Hilfe der Debye-Scherrer methode wurde eine Reihe von oxyd. Eisenerzen untersucht u. festgestellt, daß unter den Oxyden *Eisenglanz*, *Hydrohämätit* u. *roter Glaskopf* eine dem künstlichen Fe_2O_3 gleiche Struktur haben. Die Hydroxyde können in 2 Reihen mit verschiedener rhomb. Struktur eingeteilt werden. Gleiche Struktur haben *Goethit*, *Lepidokrokot*, *Xanthosiderit* u. *brauner Glaskopf*, während der *Rubinglimmer* das einzige Glied der zweiten Reihe darstellt. (Metall u. Erz 23. 115—17. Hannover.) ENSZLIN.

G. M. Schwartz und R. J. Leonard, *Die Verwitterung von Spodumen in der Etta Mine, Black Hills, S. D.* Es wird der Verlauf der Verwitterung eines Spodumens aus einem Pegmatit mikroskop. u. chem. verfolgt. Das frische Material hat die Härte 6,5 u. die Lichtbrechung $\alpha = 1,660$, $\beta = 1,667$ u. $\gamma = 1,672$. Diese nehmen mit der Verwitterung, welche in der Hauptsache auf einer Wegfuhr von SiO_2 u. Li_2O beruht — erstere sinkt von 62,91% auf 47,20%, letzteres von 6,78% auf 0,28% —, ab u. erreichen die Werte 2,5 bezw. für die Lichtbrechung 1,541—1,563. Li_2O wird durch K_2O u. teilweise durch MgO ersetzt. Die Verwitterungslsgg. sind Tagewässer. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 11. 257—64. Minneapolis, Univ.) ENSZLIN.

Clarence S. Ross, *Nephelit-Hauyn Alnoit von Winnett, Montana*. Beschreibung eines Alnoits, welcher zu 5% aus unbestimmbarer Grundmasse, 35% Olivin, 16% Phlogopit, 11% Hauyn, 17% Melilit, 4% Nephelin, 5% Augit, 6% Magnetit u. 1% Apatit besteht. Es wird seine Entstehung besprochen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 11. 218—27. Washington, W. S. Geol. Survey.) ENSZLIN.

Ernst Nowack, *Die Kohlenvorkommen Albaniens*. (Montan. Rundsch. 18. 69—84. Wien.) BEHRLE.

W. Obrutschew, *Lagerstätten von Erdöl und Asphalt in der Dsungarei (Nordwest-China)*. (Neftjanoe Chozjastwo 9. 757—66. 1925.) BIKERMAN.

P. Balavoine, *Monographie der Quellen des Salève*. Es werden die chem. Daten von 62 sehr kalkreichen Quellen des großen u. kleinen Salève angegeben. Der Trockenrückstand bei 180° beträgt zwischen 12 u. 585 mg pro Liter. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 8. 23—32.) ENSZLIN.

Emanuele Quercigh, *Über Schwefelselen von Vulcano (äolische Inseln)*. Vf. beschreibt zwei Arten von Schwefelselen, eine amorphe u. eine krystalline β -Modifikation. Der Gehalt an Selen der ersten Art ist stark schwankend zwischen 83 u. 90,5 Gew.-% Selen. Sie ist braunrot, beginnt bei 100° weich zu werden u. geht allmählich in fl. Zustand über; sie verbrennt leicht mit charakterist. Flamme unter Geruch nach Rettich u. SO₂ ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Die β -Modifikation besteht in der Hauptsache aus S (98—99%) etwa 1% Se u. Spuren von Te. (Rendiconto Accad. Scienze Fische e Mat. [Napoli] [3] 31. 65—69. 1925.) GOTTFR.

D. Organische Chemie.

Josef Heuberger, *Notiz über die Eigenschaften von Natriumnitromethan*. Vf. weist dringend auf die Gefahren beim Arbeiten mit Natriumnitromethan hin u. führt aus, daß zwar das mit A. gewaschene u. im Vakuumexsiccator getrocknete Salz gegen Schlag mit dem Hammer unempfindlich ist, daß es aber bei Berührung mit feuchtem Filterpapier unter Feuererscheinung heftig explodiert. Gemische von A. u. W. im Verhältnis 1:3 wirken wie W. Wahrscheinlich tritt beim Befeuchten teilweise Lsg. u. Umwandlung der aci-Form ein, u. die dabei entwickelte Wärme reicht zum Einleiten der Explosion hin. Beim Lösen geringer Mengen des Na-Salzes (0,5 g in 50 ccm W. oder verd. Säure) unter Umrühren u. Kühlen tritt entgegen den Angaben NERS keine Zers. ein. Beim Arbeiten mit Na-Nitromethan ist daher Befeuchtung irgendwelcher Art, selbst durch Nießen oder Husten in der Nähe des Salzes zu vermeiden. (Svensk Kem. Tidskr. 38. 29—30. Upsala, Univ.) BÖTTGER.

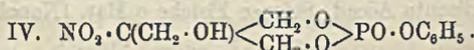
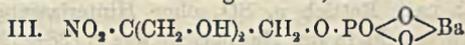
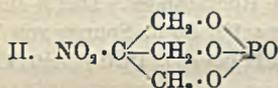
Frederick Henry Mc Dowall, *Die Herstellung von Äthylenbromhydrin*. Nach der Methode von READ u. WILLIAMS u. READ u. HOOK (Journ. Chem. Soc. London 111. 240 u. 117. 1214; C. 1918. I. 75 u. 1921. I. 208) zur Herst. von Äthylenbromhydrin werden die Komponenten gasförmig in den Reaktionsraum eingeführt, wobei ein Teil des Äthylens unverändert von der Luft mitgerissen wird. Vf. ändert aus diesem Grunde das Verf. in der Weise ab, daß das Br aus einem Tropftrichter unter die Oberfläche der heftig gerührten wss. Lsg. langsam eingetropft wird, wodurch sich die Br-Zufuhr besser regulieren läßt u. kein überschüssiges Äthylen verbraucht wird. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 499—500.) TAUBE.

R. R. Renshaw, N. Bacon und J. H. Roblyer, *Die Grundlage für die physiologische Wirksamkeit einiger Oniumverbindungen*. IV. *Die Schwefel-Analoga des Cholins*. (III. vgl. RENSHAW u. WARE, S. 1525.) Es wurden zwei geschwefelte Cholinderiv. dargestellt. — *Oxyäthylidimethylsulfoniumjodid*, C₄H₁₁OSJ = (CH₃)₂S(J)CH₂·CH₂OH, aus Dimethylsulfid u. β -Jodäthylalkohol bei mehrtägigem Stehen im Dunkeln u. Zimmertemp., bildete ein farbloses Öl, das im Vakuumexsiccator in Nadeln krystalli-

sierte, sehr hygroskop. u. zersetzlich war. — *Acetoxydimethylsulfoniumbromid*, $C_5H_{11}O_2SBr = (CH_3)_2S(Br)CH_2OOCCH_3$, aus Dimethylsulfid u. Brommethyl-acetat flache Nadeln, F. 104° (korr.), ll. in W. u. Methylalkohol, hatte eine intensive Muscarin-wrkg. (vgl. HUNT u. RENSCHAW, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 25. 315; C. 1925. II. 1466), aber keine Nicotinwrkg., während die entsprechende Ammonium-verb. diese letztere Eigenschaft deutlich zeigte. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 517—20. New York, Univ.)

WINKELMANN.

Fritz Zetzsche und E. Zurbrügg, *Untersuchungen über organische Phosphorsäureverbindungen. II. Einige Ester des Nitro-i-butylglycerins.* (I. vgl. ZETZSCHE u. NACHMANN, S. 1396.) Die Phosphorylierung des *Nitro-i-butylglycerins* (I) nach dem Verf. von FISCHER u. PFÄHLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1615; C. 1920. III. 826) führt zu zwei verschiedenen Verb., je nachdem man unter Ausschluß von W. oder in Ggw. von wenig W. arbeitet. — *Nitro-i-butylglycerin-[bi-cyclo-phosphat]*, $C_4H_8O_6NP$ (II.). Zu 0,1 Mol. I in 60 ccm trockenem Pyridin läßt man bei -10° 0,1 Mol. $POCl_3$ in 20 ccm Pyridin tropfen, läßt 1 Tag bei Zimmertemp. stehen u. gießt in 500 ccm Eiswasser + 120 ccm 25%ig. H_2SO_4 . Prismen aus W., F. 243° , wl. in k. W., A., Ä. 100 ccm sd. W. oder A. lösen 3 g. Sehr beständig gegen Säuren, dagegen schon von k. Soda verseift. Ausbeute 62%. — *Nitro-i-butylglycerinphosphorsaurer Ba*, $C_4H_8O_6NPBa$ (III.). Zunächst wie beim vorigen Vers., nur wird der Lsg.



von I 1 ccm W. zugesetzt. Nach Eingießen in die verd. Säure mit 0,15 Mol. Ag_2CO_3 schütteln, Ag^+ mit H_2S , SO_4^{2-} mit $Ba(OH)_2$ entfernen, über Tierkohle absaugen, im Vakuum bei 40° eindampfen. Nach mehrfachem Umfällen aus W. (Tierkohle) + A. weiß, krystallin. Wird von Alkalien sehr leicht verseift u. zers. Ausbeute 22%. — *Nitro-i-butylglycerin-[phenyl-cyclo-phosphat]*, $C_{10}H_{12}O_7NP$ (IV.). Zu 0,1 Mol. I in 20 ccm Chinolin gibt man 0,1 Mol. Phenylphosphorsäuredichlorid (vgl. AUTENRIETH u. BÖLLI, S. 628) in 20 ccm Chlf., fügt nach 24 Stdn. noch Chlf. zu, wäscht mit 1%ig. HCl , $NaHCO_3$ -Lsg. u. W., trocknet über Na_2SO_4 u. verdunstet. Nach 4-wöchigen Stehen im Vakuum über P_2O_5 u. Paraffin hellgelbes Öl, im Vakuum nicht unzers. sd., ll. außer in W. Wird von Alkalien verseift u. zers. — *Nitro-i-butylglycerin-[anilido-cyclo-phosphat]*, $C_{10}H_{13}O_6N_2P$ (nach IV., NHC_6H_5 für OC_6H_5). Zu 0,01 Mol. I in 10 ccm Pyridin gibt man 0,01 Mol. Anilidophosphorsäuredichlorid (l. c.) in 10 ccm Chlf., setzt nach 2 Tagen W. zu, äthert aus u. schüttelt die äth. Lsg. mit verd. H_2SO_4 , wodurch die Verb. sich abscheidet. Rötliche Nadeln, F. $192-194^\circ$ (Zers.), ll. in A., Aceton, Essigester, wl. in Ä., Chlf. Ausbeute 35%. (Helv. chim. Acta 9. 297—300. Bern, Univ.)

LINDENBAUM.

Marcel Guerbet, *Über die unsymmetrischen Dialkylarsinsäuren, insbesondere die Methyläthylarsinsäure.* Die bisher unbekannte *Methyläthylarsinsäure*, $(CH_3)(C_2H_5) \cdot AsO_2H$, hat Vf. in Anlehnung an das Verf. von AUGER (C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 915 [1903]) wie folgt dargestellt: 47 g Methylarsenoxyd, 29 g C_2H_5Cl u. 50 g KOH in 230 ccm A. von 76° werden in einer Bierflasche 12 Stdn. im sd. Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten so lange CO_2 einleiten, bis Phenolphthaleinpapier nicht mehr gerötet wird, Salze absaugen, mit A. waschen, A. im Vakuum abdest., Rückstand mit Bzn. auskochen, in A. lösen, mit CO_2 zerlegen, Filtrat im Vakuum eindampfen, Rückstand aus Bzn., dann W. oder A. unkrystallisieren. Monokline Blättchen, F. $120-121^\circ$, stark u. unangenehm riechend, Kopfschmerz verursachend, an feuchter Luft zerfließend, ll. in W., A., l. in sd. Bzn., unl. in Ä. Einbas. Säure (Phenolphthalein). Stabil gegen HNO_3 , CrO_3 , $KMnO_4$, SO_2 , $FeSO_4$. Wird von phosphoriger Säure wahrscheinlich zu Methyläthylarsenoxyd, von unterphosphoriger Säure zu As_2O_3 reduziert.

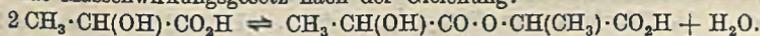
K- u. Na-Salze, Nadeln, zerfließlich an feuchter Luft, ll. in W., A., werden von CO_2 in alkoh. Lsg. zerlegt. — Mittels Propylchlorid wurde ebenso *Methylpropylarsinsäure* dargestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 638—40.) LINDENBAUM.

James Denis Mounfield und **John Kerfoot Wood**, *Die Wirkung von Hitze auf Chloralhydrat*. Um die Temp. zu ermitteln, bei welcher *Chloralhydrat* zu dissoziieren beginnt, haben Vff. dilatometr. u. tensimetr. Unters. angestellt. Chloralhydrat verändert sein Vol. bei 32° , auch wenn die Substanz einige Tage bei 20 oder 40° gehalten u. dann erwärmt bezw. abgekühlt wird. Die tensimetr. Messungen zeigen keinen Knick in der Dampfdruckkurve in der Nähe von 32° , woraus erhellt, daß die Änderung bei dieser Temp. keine Änderung der Modifikation, sondern den Anfang der Dissoziation darstellt. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 498—99. Manchester, Univ.) TAU.

Lespieau, *Über die Einwirkung von Acrolein auf die gemischte Dimagnesiumverbindung des Acetylens*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1606; C. 1925. I. 947.) Die l. c. beschriebenen Verss. mit der *gemischten Di-Mg-Verb. des Acetylens* wurden auf *Acrolein* ausgedehnt u. gaben analoge Resultate. Das erste Prod. ist *Pentenol*, $\text{CH}_3\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2$, schwach stechend riechende Fl., Kp. $128,5$ — 129° , D.²³ $0,9175$, $n_D^{23} = 1,4525$, l. in W. Wird von anhaftendem Acrolein durch Dest. über KOH befreit. Läßt sich mit 30% ig. Br-Lsg. in Chlf. gut titrieren; 2 Br werden rapide, die folgenden 2 Br etwas langsamer aufgenommen. Die weitere Aufnahme erfolgt so langsam, daß der Punkt nach Addition von 4 Br gut zu erkennen ist. Im ganzen werden 6 Br addiert unter B. der Verb. $\text{C}_5\text{H}_8\text{OBr}_6$, Prismen aus A., F. 77 — 79° . — Das zweite Prod. ist die schon von DUPONT (Dissert., Paris [1912]) beschriebene Verb. $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}\text{:C}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}\text{:CH}_2$. Dest. auch im Vakuum nicht ganz ohne Zers. Addiert 6 Br unter B. der Verb. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_6$, Krystalle aus Eg., F. 196 — $197,5^\circ$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 637—38.) LINDENBAUM.

R. Dietzel und **R. Krug**, *Optische Untersuchungen über die Milchsäure und ihre Anhydride*. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 264. 117—31. — C. 1925. II. 1144.) LINDENBAUM.

R. Eder und **F. Kutter**, *Gleichgewicht von Milchsäure und Milchsäureanhydrid in Handelsmilchsäure*. Nach den vorliegenden Literaturangaben ist der Gehalt der *Handelsmilchsäure* an *anhydrierter Säure* — unter dieser ist nur Lactylmilchsäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, zu verstehen — von der Konz. u. dem Alter der Säure abhängig. Vff. haben diese Verhältnisse an Mustern reiner Milchsäure der Byk-Guldenwerke von 100, 90, 80 u. 50% Totalsäuregehalt eingehend untersucht. Diese 4 Säuren wurden erstmals 45 Tage nach der Darst., dann in Intervallen von je 60 Tagen untersucht u. hierdurch von neuem bestätigt, daß der Anhydridgehalt eine Funktion der Konz. ist u. sich beim Aufbewahren eventuell ändern kann. — Zur Verfolgung des Säure-Anhydrid-Gleichgewichts beim Verdünnen mit W. wurden aus obigen 4 Säuren hergestellte Säuren von 80, 50 u. 20% Gehalt in bestimmten Zeitintervallen untersucht. Die Resultate sind im Original in Tabellen u. Kurven dargestellt. Es hat sich folgendes ergeben: 1. Das vor der Verdünnung bestehende Verhältnis von Säure zu Anhydrid verschiebt sich durch Verdünnung nicht momentan. 2. Das Verhältnis verschiebt sich bei Zimmertemp. infolge Verseifung des Anhydrids allmählich zugunsten eines höheren Gehaltes an freier Säure. Die Verschiebung verläuft zuerst relativ rasch u. verlangsamt sich dann immer mehr. Nach 20 Tagen ist der Anhydridgehalt um mindestens die Hälfte zurückgegangen. Es gilt das Massenwirkungsgesetz nach der Gleichung:



3. Für jede Konz. gibt es einen bestimmten Gleichgewichtszustand, auf den sich Lsgg. von gleichem Gesamtsäuregehalt, aber anfänglich verschiedenen Anhydridgehalten allmählich einstellen. Diese Gleichgewichtszustände liegen ungefähr wie folgt (sämtliche Zahlen als Milchsäure berechnet):

Gesamtsäuregehalt	Freie Säure: Anhydrid
ca. 80%	ca. 62 : 18 %
„ 50 „	„ 46,5 : 3,5 „
„ 20 „	„ 19,6 : 0,4 „

4. Bei Zimmertemp. wird das Gleichgewicht erst in ca. 100 Tagen, bei 100° schon in ca. 12 Stdn. erreicht. 5. Nach Erreichung des

Gleichgewichts ändert auch eine höhere Temp. das Verhältnis nicht mehr, sofern Verdampfen vermieden wird. (Helv. chim. Acta 9. 355—64. Zürich, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

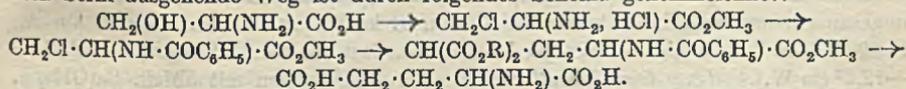
Fritz Zetzsche und Max Hubacher, *Einige Umwandlungsprodukte des Dibenzoyl-d-weinsäureanhydrids*. Dibenzoyl-d-weinsäureanhydrid, $C_{18}H_{12}O_7$, (I). Durch allmähliches Erhitzen von Weinsäure u. Benzoylchlorid auf 150°. Nach Waschen mit Lg. Nadeln aus Xylol, F. 173°, $[\alpha]_D^{20} = +141,98^\circ$ (in Aceton, $p = 1,1190$, $d = 0,7931$). Geht an der Luft langsam in das folgende über. — *Dibenzoyl-d-weinsäurehydrat*, $C_{18}H_{14}O_8$, H_2O . Aus I mit sd. W. ($\frac{1}{2}$ Stde.). Nadeln aus Bzl., F. 88—90°, $[\alpha]_D^{18} = -115,78^\circ$ (in A., $p = 2,1075$, $d = 0,8144$), ll. in A., Xylol, wl. in Chlf. — *Dibenzoyl-d-weinsäure*, $C_{18}H_{14}O_8$. I wird in verd. NH_4OH gel. u. unter Kühlung mit HCl gefällt. Aus Chlf. zunächst Gallerte, die beim Schütteln mit Lg. nach Wochen in ein aus Nadelchen bestehendes Pulver übergeht. F. 138—140°, $[\alpha]_D^{20} = -118,51^\circ$ (in A., $p = 4,9011$, $d = 0,8170$). Bildet mit sd. W. wieder das Hydrat. — *Mg-Salz*, $C_{18}H_{12}O_8Mg$. Durch Kochen des Hydrats mit Mg in 80%ig. A. Warzen, Zers. von 220° ab, $[\alpha]_D^{20} = -104,15^\circ$ (in W., $p = 1,8680$, $d = 1,0033$). — *NH₄-Salz*, $C_{18}H_{20}O_8N_2$. Durch Einleiten von NH_3 in die Chlf.-Lsg. des Hydrats. Aus verd. A., Zers. von 190° ab, $[\alpha]_D^{15} = -151,80^\circ$ (in W., $p = 0,8316$, $d = 0,9991$). — *Dimethylester*, $C_{20}H_{18}O_8$. Aus I, dem Hydrat, der Säure oder dem Monomethylester (dieser aus I mit sd. CH_3OH , unl. in W., zers. sich bei der Vakuumdest.) mit $CH_3OH + HCl$ -Gas. Nadeln aus A., CH_3OH oder Lg., F. 132°, $[\alpha]_D^{18} = -93,70^\circ$ (in Bzl., $p = 4,2815$, $d = 0,8915$). — Mit Anilin liefert I je nach der Temp. verschiedene Verb. — *Anilinsalz des Dibenzoyl-d-weinsäuremonoanilids*, $C_{30}H_{26}O_7N_2$. Durch Eintragen von I in Anilin u. Erwärmen auf höchstens 80° (einige Min.), Nadeln mit Ä. waschen. Aus Chlf., F. 152°, $[\alpha]_D^{20} = -78,24^\circ$ (in A., $p = 1,4561$, $d = 0,8601$), ll. außer in W. Wird schon von k. Laugen u. Carbonaten (wie I u. die Säure) unter Abspaltung von Benzoesäure verseift. — *Dibenzoyl-d-weinsäurephenylimid*, $C_{24}H_{17}O_6N$. Durch Einleiten von HCl in die Chlf.-Lsg. des vorigen, Filtrat einengen. Nadeln aus A., Aceton, Chlf. oder Acetessigester, F. 173°. Bei der Darst. aus I u. Diphenylharnstoff nach VALLÉE (Ann. Chim. et Phys. [8] 15. 368 [1908]) entsteht als Nebenprod. Anilinomaleinanil (vgl. unten). Trennung durch fraktionierte Krystallisation aus A. — Erhitzt man I mit Anilin auf 160—170° u. hält einige Min. auf dieser Temp., so fallen beim Erkalten zuerst weiße Nadelchen aus, die schnell abfiltriert werden, dann gelbe Blättchen. Beide Verb. werden aus A. unkrystallisiert. Die weiße ist *Weinsäuredianilid*, $C_{16}H_{10}O_4N_2$, F. 268—270°; die gelbe ist *Anilinomaleinanil*, $C_{18}H_{12}O_2N_2$, F. 235°. — Die drei letzten Verb. entstehen gleichzeitig, wenn obiges Anilinsalz 1 Stde. auf 153° erhitzt wird. — Bei der Red. des Anilinomaleinanils mit Zn-Staub in sd. Eg. oder Na in A. wurde *Oxanilid* erhalten. — Verss. zur Darst. des Dibenzoylweinsäuredichlorids waren erfolglos. Mit 1 Mol. PCl_5 reagiert I kaum. Mit 3 Moll. PCl_5 (Rohr, 130°, 3—4 Stdn.) entsteht ein Gemisch von *Benzoylchlorid* u. *Chlorfumarsäuredichlorid*, das zwar selbst nicht getrennt werden konnte, aber nach Kochen mit A. bei der Dest. $\frac{2}{3}$ Benzoesäureäthylester u. $\frac{1}{3}$ Chlorfumarsäurediäthylester lieferte. (Helv. chim. Acta 9. 291—97. Bern, Univ.)

† LINDENBAUM.

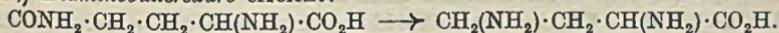
L. Vanio und O. Guyot, *Über Salze der Anhydromethylencitronensäure*. Nach einer tabellar. Zusammenstellung der in Lsgg. von Citarin (vgl. S. 2393) mit verschiedenen Salzen erhaltlichen Fällungen beschreiben Vff. die folgenden Salze: *Li-Salz*,

$\text{Li}_2\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, aus der durch HCl aus Citarin freigemachten Säure u. LiCO_3 , prismat., nicht hygroskop. Tafeln, l. in $\frac{1}{2}$ Teil W., wl. oder unl. in organ. Lösungsmm. Bei Kochen der wss. Lsg. Geruch nach CH_2O . — *Mg-Salz*, $\text{MgC}_7\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, kristallisiert aus Lsg. von Citarin 1:1 nach Zusatz von k. gesätt. MgSO_4 -Lsg., wl. in W., unl. in organ. Lösungsmm. — *Cu-Salz*, $\text{CuC}_7\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, nach VANINO u. M. SCHEIBLE (noch nicht veröffentlicht) durch Zusatz von konz. Citarinlsg. zu überschüssiger konz. CuSO_4 -Lsg., wl. in W., unl. in organ. Lösungsmm. — *Mn-Salz*, $\text{MnC}_7\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, Darst. wie bei Cu-Salz, Säulen, ll. in W., wl. in organ. Lösungsmm. — *Cr-Salz*, $\text{Cr}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_7)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, aus konz. Citarinlsg. u. k. gesätt. Lsg. von Chromalaun nach mehrstdg. Stehen, blaugraue Nadeln, etwas l. in k., unl. in h. W., unl. in organ. Lösungsmm. — *Co-Salz*, $\text{CoC}_7\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, Darst. wie beim vorigen mit $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, rote Krystalle, ll. in W. — *Ni-Salz*, $\text{NiC}_7\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, hellgrüne, zugespitzte breite Spieße, l. in W. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 264. 113—17.) Sp.

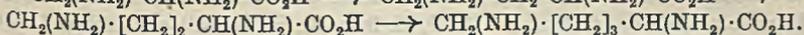
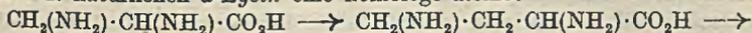
P. Karrer, K. Escher und Rose Widmer, *Über die Konfiguration der d-Glutaminsäure, des d-Ornithins und d-Lysins*. Nachdem KARRER (Helv. chim. Acta 6. 957; C. 1924. I. 751) die Konfiguration der l-Asparaginsäure aufgeklärt hatte, haben Vff. das gleiche für die natürliche *d-Glutaminsäure* angestrebt. Der zunächst eingeschlagene, vom Serin ausgehende Weg ist durch folgendes Schema gekennzeichnet:



Er führte nicht zum Ziel, denn die letzte Phase ist von völliger Racemisierung begleitet, so daß nur inakt. Glutaminsäure erhalten wurde. — Darauf wurde mit mehr Erfolg das Verf. von KARRER u. SCHLOSSER (Helv. chim. Acta 6. 411; C. 1923. III. 228) auf die Acetylverb. des natürlichen *d-Glutamins* übertragen u. dessen Abbau zu *d- α,γ -Diaminobuttersäure* erreicht:



Diese bildet mit der *d-Diaminopropionsäure* (aus l-Asparagin, l. c.), dem natürlichen *d-Ornithin* u. natürlichen *d-Lysin* eine homologe Reihe:



Es galt nun, die drei höheren Glieder mit dem ersten konfiguratv zu verbinden. Erfahrungsgemäß drehen die einer homologen Reihe opt.-akt. Verb. angehörenden Glieder in gleichem Sinne, obwohl die Drehung nicht stetig zu- oder abnimmt, sondern an beliebiger Stelle ein Maximum erreicht. Da nun salzbildende Gruppen Komplikationen hervorrufen können, so wurden die NH_2 -Gruppen benzoyliert u. die CO_2H -Gruppen verestert. So ergab sich folgendes: 1. Die vier Säuren drehen als Hydrochloride rechts. 2. Ihre N-Dibenzoylmethyl- u. -äthylester drehen (erstere in CH_3OH , letztere in A.) sämtlich links, letztere etwas schwächer als erstere; unter sich weichen die Drehungen der Methyl ester einerseits, Äthylester andererseits wenig voneinander ab. Daraus folgt, daß die vier Säuren dieselbe Konfiguration haben. *d-Glutaminsäure*, *d-Ornithin* u. *d-Lysin* schließen sich damit konfiguratv an die mit l bezeichnete Reihe der natürlichen Aminosäuren an. Dasselbe gilt wahrscheinlich auch für das natürliche l-Prolin, da es aus *d-Ornithin* dargestellt werden konnte (nachst. Ref.). — Die in der Reihe der natürlichen Aminosäuren bisher gewonnenen Resultate werden übersichtlich zusammengestellt (vgl. Original). Nebenbei wird vorgeschlagen, die Zugehörigkeit opt.-akt. Verb. zu einer bestimmten ster. Reihe mit λ u. ρ , dagegen mit d u. l nur die Drehungsrichtung zu bezeichnen (z. B. natürliches Alanin = λ -d-Alanin). Es ist bisher gelungen, von den Bausteinen des Eiweiß alle außer Valin, l-Leucin, Tryptophan u. Oxyprolin konfiguratv unter sich u. mit einfacheren Alkaloiden zu verbinden, so daß man drei Gruppen mit Angehörigen gleicher Konfiguration unterscheiden kann: 1. *d-Alanin*, l-Serin, l-Cystin, l-Asparagin-

säure, l-Asparagin, l-Histidin, l-Leucin, d-Glutaminsäure, d-Glutamin, d-Ornithin, d-Lysin. 2. l-Phenylalanin, l-Tyrosin, l-Dioxyphenylalanin. 3. l-Prolin, l-Hygrinsäure, l-Stachydrin, l-Nicotin. Daß die drei Gruppen ster. übereinstimmen, ist wahrscheinlich (vgl. den oben erwähnten Übergang d-Ornithin \rightarrow l-Prolin), ebenso daß obige vier konfiguratv noch unaufgeklärten Säuren sich einfügen werden.

Die von CLOUGH (Journ. Chem. Soc. London 113. 526; C. 1919. I. 713) aufgestellte Regel, daß die Drehungen der natürlichen Aminosäuren durch Salze, Änderung des Lösungsm., Acetylierung gleichsinnig beeinflußt werden, hat Ausnahmen, wie übrigens aus der Arbeit von CLOUGH schon hervorgeht. In vorliegender Arbeit werden die Drehungen des *d-Alanins*, *l-Leucins* u. *l-Tyrosins*, ihrer N-Acetylderivv. u. deren Methyl-ester verglichen u. gefunden, daß diese Umwandlungen beim Alanin u. Leucin mit Drehungsabnahme, beim Tyrosin mit Drehungszunahme verbunden sind. — Nebenbei wird mitgeteilt, daß das von KARRER, JÄGGI u. TAKAHASHI (Helv. chim. Acta 8. 360; C. 1925. II. 1269) beschriebene *l-2,5-Dimethyl-4-benzoylamino-5-oxylhexen-(1)* bei der Oxydation mit Ozon außer HCHO u. HCO₂H auch Aceton ergab. Es liegt also wahrscheinlich ein Gemisch von Δ^1 - u. Δ^2 -Verb. vor.

Versuche. *d-Acetylglutamin*, C₇H₁₂O₄N₂. Man löst d-Glutamin in n. NaOH, schüttelt mit Acetylchlorid (in Ä. gel.) u. n. NaOH (portionsweise), dampft die schwach angesäuerte wss. Lsg. im Vakuum bei 40° ein u. kocht mit A. aus. Nadeln aus A., F. 199°, ll. in W., 90%/ig. A., weniger in absol. A., fast unl. in Ä., Essigester. $[\alpha]_D^{21} = -12,5^{\circ}$ (in W.). — *d- α , γ -Diaminobuttersäure*. Aus dem vorigen mit 5 Moll. Ba(OH)₂ u. 2 Moll. Br (80°, 1 Stde.). Nach Entfernung von Ba⁺ mit CO₂ u. H₂SO₄, Br mit Ag₂CO₃, Ag⁺ mit H₂S im Vakuum bei 40° stark einengen, mit konz. HCl kochen, im Vakuum verdampfen, mit absol. A. Schmierens beseitigen, in W. mit Ag₂O behandeln, Ag⁺ entfernen, einengen, Oxalsäure zufügen. *Oxalat*, C₁₀H₂₂O₈N₄, Tafeln aus W., Zers. bei 205°. $[\alpha]_D^{18} = +7,8^{\circ}$ (in W.). Dem Racemat ähnlich (vgl. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2900 [1901]). Für das *Hydrochlorid* berechnet sich $[\alpha]_D = +8,2^{\circ}$, bestätigt durch Umwandlung des Oxalats mit CaCl₂. Die HCl-Lsg. gibt mit Phosphorwolframsäure weißen Nd. — *d-Dibenzoyl- α , γ -diaminobuttersäure*, C₁₈H₁₈O₄N₂. Durch Benzoylierung des Oxalats (Rk. stets alkal.), mit HCl fallen, Benzoessäure mit sd. Lg. entfernen. Nadelchen aus A. + W., dann A., F. 149°, ll. in h. A., swl. in W., unl. in Lg. $[\alpha]_D^{18} = -18,15^{\circ}$ (in NaOH), $[\alpha]_D^{15} = -16,36^{\circ}$ (in CH₃OH). — *Methylester*, C₁₉H₂₀O₄N₂. In CH₃OH mit äth. CH₂N₂-Lsg. Nadelbüschel. $[\alpha]_D^{17} = -22,74^{\circ}$, $[\alpha]_{C,E,F} = -19,66^{\circ}$, $-30,83^{\circ}$, $-34,41^{\circ}$. — *Athylester*, C₂₀H₂₂O₄N₂. Mit Diazoäthan. Nadeln aus A., F. 133 bis 134°, ll. in A., Essigester, fast unl. in W., Ä. $[\alpha]_D^{18} = -11,74^{\circ}$, $[\alpha]_{C,E,F} = -10,44^{\circ}$, $-13,05^{\circ}$, $-13,92^{\circ}$. — *d-Dibenzoyl- α , β -diaminopropionsäure*. Durch Benzoylierung des Diaminopropionsäurehydrochlorids (KARRER u. SCHLOSSER) wie oben. Nadelchen aus A. + W., dann A., F. 156—157°. $[\alpha]_D^{18} = -28,06^{\circ}$ (in NaOH), $[\alpha]_D^{15} = -23,9^{\circ}$ (in CH₃OH). — *Methylester*, C₁₈H₁₈O₄N₂, Nadeln, F. 153—154°, ll. in A., Essigester, fast unl. in W., Ä. $[\alpha]_D^{16} = -21,58^{\circ}$, $[\alpha]_{C,E,F} = -17,62^{\circ}$, $-25,55^{\circ}$, $-28,63^{\circ}$. — *Athylester*, C₁₉H₂₀O₄N₂, Nadeln, F. 151°, ll. in A., Essigester, unl. in Ä. $[\alpha]_D^{18} = -13,3^{\circ}$, $[\alpha]_{C,E,F} = -11,51^{\circ}$, $-15,5^{\circ}$, $-16,83^{\circ}$. — *d-Ornithursäure*. $[\alpha]_D^{18} = +10,1^{\circ}$ (in NaOH), $[\alpha]_D^{15} = -1,6^{\circ}$ (in CH₃OH). — *Methylester*, C₂₀H₂₂O₄N₂, Nadelchen, F. 145 bis 146°. $[\alpha]_D^{17} = -13,24^{\circ}$, $[\alpha]_{C,E,F} = -11,48^{\circ}$, $-15,45^{\circ}$, $-16,34^{\circ}$. — *Athylester*, C₂₁H₂₄O₄N₂, Nadeln, F. 155°. $[\alpha]_D^{19} = -8,64^{\circ}$, $[\alpha]_{C,E} = -7,74^{\circ}$, $-10,02^{\circ}$. — *d-Lysursäure*. $[\alpha]_D^{20} = +3,07^{\circ}$ (in NaOH), $[\alpha]_D^{15} = -8,59^{\circ}$ (in CH₃OH). — *Methylester*, C₂₁H₂₄O₄N₂, aus A., F. 114°. $[\alpha]_D^{17} = -18,62^{\circ}$, $[\alpha]_{C,E,F} = -15,15^{\circ}$, $-22,52^{\circ}$, $-26,84^{\circ}$. — *Athylester*, C₂₂H₂₆O₄N₂, F. 101°, sl. in A., Essigester, unl. in W., Ä. $[\alpha]_D^{19} = -16,24^{\circ}$, $[\alpha]_{C,E,F} = -13,81^{\circ}$, $-19,49^{\circ}$, $-22,74^{\circ}$. — *d-Acetylglutaminsäure*, C₇H₁₁O₅N. Aus d-Glutaminsäure in verd. NaOH mit Acetanhydrid, mit H₂SO₄ fallen, im Vakuum verdampfen. Aus A., F. gegen 195°. — *d- α -Benzoylamino- β -chlorpropionsäuremethylester*, C₁₁H₁₂O₃NCl. Aus d- α -Amino- β -chlorpropionsäuremethylesterhydrochlorid

(FISCHER u. RASKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3723 [1907]) in NaHCO_3 -Lsg. mit Benzoylchlorid (Rk. stets alkal.). Nadeln aus Lg., F. 114° , ll. in A., sd. Lg., wl. in Ä. $[\alpha]_D^{18} = +16,2^\circ$ (in A.). — *Glutaminsäurehydrochlorid*, $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N}\cdot\text{HCl}$. Das vorige mit Na-Malonester in A. 2 Stdn. kochen, Filtrat im Vakuum eindampfen, mit 25%ig. HCl 2 Stdn. kochen, Benzoesäure entfernen, auf einige ccm einengen, mit HCl sättigen. F. 195° , opt.-inakt. Ebenso fällt der Vers. in Bzl. aus.

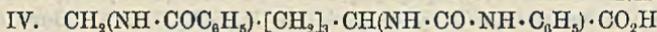
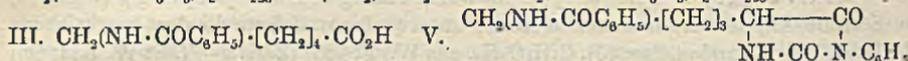
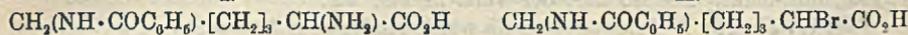
(Mit W. Jäggi.) *N-Benzoylasparagin* wurde analog dem Acetylaspargin (KARRER u. SCHLOSSER) dem Hofmannschen Abbau unterworfen u. lieferte die dort beschriebene *l-Glyoxalidon-(2)-carbonsäure-(5)*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2$, aus W., F. 185° (Zers.). — (Mit W. Klarer.) *d-Diaminopropionsäuremethylesterhydrochlorid*, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\cdot 2\text{HCl}$. Durch Einleiten von HCl in die methylalkoh. Lsg. der *d*-Diaminopropionsäure. Krystalle, Zers. bei ca. 183° nach Erweichen bei 170° . $[\alpha]_D^{15} = +18,51^\circ$ (in W.). — *Dipeptid aus d-Diaminopropionsäuremethylester*. Der vorige freie Ester wird bei Zimmertemp. 5 Tage stehen gelassen, zähe M. mit absol. A. verrieben, amorphes Pulver über P_2O_5 getrocknet. $[\alpha]_D^{20} = \text{ca. } +20^\circ$ (in W.). *Pikrat*, $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_4\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, aus 50%ig. A., F. $200\text{--}210^\circ$ (Aufschäumen) nach Dunkelfärbung bei $170\text{--}180^\circ$. — (Mit Herbert C. Storm.) *d-Acetylgalanin*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$. Aus *d*-Alanin in NaOH mit Acetanhydrid, ansäuern, mit Essigester ausziehen. Krystalle aus Essigester + Bzl., F. 116° nach Sintern, l. in W., A., wl. in Ä. $[\alpha]_D^{16} = -45,59^\circ$ (in W.). — *Methylester*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Mit CH_2N_2 . Nach Hochvakuumdest. gelbe Fl. $[\alpha]_D^{16} = -64,30^\circ$ (in W.). — *l-Acetylleucin*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$. Darst. analog. Krystalle aus W., F. gegen 167° nach Sintern bei 155° , nach Wiedererstarren F. 155° , l. in A., fast unl. in Ä. $[\alpha]_D^{16} = -12,09^\circ$ (in A.). — *Methylester*, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, Krystalle aus Bzl.-Lg., F. $74\text{--}75^\circ$ nach Sintern, wl. in W., A. $[\alpha]_D^{16} = -17,22^\circ$ (in W.). (Helv. chim. Acta 9. 301—23.) LINDENBAUM.

P. Karrer und Maximilian Ehrenstein, *Zur Kenntnis einiger natürlicher Aminosäuren*. Nach FISCHER u. WEIGERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3776 [1902]) wird inakt. Lysursäure (Dibenzoyllysin) durch HCl zu einer Monobenzoylverb. verseift, die von Phosphorwolframsäure nicht gefällt wird. v. BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 844 [1909]) glaubt, daß in dieser Verb. das α -Benzoyllysin vorliegt, denn er hat das inakt. ϵ -Benzoyllysin auf eindeutigem Wege synthetisiert, u. dieses wird von Phosphorwolframsäure gefällt. Auf opt.-akt. Material übertragen, sollte man so vom akt. α -Benzoyllysin durch successiven Austausch des NH_2 gegen Br u. H zum akt. Norleucin gelangen können. Vff. erhielten jedoch ein akt. Bromid, das sich beim Erhitzen über den F. leicht racemisierte u. nun mit der α -Brom- ϵ -benzoylaminocapronsäure (II.) von v. BRAUN (l. c.) ident. war. Ferner lieferte es bei der Red. inakt. ϵ -Benzoylamino-capronsäure (III.), ident. mit der von v. BRAUN beschriebenen Verb. Das Verseifungsprod. der Lysursäure ist folglich *d- ϵ -Benzoyllysin* (I.), wird übrigens auch von Phosphorwolframsäure gefällt. Auch bei der alkal. Verseifung der Lysursäure mit 0,25-n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (Wasserbad, 3 Tage) bildet sich I., während SÖRENSEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 52 [1911]) unter diesen Bedingungen aus der Ornithursäure das α -Benzoylornithin erhalten hat. — I. liefert mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ glatt IV. u. dieses das akt. *Hydantoin V.* (rac. Verb. vgl. v. BRAUN). Es gelang nicht, letztere Verb. in akt. Norleucin überzuführen, denn beim Kochen mit starker Säure racemisiert sie sich ohne Abspaltung des Benzoyls. — SÖRENSEN (C. r. du Lab. Carlsberg 6. 137 [1905]) hat inakt. α -Benzoylornithin über die α -Benzoylamino- δ -oxyvaleriansäure in *d,l*-Prolin übergeführt. Bei der Übertragung auf akt. Material erhielten Vff. (ohne Isolierung der reinen Oxysäure) neben viel *d,l*-Prolin wenig einer akt. Substanz, die zwar nicht rein isoliert, aber hinreichend als *l*-Prolin charakterisiert werden konnte.

Versuche. *d-Lysursäure*. Durch Benzoylierung von *d*-Lysindihydrochlorid nach FISCHER u. WEIGERT (l. c.). Krystalle aus verd. A., F. $149\text{--}150^\circ$. Drehung vgl. vorst. Ref. — *d- ϵ -Benzoyllysin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$ (I.). Darst. entsprechend der inakt. Verb. (l. c.). Krystalle aus W., F. 235° . $[\alpha]_D^{19} = +20,12^\circ$ (in n. HCl). — *Opt.-akt.*

α -Brom- ε -benzoylaminocaprönsäure, $C_{15}H_{16}O_3NBr$ (II.). Man löst I. in 20%ig. HBr, gibt Br zu u. leitet unter Eiskühlung NO ein, entfärbt schließlich mit SO_2 . Nadeln aus verd. A., F. 128,5—129°. $[\alpha]_D^{18,0} = -29,15^\circ$ (in A.). Wird wenige Grade über dem F. wieder fest u. schm. dann bei 164—165°. Die alkoh. Lsg. ist jetzt inakt. Es liegt die *d,l*-Verb. vor, Kristalle aus A. vom gleichen F. — ε -Benzoylaminocaprönsäure (III.).

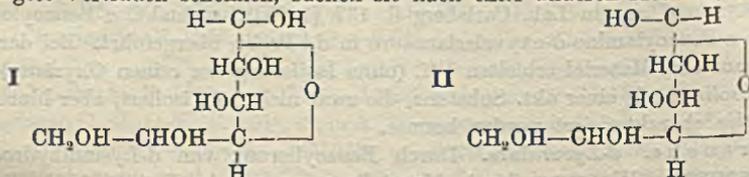
I. II.



Aus II. in verd. A. mit Na-Amalgam u. verd. H_2SO_4 (Eiskühlung). F. 76—79°. — *Phenyl-i-cyanat des d- ε -Benzoyllysins*, $C_{20}H_{23}O_4N_3$ (IV.). Aus I. in n. NaOH mit $C_6H_5 \cdot NCO$ (Eiskühlung), mit HCl fällen. Aus Essigester gallertig, F. 128—130° (Zers.). — *Hydantoin des d- ε -Benzoyllysins*, $C_{20}H_{21}O_3N_3$ (V.). Aus IV. mit sd. 12%ig. HCl (2 Stdn.). Nadelchen aus wss. A., F. 145°. $[\alpha]_D^{16} = -45,84^\circ$ (in A.). Geht mit sd. HCl (bis zu 20%ig.) in die *d,l*-Verb. über, Nadelchen aus wss. A., F. 156,5—157°. — *d- α -Benzoylornithin*, $C_{12}H_{16}O_3N_2$. Arginin wird in Ornithin, dieses in Ornithursäure (aus A., F. 185 bis 186°, Drehung vgl. vorst. Ref.) übergeführt u. letztere nach SÖRENSEN (l. c.) verseift. Aus W., F. 224—226°. $[\alpha]_D^{20} = +8,03^\circ$ (in W.). — *Prolin*. Ersatz des NH_2 im vorigen durch OH nach SÖRENSEN. Die α -Benzoylamino- δ -oxyvaleriansäure (zäher, glasig erstarrender, linksdrehender Sirup) wurde mit HJ (D. 1,96) 3 Stdn. auf 120—140° erhitzt. Nach Entfernung von Benzoesäure, J, HJ wurde neutralisiert, eingengt u. mit $CuCO_3$ gekocht. Trennung der Cu-Salze mit sd. A. Der ungel. Teil lieferte in W. mit H_2S eine inakt. Lsg. Aus der alkoh. Lsg. schied sich beim Eindunsten *d,l*-Proinkupfer, $C_{10}H_{16}O_4N_2Cu$, ab, blaue Blättchen u. Säulenbüschel. Schließlich hinterblieb wenig eines blauen, sehr hygroskop. Salzes. Daraus in W. mit H_2S linksdrehende Lsg., mit H_2SO_4 u. Phosphorwolframsäure Nd. Das nach Eindampfen erhaltene Prod. war sehr hygroskop., in A. l., durch Ä. fallbar, gab Fichtenspanrk. u. Fällung mit Pikrinsäure. (Helv. chim. Acta 9. 323—31. Zürich, Univ.) LINDENB.

M. Bridel und C. Béguin, *Über die Einwirkung von Mandelemulsin auf l-Arabinose in äthylalkoholischen Lösungen von verschiedenem Gehalt*. Lsgg. von l-Arabinose in 10, 20, 30 usw. bis 95%ig. A. wurden mit Emulsin versetzt u. auf 33° erwärmt. Drehung u. Reduktionsvermögen nehmen sehr langsam, aber stetig ab. Die Rk. war auch nach 280 Tagen (Emulsin mehrmals erneuert) nicht beendet. Mit der Stärke des A. (ausgenommen 60%ig. A.) nimmt die Wrkg. zu; nach der angegebenen Zeit waren in 40%ig. A. 3,9, in 95%ig. A. 68,3% l-Arabinose umgewandelt. Da l-Arabinose, obwohl rechtsdrehend, von der l-Glykose abgeleitet wird u. in der l-Reihe die schwächer drehenden Glykoside mit α bezeichnet werden, so beruht obige Rk. auf der B. von α -Äthyl-l-arabinsid (vgl. dazu HUDSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 265; C. 1925. I. 2547). (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 659—61.) LINDENBAUM.

P. A. Levene und H. A. Sobotka, *Über die α - und β -Formen der Zucker und der Zuckerderivate*. Da Vff. der Hudsonschen Regel zur Best. der α - u. β -Formen kein unbedingtes Vertrauen schenken, suchen sie nach einer anderen Methode, die ihnen

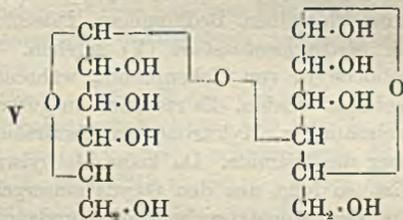
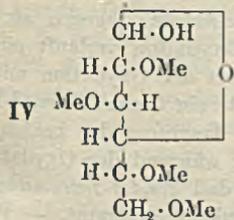
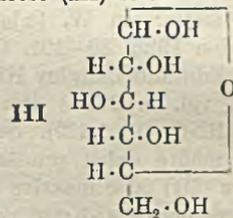
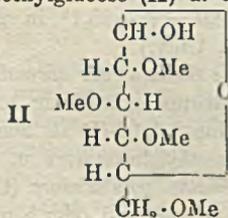
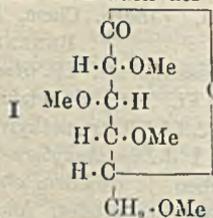


weniger willkürlich erscheint. Sie führen zu diesem Zweck, die α - β -Isomerie auf eine cis-trans Isomerie zurück, wobei sie die Ringebene als Bezugsebene wählen. Beispiels-

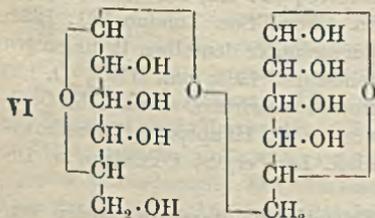
weise teilen sie der α -*D*-Glucose die Formel I, der β -Form II zu. Diese Isomerie wäre derjenigen von Malein- u. Fumarsäure vergleichbar u. müßte daher in gewissen Regelmäßigkeiten der physikal. Eigenschaften zum Ausdruck gelangen. Mit der experimentellen Prüfung dieser Theorie sind sie noch beschäftigt. (Science 63. 73—74. ROCKEFELLER Inst.)

OHLE.

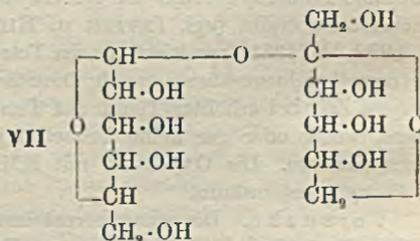
William Charlton, Walter Norman Haworth und Stanley Peat, *Eine Prüfung der Strukturformel für Glucose*. Vff. untersuchen die Beziehungen, die zwischen der Ringstruktur eines Zuckers u. der seines Lactons bestehen. Vollständig methylierte Lactone, die durch Methylierung u. darauffolgende Oxydation mit Br-Wasser aus den stabilen Zuckern entstanden sind, zeigen eine außerordentlich schnelle Ab- oder Zunahme ihres spezif. Drehungsvermögens in W. oder wss. A. Diejenigen Lactone dagegen, die sich von den labilen oder γ -Zuckern ableiten, ändern ihre spezif. Drehung sehr langsam. — Wie aus der graph. Darst. der Drehungen der Lactone der Tetra- bzw. Trimethylzucker ersichtlich ist, gehören die Lactone, die sich von der stabilen Glucose, Galaktose, Mannose, Arabinose u. Xylose ableiten, einerseits u. die Lactone der entsprechenden γ -Zucker andererseits zu ein u. demselben Typus. Da die amylenoxyd. Struktur der stabilen Arabinose, Xylose, Galaktose u. die butylenoxyd. der entsprechenden γ -Zucker feststeht, so folgt auch für die zu den stabilen Zuckern gehörigen Lactone die amylenoxyd., für die zu den γ -Zuckern gehörigen Lactone die butylenoxyd. Struktur. Aus Analogiegründen folgern Vff. daher für das Lacton (I) der normalen Tetramethylglucose die amylenoxyd. Struktur. Dieselbe Struktur kommt dann auch der Tetramethylglucose (II) u. der Glucose (III) selbst zu. Aus



Lactose u. Cellobiose



Maltose, Gentiobiose (Amygdalin-Biose) u. Melibiose



Rohrzucker

denselben Gründen folgt für Tetramethyl- γ -glucose die Struktur IV. — Eine Stütze findet diese Annahme in der Tatsache, daß das bei der Oxydation der 2,3,6-Trimethylglucose entstehende γ -Lacton nach vollständiger Methylierung mit dem Lacton, das

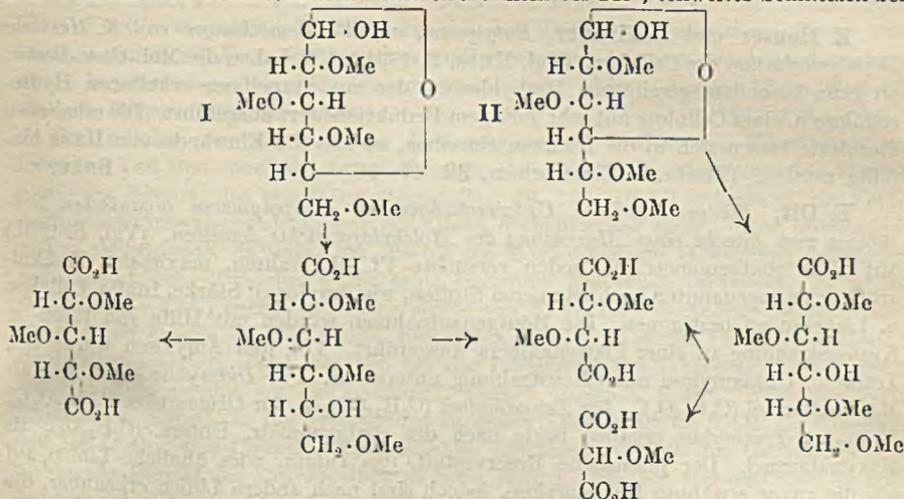
sich von der normalen Tetramethylglucose ableitet, nicht ident. ist, wohl aber mit dem, das aus der γ -Form der Tetramethylglucose entsteht. — Fructose kommt in der Natur als γ -Form im Rohrzucker, in der Raffinose u. im Inulin vor. Die Oxydation der Tetramethyl- γ -fructose aus Rohrzucker ergab, daß dieser Zucker die amylenoxyd. Struktur besitzt. (Vgl. HAWORTH u. MITCHELL, Journ. Chem. Soc. London 123. 301; C. 1923. III. 1002.) IRVINE u. PATTERSON (vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 2696; C. 1923. III. 1066) geben für die normale Tetramethylfructose, die sich von keinem natürlich vorkommenden Kohlenhydrat ableitet, die butylenoxyd. Form an. Daraus scheint hervorzugehen, daß in der Natur sowohl Aldosen als auch Ketosen als δ -Oxyde auftreten. Berücksichtigt man die neuen Ergebnisse für die Struktur der Zucker, so kommt man zu 3 Formulierungen, V, VI, VII, für die wichtigsten Disaccharide.

Versuche. *Tetramethyl- δ -gluconsäurelacton*. $Kp_{0,05}$ 100°. $n_D = 1,4532$. Eine wss. Lsg. war nach 24 Stdn. zu 90% in die freie Säure übergegangen. Das *Phenylhydrazinderiv.*, $C_{16}H_{26}O_6N_2$, aus Ä. + PAe. F. 109—112°. — *Tetramethyl- γ -gluconsäurelacton* aus 2,3,6-Trimethylglucose. $Kp_{0,02}$ 92—96°. $[\alpha]_D = +49,7^\circ$. (CH_3OH ; $c = 2,0$). Nach der Verdünnung des A. mit W. (44%) nach 3 Stdn. $+48,9^\circ$. Nach 2 Tagen geringe Änderung dieses Wertes. Eine Titration ergab, daß 30% des Lactons als freie Säure vorlag. Das *Phenylhydrazid*, $C_{16}H_{26}O_6N_2$, aus Ä. F. 130—133°. Dasselbe γ -Lacton wurde auch aus Tetramethyl- γ -glucose hergestellt. $[\alpha]_D = +48^\circ \rightarrow +39,6^\circ$ in 20 Tagen. — *Tetramethyl- δ -galaktosäurelacton*. Für $c = 0,95$ in W.: $[\alpha]_D = +161,1^\circ \rightarrow +27,2^\circ$ in 22 Stdn. — *Trimethyl- γ -arabonsäurelacton*. In W. $[\alpha]_D = -42,0^\circ \rightarrow -25,1^\circ$ in 20 Tagen. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 89—101. Durham, Univ.) BEREND.

Edmund Langley Hirst, *Die Struktur der normalen Monosaccharide*. IV. *Glucose*. (III. vgl. S. 2790.) Zur Konstitutionsermittlung oxydiert Vf. Tetramethylglucose mit HNO_3 (D. 1,420). Sowohl eine 2,3,4,6-(I) als auch eine 2,3,5,6-Tetramethylverb. (II) müßte dabei primär *Tetramethylgluconsäure* u. daraus I *d*-*Dimethoxybernsteinsäure* (III) oder inaktive *Xylotrimethoxyglutarsäure* (IV) ergeben, je nachdem ob die Sprengung der C-Kette zwischen dem 4. u. 5. oder 5. u. 6. C-Atom stattfindet. Auch II müßte unter denselben Bedingungen *Dimethoxybernsteinsäure*, dagegen als zweites Spaltstück *Methoxymalonsäure* (V) ergeben. — Die Oxydation verläuft einheitlich ohne erhebliche B. von Nebenprodd., während diese bei der Oxydation mit HNO_3 (D. 1,2) gebildet werden. Es resultiert in guter Ausbeute ein Gemisch von *d*-*Dimethoxybernsteinsäure* u. *Xylotrimethoxyglutarsäure*. Die Trennung der beiden Säuren gelingt über die Diamide. Da keine Methylwanderung während der Oxydation eingetreten ist, so folgt aus den Oxydationsergebnissen, daß *2,3,4,6-Tetramethylglucose* vorliegt, u. ihr dementsprechend die amylenoxyd. Struktur zukommt. — Während die 2,3,6-Trimethylglucose bei der Oxydation mit HNO_3 (D. 1,2) bei 60° *Dimethylzuckersäure* ergibt (vgl. IRVINE u. HIRST, Journ. Chem. Soc. London 121. 1222; C. 1922. III. 1331), resultiert aus der Tetramethylglucose unter denselben Bedingungen *Tetramethylgluconsäure* u. wenig *Dimethoxybernsteinsäure*. Läßt man HNO_3 (D. 1,2) längere Zeit bei erhöhter Temp. auf Tetramethylglucose einwirken, so entsteht *Oxalsäure*, wenig oder gar keine *Trimethoxyglutarsäure* u. als Hauptprod. *Dimethoxybernsteinsäure*. Die Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. ergibt *Oxalsäure* u. *Dimethoxybernsteinsäure*.

Versuche. *Dimethoxybernsteinsäure* u. *Trimethoxyglutarsäure* werden von HNO_3 (D. 1,42) bei 100° nicht angegriffen. — 5 g reiner Tetramethylglucose werden in 40 cem HNO_3 (D. 1,42) bei Zimmertemp. gel. Die Oxydation setzte nach 5 Min. ein. Die Temp. wurde allmählich gesteigert u. betrug nach $\frac{1}{2}$ Stde. 90°. Das Rk.-Gemisch wurde 2 Stdn. bei dieser Temp. aufbewahrt. Das Oxydationsprod. enthielt keine Oxalsäure. Es wurde mit CH_3OH verestert u. durch fraktionierte Dest. in

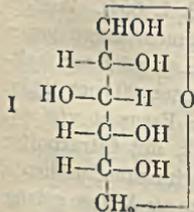
60% d-Dimethoxybernsteinsäuremethylester u. 40% Xylotrimethoxyglutarsäuremethylester getrennt. Für das Gemisch betrug $[\alpha]_D = +31,5^\circ$ (CH_3OH ; $c = 2,085$). Kp_{10} 135—140°. $n_D^{20} = 1,4375$. — Dimethoxybernsteinsäureamid, $[\alpha]_D = +95^\circ$ (W.; $c = 0,80$). Beim Erhitzen im Vakuum sublimiert es in langen Nadeln. Besitzt keinen scharfen F. Beim schnellen Erhitzen Dunkeln bei 245°, teilweises Schmelzen bei



269° (Zers.), vollständige Zers. bei 276°. Aus der Mutterlauge kristallisiert beim Stehen Xylotrimethoxyglutaramid. Opt.-inakt., F. 194—195°. — 5,5 g Tetramethylglucose in 85 cem HNO_3 (D. 1,2) wurden 12 Stdn. auf 75° erhitzt. Dabei entstanden Oxalsäure u. d-Dimethoxybernsteinsäure. — 7 g Tetramethylglucose in 50 cem HNO_3 (D. 1,2) wurden bis zum Oxydationsbeginn auf 85° erhitzt, dann auf 60° abgekühlt u. 4½ Stdn. stehen gelassen. Dabei entstehen 80% Tetramethylglucoseurelacton u. 20% Dimethoxybernsteinsäure. — Eine wss. Lsg. von 5 g Tetramethylglucose wurde mit KOH gerade alkal. gemacht u. dazu bei 75° eine Lsg. von 25 g KMnO_4 langsam zugeben. Es resultiert Oxalsäure u. Dimethoxybernsteinsäure. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 350—57. Univ., St. Andrews.) BEREND.

H. Pringsheim, Über eine stabile γ -Glucose. Vf. teilt mit, daß er bei der Behandlung von Lävoglucosan mit k. konz. HCl eine in wss. Lsg. stabile γ -Glucose von $[\alpha]_D = 85^\circ$ erhalten hat, die unvergärbbar ist u. von h. verd. HCl in die n. Glucose verwandelt wird. Sie liefert ein Pentacetat, verschieden von α - u. β -Pentacetylglucose u. bei der Methylierung eine Trimethyl- γ -glucose, die mit sd. verd. HCl in die bekannte 2,3,5-Trimethylglucose übergeht. Vf. erteilt daher seiner γ -Glucose die Konst. I. (Naturwissenschaften 14. 198.) OHLE.

P. Petit und Richard, Über die mechanische Verflüssigung des Stärkekleisters. (Vgl. PETIT, S. 56.) Man erhält in W. l. Stärke auch durch energ. mechan. Behandlung des Stärkekleisters, z. B. wenn man ihn sechsmal unter einem Druck von 1 kg Luft, CO_2 oder H verdampft. Die Stärkelslg. ist durch Papier filtrierbar u. zeigt die Molekularrotation 210°. Die Viscosität ist im Verhältnis 25:1 vermindert. Ist die so erhaltene Lsg. klar, so bleibt sie es nach Zusatz von Toluol oder nach Sterilisierung bei 100° unbegrenzt. Meist enthält sie jedoch geringe Trübungen von Cellulose, an welche sich Stärkekörnchen ansetzen, so daß sich nach Monaten eine starke Trübung gebildet hat. Durch Behandlung dieser Ndd. mit Malz bei 50° kann man die Stärke beseitigen u. die Cellulose isolieren. — Mittels Amylase bei 20° erhält man aus Stärkekleister



einen sehr geringen (0,91%), aus l. Stärke einen reichlichen (2,79%) Nd., bestehend aus Cellulose u. Stärke, welch letztere von der ersteren geschützt wird, so daß sie nur schwer entfernbar ist. Der Nd. gleicht daher den kondensierten Amylosen. — Weitere Verss. haben gezeigt, daß mit tiefsd. PAe. behandelte Stärke besonders leicht in den l. Zustand überführbar ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 657—59.) LINDENB.

E. Heuser und **N. Hiemer**, *Entgegnung auf die Bemerkungen von K. Hess zur Depolymerisation der Cellulose.* (Vgl. HESS, S. 1394.) Vff. haben die Mol.-Gew.-Bestst. an ganz besonders gereinigten Methylderivv. der aus Stapelfaser erhaltenen Hydrocellulose u. einer Cellulose mit sehr geringem Reduktionswert ausgeführt. Die erhaltenen Resultate lassen sich in die früheren einreihen, so daß die Einwände von HESS hin-fällig werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 47—50.) BRAUNS.

E. Ott, *Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren organischen Substanzen zum Zwecke einer Abgrenzung des Molekulargewichts derselben.* (Vgl. S. 1966.) Mit Hilfe röntgenometr. Methoden versuchte Vf. die wahren, maximalen Molekülgrößen von sogenannten hochpolymeren Stoffen, wie Amylosen, Stärke, Inulin, Cellulose u. Lichenin zu bestimmen. Die Röntgenaufnahmen wurden mit Hilfe von Eisen- u. Kupferstrahlung in einer Plattenkamera ausgeführt. Von den Amylosen wurde Di-, Tetra- u. Oktaamylose mit Eisenstrahlung untersucht. Für *Diamylose* ergab sich als Maximalformel $(C_6H_{10}O_5)_{22}$, für *Tetraamylose* $(C_6H_{10}O_5)_{12}$ u. für *Oktaamylose* $(C_6H_{10}O_5)_{63}$. *Hexa-* u. *Triamylose* ergaben beide nach der röntgenometr. Unters. $(C_6H_{10}O_5)_6$ als Maximalformel. Der pflanzliche Reservestoff, das *Inulin*, wies ähnliche Linien auf wie die zuvor erwähnte Hexaamylose, jedoch sind noch andere Linien erkennbar, die den Unterschied des Inulins von der Hexaamylose deutlich machen. Die Verss. von HERZOG u. JANCKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2162. Ztschr. f. Physik 3. 196; C. 1921. I. 278. 564) wurden wiederholt u. bestätigten für die *Cellulose* die maximale Formel $(C_6H_{10}O_5)_3$. Der Reserv cellulose, dem *Lichenin*, kommt maximal die Formel $(C_6H_{10}O_5)_7$ zu. Bei der *Stärke* werden zwei starke Linien gefunden (einige weitere, schwächere liegen weiter außen), aus denen sich die Formel $(C_6H_{10}O_5)_2$ ergibt, was mit den neueren Anschauungen über den Aufbau dieses Stoffes gut übereinstimmt. (Physikal. Ztschr. 27. 174—77. Zürich, Techn. Hochschule, Phys. Inst.) HAASE.

Maximilian Ehrenstein, *Über den enzymatischen Abbau des Xylans.* Vf. hat das Verh. des Xylans gegen Schneckenferment u. Malzextrakt geprüft. — Darst. des Xylans aus mit W. ausgekochtem u. mit k. A. behandeltem Weizenstroh nach SALKOWSKI-HEUSER (vgl. HEUSER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 69; C. 1922. I. 854). Weitere Reinigung durch Dialyse der Lsg. in 10%ig. NaOH in Kollodiummembranen gegen fließendes W. u. Elektrodialyse. Die mit Toluol versetzte kolloide Lsg. ist lange haltbar. Gehalt bis zu 3%. — Zur Ermittlung der günstigsten pH dienten 20 ccm 1%ig. Xylanlsg., versetzt mit 5 ccm W., 4 ccm Schneckenenzym-lsg. (= Ferment von ca. 1 Schnecke) u. 5 ccm Citrat- bzw. Phosphatpuffer. Günstigste Rk. mit Citratpuffer bei $p_H = 4,65$, mit Phosphatpuffer bei $p_H = 5,28$. Citratpuffer ist wirksamer u. diente zu den folgenden Verss. — Völlige Verzuckerung der Xylanpräparate zu Xylose gelang nicht. Höchster erreichter Abbau bei 36° ca. 69%. — Verdoppelung der Enzymmenge steigert den Abbau durchschnittlich nur um das 1,2-fache. Die fortschreitende Xylanverzuckerung gehorcht weder der monomolekularen Gleichung noch der Regel von SCHÜTZ. — Fermentverdünnung beeinflußt die Verzuckerung einer kolloiden Xylanlsg. kaum, verzögert dagegen etwas die von suspendiertem Xylan. Ähnliches zeigte sich beim Abbau der Gerüstcellulose (vgl. KARRER, SCHUBERT u. WEHRLI, S. 2194). — Zum Nachweis der Xylose wurde nach vollendetem Abbau verdampft, Rückstand mit CH_3OH ausgezogen, wieder verdampft, in A. gel., verdampft u. das Phenylsazon dargestellt. Aus verd. A., $F. 153—155^\circ$, $[\alpha]_D = -40,9^\circ$ (in A.). Andere Zucker wurden nicht beobachtet. — Ein aus Grünmalz bereiteter Malzenzymextrakt lieferte in Ggw.

von Phosphatpuffer ($p_H = 5,28$) ebenfalls Xylose. Der Abbau betrug aber nur 28,8% (Helv. chim. Acta 9. 332—36. Zürich, Univ.)

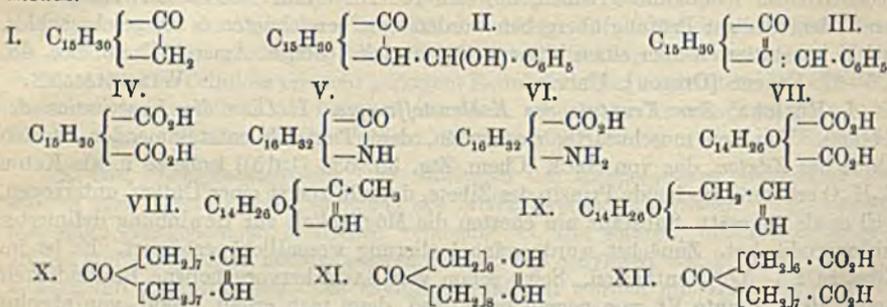
LINDENBAUM.

Roger J. Williams und **Percy A. Lasselle**, *Die Identifizierung des Kreatins*. Da die Angaben über die Eigenschaften des *Kreatins* in der Literatur sich widersprechen u. ungenau sind, haben Vff. dieselben nochmal untersucht. Nach ihrer Beschreibung bildet Kreatin monokline Prismen, die sich bei 291° (korr.) zersetzen. Einige Personen, denen es zur Prüfung übergeben worden war, bezeichneten es als geschmacklos, andere konstatierten aber einen bitteren Geschmack. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 536—37. Eugene [Oregon], Univ.)

WINKELMANN.

L. Ruzicka, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. I. Über die Konstitution des Zibetons*. Von den moschusartig riechenden, dem Tierreich entstammenden Stoffen wurde das *Zibeton*, das von SACK (Chem.-Ztg. 39. 538 [1915]) isolierte u. als Keton $C_{17}H_{30}O$ erkannte riechende Prinzip des Zibets, deshalb zuerst einer Unters. unterzogen, weil es als ungesätt. Substanz am ehesten die Möglichkeit zur Gewinnung definierter Abbauprod. bot. Zunächst wurde seine Isolierung wesentlich verbessert. Es ist im Zibet zu 2,5—3,5% enthalten. Seine schon von SACK hervorgehobene Beständigkeit gegen Alkali konnte Vf. von neuem bestätigen, denn man erhält Prodd. von absolut ident. Eigenschaften, gleich ob man bei der Isolierung Alkali verwendet oder nicht. Die Mol.-Refr. stimmt auf ein monocycl., einfach ungesätt. Keton. Auch das Verh. gegen Br u. $KMnO_4$ u. die Hydrierung zu einem *Dihydrozibeton*, $C_{17}H_{32}O$, beweisen, daß das Zibeton eine Doppelbindung enthält. Letztere beeinflusst den Geruch übrigens nicht. Die Formel des Dihydrozibetons kann nach I. aufgelöst werden, denn es kondensiert sich mit Benzaldehyd zum Ketonalkohol II., der unter Verlust von H_2O in III. übergeht. Dem CO muß also mindestens ein CH_2 benachbart sein. Die weitere Unters. hat ergeben, daß sich sowohl das CO als auch die Doppelbindung innerhalb des Ring-systems befinden. Ersteres folgt aus der Oxydation des Dihydrozibetons zur *Dicarbon-säure* IV. mit gleicher C-Zahl u. aus der Beckmannschen Umlagerung des *Dihydrozibetonoxims* zum *Isoxim* V., welches zur *Aminosäure* VI. verseift wird; letzteres folgt aus der Oxydation des Zibetons selbst mit k. $KMnO_4$ -Lsg., wobei unter allmählichem Verbrauch von 5O die *Kelodicarbonsäure* VII. entsteht. — Um nun das Mol. des Zibetons zugleich an der Doppelbindung u. dem CO aufzuspalten u. aus den so gewonnenen Spaltstücken seine Konst. zu erschließen, wurde die Säure VII. mit $KMnO_4$ u. NaOH in der Kälte energ. oxydiert. Nach Verbrauch von etwas über 100 wurde das erhaltene Säuregemisch in die Methylester übergeführt, diese durch fraktionierte Vakuumdest. getrennt, jede Fraktion mit HCl im Rohr bei 130° versieft, die Säuren durch fraktionierte Krystallisation aus W. u. Essigester getrennt. Erhalten wurden *Bernsteinsäure*, *Adipinsäure* u. als Hauptprod. *Korksäure*. — Bei einem zweiten Vers. unter mäßigeren Bedingungen wurde Zibeton zunächst wieder mit $KMnO_4(5O)$ oxydiert u. das ganze Oxydationsprod. (also nicht nur die reine Saure VII.) mit Bromlauge weiteroxydiert. Erhalten wurden als Hauptprod. wieder *Korksäure*, außerdem *Bernsteinsäure*, *Pimelinsäure* u. *Azelainsäure*. — Ferner wurde Zibeton in CCl_4 ozonisiert u. das Spaltprod., welches nicht rein gewonnen werden konnte, wieder mit Bromlauge weiter oxydiert. Auch hierbei wurde über die Hälfte des Mol. als *Korksäure*, außerdem *Azelainsäure* gewonnen. — Aus den Ergebnissen des oxydativen Abbaus wurde geschlossen, daß im Zibeton ein 16- oder 17-gliedriger Ring (VIII. oder IX.) mit einer Lagerung der Doppelbindung u. des CO an entgegengesetzten Stellen des Ringes vorgeht. Formel VIII. konnte ausgeschlossen werden, denn es ergab sich, daß die Säure IV. mit der *n-Pentadecan-1,15-dicarbonsäure* (vgl. CHUIT, drittfolgendes Ref.) ident. ist. Das Zibeton enthält demnach den ungesätt. cyclo-Heptadecanring (Synthese des Dihydrozibetons vgl. nachst. Ref.), u. es blieb nur noch die Wahl zwischen den Formeln X. u. XI. Da sich nun die aus der Oxydation von XI. zu erwartende Sebacinsäure nie nachweisen ließ, so ist X. die richtige Formel, um so mehr, als sie allein das Über-

wiegen der Korksäure unter den Oxydationsprodd. zu erklären vermag. Die Formel VII. ist nun in XII. aufzulösen. — Die Formel X. besitzt mehrfaches Interesse. Einmal erscheint das Zibeton als einfaches Umwandlungsprod. der Ölsäure. Sodann nimmt es als 17-Ring zunächst eine isolierte Stellung ein (vgl. nachst. Ref.). Schließlich fördert vorliegende Ergebnisse zur erneuten Diskussion der Baeyerschen Spannungstheorie heraus.



Versuche. Das rohe Handelszibet, ein 5–10% W. enthaltendes, unangenehm riechendes, salbenartiges Prod., kann direkt im Hochvakuum dest. u. dann erst verseift werden. Bei Verarbeitung größerer Mengen verseift man besser vor der Dest. durch 8-std. Kochen mit alkoh. KOH, gießt in W., äthert aus, schüttelt die äth. Lsg. 2 Tage mit $CaCl_2$ -Lsg., verdampft u. kocht achtmal mit CH_3OH aus, wobei die fettsauren Ca-Salze zurückbleiben. Der Rückstand der CH_3OH -Lsg. wird in Ä. gel., mit Na_2SO_4 getrocknet u. im Hochvakuum dest. Die unter 0,5 mm zwischen 140 u. 160° übergelenden dicken Öle werden in CH_3OH mit Semicarbazidacetat behandelt. Das ausfallende *Zibetonsemicarbazon*, $C_{18}H_{33}ON_3$, bildet Blättchen aus CH_3OH , F. 185 bis 186°, u. wird mit wss. Oxalsäurelsg. auf dem Wasserbad zerlegt. *Zibeton*, $C_{17}H_{30}O$ (X.), Kp.₂ 158–160°, Kp._{0,5} ca. 145°, bald zu campherartiger M. erstarrend, F. 31°, D.₄²⁷ 0,9135, n_D³⁷ = 1,4820, von moschusähnlichem, zugleich an Zedernöl erinnerndem Geruch. Reagiert momentan mit Br u. $KMnO_4$. — *p-Nitrophenylhydrazon*, gelbe Nadelchen aus A., F. 125°, färbt sich am Licht braun u. verschmiert. — *7-Ketotetradecan-1,14-dicarbonsäure*, $C_{18}H_{26}O_5$ (XII.). Nach Beendigung der Oxydation wird SO_2 eingeleitet, noch etwas verd. H_2SO_4 zugesetzt u. ausgeäthert. Nach Reinigung mit wenig Ä. Würzchen aus CH_3OH , F. 113–116°. — *Dihydrozibeton*, $C_{17}H_{30}O$. Aus X. durch Hydrierung in wss. A. (+ kolloidalem Pd). Kp._{0,3} 145°, F. 63–64°, wie X. aussehend u. riechend. Reagiert mit Br unter HBr-Entw. *Semicarbazon*, $C_{18}H_{35}ON_3$, Blättchen aus CH_3OH , F. 191°. *Oxim*, $C_{17}H_{33}ON$, aus CH_3OH , F. 63°. — *Verb. C₂₄H₃₈O₂* (II.). Durch Schütteln von Dihydrozibeton mit Benzaldehyd in A. + 10% ig. NaOH (3 Tage). Aus dem Rohprod. werden mit PAe. ölige Anteile (vgl. nächste Verb.) entfernt. Nadelchen aus PAe., F. 113–114°. — *Benzylidendihydrozibeton*, $C_{24}H_{38}O$ (III.). Durch Hochvakuumdest. der öligen Anteile. Dickes, gelbliches Öl, Kp._{0,5} 203–208° (nicht ganz rein). — *Dihydrozibetonisoxim*, $C_{17}H_{33}ON$ (V.). Durch kurzes Aufkochen obigen Oxims mit starker H_2SO_4 (4:1 Vol.), dann mit Eis versetzen. Nadeln aus PAe., F. 123–124°. — *16-Aminohexadecan-1-carbonsäurehydrochlorid*, $C_{17}H_{36}O_2NCl$ (nach VI.). Aus V. mit sd. konz. HCl (15 Stdn.). Nadelchen aus A., F. 153°. Die freie Aminosäure ist fast unl. in h. A., l. in Eg. u. fällt beim Eingießen in Soda wieder aus. — *Pentadecan-1,15-dicarbonsäure*, $C_{17}H_{32}O_4$ (IV.). Aus Dihydrozibeton mit der gleichen Menge CrO_3 in Eg. (Wasserbad, 2 Tage). Krystalle aus Essigester, F. 116–117°. *Dimethylester*, aus CH_3OH , F. 52°. (Helv. chim. Acta 9. 230–48.)

LINDENBAUM.

L. Ruzicka, M. Stoll und H. Schinz, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. II. Synthese der carbocyclischen Ketone vom Zehner- bis zum Achtzehnering.* (I. vgl. vorst.

Ref.) Zur Gewinnung *carbocycl. Ketone* hat man sich bisher meist der Ca-Salze der entsprechenden Dicarbonsäuren bedient, jedoch ist schon bei der Sebacinsäure die Ausbeute an Keton so gering, daß man kaum hoffen durfte, auf diesem Wege zu höhergliedrigen Ketonen zu gelangen. Es hat sich nun gezeigt, daß die Ausbeute an Keton wesentlich von der Natur des Metalles abhängt. Die Metalle der 3. u. 4. Gruppe des period. Systems haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen; bei den vorliegenden Verss. wurde Th benutzt. Die schwer zugänglichen Polymethyldicarbonsäuren wurden von CHUIT (zweitfolgendes Ref.) synthet. dargestellt. — Folgendes Arbeitsverf. wurde angewendet: Alkoh. Lsg. der Dicarbonsäure mit 20%ig. NaOH neutralisieren, W. u. wss. Lsg. von ThCl_4 zusetzen, Th-Salz mit W. waschen, bei 150° trocknen u. aus einem Kupferkolben unter 12 mm dest. Die Zers. vollzieht sich zwischen 350 u. 400°. Destillat in Ä. mit verd. NaOH waschen, im Vakuum fraktioniert dest. u. aus den einzelnen Fraktionen in CH_3OH die Semicarbazone abscheiden. Diese sind nicht einheitlich, sondern der F. steigt beim Umkrystallisieren aus CH_3OH bis zu einem Höchstwert (stets über 180°), der dem gesuchten Polymethylenketon entspricht. Zur Darst. der freien Ketone werden die Semicarbazone mit Oxalsäure gespalten, u. zwar benutzt man dazu entweder das ganze Semicarbazongemisch oder zerlegt es in 2—3 Anteile. Aus dem Ketongemisch wird das reine Keton im Vakuum herausdest. Die Ausbeute an Keton beträgt beim 10-Ring nur 0,1—0,2%, steigt aber mit der C-Zahl konstant u. recht beträchtlich bis zum 18-Ring. Die Konst. der Ketone wurde durch Oxydation mit CrO_3 in Eg. zu den Dicarbonsäuren mit gleicher C-Zahl bewiesen, die mit den synthet. Verbb. ident. waren. Die Ketone C_{10} u. C_{11} schm. scheinbar unterhalb Zimmertemp., alle anderen sind feste, campher- oder camphenartige Massen. Die unteren Glieder riechen nach Campher, die nächsten nach Zedernholz, die von C_{14} ab nach Moschus. — Durch diese Synthesen ist der Weg zur techn. Gewinnung der natürlichen Moschus- u. Zibetgeruchsträger angebahnt. Auch hat sich gezeigt, daß die Fähigkeit des C zur B. größerer Ringe nicht so beschränkt ist, wie man bisher annahm.

Versuche. *cyclo-Decanon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. Aus Nonan-1,9-dicarbonsäure. Kp_{12} . 100—102°, erstarrt in Kältemischung, schm. wieder bei Zimmertemp. Enthält, wie später festgestellt, beträchtliche Mengen Methylonylketon. *Semicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ON}_3$, Krystalle, F. 200—201°. — *cyclo-Undecanon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$. Aus Decan-1,10-dicarbonsäure. Kp_{12} 110°, erstarrt in Eis, schm. wieder bei Zimmertemp. *Semicarbazon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{ON}_3$, Blättchen, F. 200°. — *cyclo-Dodecanon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$. Aus Undecan-1,11-dicarbonsäure. Kp_{12} 126—128°, F. 59°. *Semicarbazon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{ON}_3$, F. 226—227°. — *cyclo-Tridecanon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}$. Aus Dodecan-1,12-dicarbonsäure. Kp_{12} 137—139°, F. 32°. *Semicarbazon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{ON}_3$, F. 207—208°. — *cyclo-Tetradecanon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$. Aus Tridecan-1,13-dicarbonsäure. Kp_{12} 155—156°, F. 52°. *Semicarbazon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{ON}_3$, F. 197—198°. — *cyclo-Pentadecanon (Exalton)*, $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}$. Aus Tetradecan-1,14-dicarbonsäure. $\text{Kp}_{0,3}$ ca. 120°, Nadelchen aus CH_3OH , F. 63°. Geruch dem des Muscons fast gleich. *Semicarbazon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{ON}_3$, Blättchen, F. 187—188°. — *cyclo-Hexadecanon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}$. Aus Pentadecan-1,15-dicarbonsäure. $\text{Kp}_{0,5}$ ca. 138°, F. 56°. *Semicarbazon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{ON}_3$, F. 180°. — *cyclo-Heptadecanon (Dihydrozibeton, vorst. Ref.)*, $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}$. Aus Hexadecan-1,16-dicarbonsäure. $\text{Kp}_{0,3}$ ca. 145°, F. 63°. *Semicarbazon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{ON}_3$, F. 187° (nicht völlig rein erhalten). — *cyclo-Octadecanon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}$. Aus Heptadecan-1,17-dicarbonsäure. $\text{Kp}_{0,3}$ 157—159°, F. 71°. *Semicarbazon*, $\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{ON}_3$, F. 184°. (Helv. chim. Acta 9. 249—64.)

LINDENBAUM.

L. Ruzicka und W. Brugger, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. III. Über die Gewinnung des cyclo-Octanons aus Azelainsäure.* (II. vgl. vorst. Ref.) Von allen Verss., aus aliph. Verbb. einen Achtring zu gewinnen (Überblick vgl. Original), hat nur die Dest. von azelainsaurem Ca Anzeichen für die B. eines solchen erkennen lassen. Vff. haben das Ca durch andere Metalle ersetzt u. mit dem *azelainsauren Thorium* ziemlich

gute Erfolge erzielt. Darst. des Salzes u. Dest. desselben entsprechen im wesentlichen den im vorst. Ref. mitgeteilten Verss. Die Zers. vollzieht sich bei einer Innentemp. von etwas über 300°. Das Destillat wird in einigen hintereinander geschalteten Péligré-Röhren kondensiert, die mit von früheren Verss. herrührenden hochsd. Zers.-Prodd. beschickt werden. Ausbeute an zwischen 65 u. 100° (12 mm) sd. Zers.-Prodd. 20%. Das aus ihnen abgeschiedene rohe Semicarbazon liefert schon nach zweimaligem Umkrystallisieren aus CH₃OH reines *cyclo-Octanonsemicarbazon*, F. 167—168°, u. dieses nach Zerlegung mit Oxalsäure reines *cyclo-Octanon*, Kp.₁₂ 74°, F. ca. 28°, das von CrO₃ in verd. H₂SO₄ glatt zu *Korksäure* oxydiert wird. Ausbeute durchschnittlich 18%, bei Mischung des Th.-Salzes mit der doppelten Menge Cu-Späne bis 25%. — Aus den tiefer sd. (bis ca. 200° bei 720 mm) Anteilen des Zers.-Teers wurde mittels Bisulfit eine kleine Menge *cyclo-Hexanon* (identifiziert durch Semicarbazon u. Dibenzylidenverb.) isoliert. Das in diesen Anteilen enthaltene *cyclo-Octanon* reagiert bei der starken Verdünnung nicht mit Bisulfit. Vff. haben sich durch Überführung der Azelainsäure in den Äthylester u. Unters. des bis 285° sd. Anteils desselben von der Abwesenheit auch von Spuren anderer Säuren überzeugt. Die B. des *cyclo-Hexanons* ist so zu erklären, daß ein kleiner Teil der Azelainsäure — analog den Fettsäuren bei der Alkalischemelze — bei der hohen Zers.-Temp. des Th.-Salzes in Pimelinsäure übergeht, aus der dann das *cyclo-Hexanon* entsteht.

Im Anschluß an diese Verss. wurde auch die Zers. des *azelainsauren Calciums* nochmals genau untersucht. Nimmt man dieselbe in Metallgefäßen u. in Mischung mit Metallspänen vor, so kann man ohne Einfluß auf die Ausbeute 1 kg Salz in einem Vers. verarbeiten. Ketonausbeute ca. 10%. Das Ketongemisch liefert bei der Oxydation mit CrO₃ u. verd. H₂SO₄ *Korksäure* u. *Adipinsäure*, letztere aus *cyclo-Hexanon* gebildet. HARRIES u. TANK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4556 [1907]) haben dies Säuregemisch offenbar auch in Händen gehabt, konnten es aber nicht trennen. Eine Mittelfraktion (Kp. ca. 175°) des Ketongemisches zeigte D.₁₉ 0,8837, n_D¹⁹ = 1,4397. HARRIES u. TANK haben nur die Lichtbrechung mehrerer Fraktionen bestimmt u. daraus die falsche Folgerung gezogen, daß ein Gemisch von Methyl-*cyclo-heptanon*, Dimethyl-*cyclo-hexanon* u. Trimethyl-*cyclo-pentanon* vorliegt. Da jedoch derartige Ketone DD. von 0,90 u. höher, die entsprechenden aliphater Ketone dagegen solche von ca. 0,82 aufweisen, so läßt obige D. die Ggw. letzterer vermuten. Daher wurde zunächst das aus dem Ketongemisch gewonnene Rohsemicarbazon (F. nach einmaligem Umkrystallisieren aus CH₃OH unscharf ca. 85°) aus CH₃OH fraktioniert krystallisiert. Dabei steigt der F. fortlaufend, bis schließlich kleine Mengen reinen *cyclo-Octanonsemicarbazons* (F. 167—168°) resultieren, aber ein anderes Semicarbazon war in reiner Form nicht erhältlich. — Die Zerlegung des Ketongemisches gelang schließlich durch 24-std. Schütteln der bis 120° (12 mm) sd. Anteile mit Bisulfitlg. u. fraktionierte Dest. der aus den Bisulfitverb. abgeschiedenen Ketone einerseits, der nicht mit Bisulfit reagierenden Ketone andererseits. Erstere lieferten *cyclo-Hexanon* u. *Methylheptylketon*, C₉H₁₈O, Kp.₁₂ 75—77°, D.₂₂ 0,8188, n_D²² = 1,4175, nach Reinigung über das *Semicarbazon*, C₁₀H₂₁ON₃, aus CH₃OH, F. 119°. Dieses Keton wurde zum Vergleich durch Ketonspaltung des Hexylacetessigesters dargestellt. Die anderen Ketone lieferten hauptsächlich *cyclo-Octanon* u. wenig eines höher sd. Ketons, aus dem ein *Semicarbazon* vom F. 155—157° (aus CH₃OH) erhalten wurde. Zur Identifizierung war die Menge zu gering. Die Gesamtketone enthalten schätzungsweise ca. 1% *cyclo-Hexanon*, 2% *Methylheptylketon*, 5—6% *cyclo-Octanon*, unter 1% unbekanntes Keton. — Die B. des *Methylheptylketons* ist vielleicht so zu erklären, daß aus Azelainsäure unter CO₂-Abspaltung Heptancarbonsäure entsteht u. diese mit von einer anderen Zers.-Art herrührender Essigsäure reagiert.

Schließlich wurden noch einige andere Salze der Azelainsäure der Zers. unterworfen. Es lieferten das Ce^{III}-Salz ca. 10%, das Zr-Salz u. Pb-Salz ca. 2% *cyclo-*

Octanon. In allen drei Fällen konnten die F.F. der Semicarbazone schon nach 2- bis 3-maligem Umkrystallisieren auf den Höchstwert 168° gebracht werden, also viel leichter als beim Ca-Salz. (Helv. chim. Acta 9. 339—54. Zürich, Techn. Hochsch. u. Genf, Lab. der Firma M. NAEF & Co.)

LINDENBAUM.

Philippe Chuit, Über die Darstellung der Polymethylen dicarbonsäuren mit 11 bis 19 Kohlenstoffatomen und einiger Derivate derselben. (Mitbearbeitet von F. Boelsing, J. Hausser u. G. Malet.) Als Ausgangsmaterialien für diese Synthesen dienten das Nonandiol-(1,9) u. Decandiol-(1,10). — Azelainsäuredimethylester. Durch Verestern der Säure mittels H_2SO_4 . Kp.₈ 140° , D.¹⁵ 1,006. — Nebenprod.: Monomethylester, Kp.₁₅ 185° , D.¹⁵ 1,033, F. 25° . — Diäthylester, Kp.₈ $154—155^{\circ}$, D.¹⁵ 0,9756. — Monoäthylester, Kp.₁₅ $187—192^{\circ}$, D.¹⁵ 1,020. — Nonandiol-(1,9), $C_9H_{20}O_2$. Durch Red. des vorigen Dimethyl- oder Diäthylesters mit der 1,5-fachen Menge Na in A. nach BOUVEAULT. Kp.₈ $150—151^{\circ}$, aus Bzl., F. $45,8^{\circ}$. — Decandiol-(1,10), $C_{10}H_{22}O_2$. Darst. analog. Kp.₈ 170° , F. $72,2^{\circ}$. — 1,9-Dibromnonan, $C_9H_{18}Br_2$. Durch Einleiten von HBr in Nonandiol bei 150° . Kp.₂ 121° , D.¹⁵ 1,415. — 1,10-Dibromdecan, $C_{10}H_{20}Br_2$. Ebenso aus Decandiol bei 130° . Kp.₀ $161,1—162,4^{\circ}$, F. $27,4^{\circ}$, D.⁸⁰ 1,335, $n_D^{30} = 1,49051$. — Decandiol-(1,10)-monobromhydrin, $C_{10}H_{21}OBr$. Mit ungenügender Menge HBr neben dem vorigen. Kp.₈ $153—155^{\circ}$, D.¹⁵ 1,188. — Nonan-1,9-dicarbon säurenitril, $C_{11}H_{18}N_2$. Aus Dibromnonan u. KCN in verd. A. Kp.₇ $189—190^{\circ}$. — Decan-1,10-dicarbon säurenitril, $C_{12}H_{20}N_2$, Kp.₈ 195° , F. 16° . — Nonan-1,9-dicarbon säure, $C_{11}H_{20}O_4$. Aus dem Nitril mit alkoh. KOH. Aus Bzl., F. 111° . Dimethylester, Kp.₃ $140—141^{\circ}$, D.¹⁵ 0,990. Diäthylester, Kp.₅ $165—166^{\circ}$, D.¹⁵ 0,957. — Undecandiol-(1,11), $C_{11}H_{24}O_2$. Aus dem vorigen Diäthylester. Kp.₁₃ $179—180^{\circ}$, aus Bzl., F. $52,8^{\circ}$. Der F. kann durch Umkrystallisieren aus verd. A., dann mehrfach Bzl. auf $62—62,5^{\circ}$ gebracht werden. — 1,11-Dibromundecan, $C_{11}H_{22}Br_2$. Man führt nach DIONNEAU (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 327 [1910]) die Di-Mg-Verb. des Dibromnonans nach Ersatz des Ä. durch Bzl. mit Chlormethyläther in Dimethoxyundecan ($C_{13}H_{26}O_2$, Kp.₁₂ $130—135^{\circ}$) über u. behandelt dieses mit HBr bei 130° (vgl. v. BRAUN u. DANZIGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1977 [1912]). Kp.₁₂ 179° , D.¹⁵ 1,332. — Undecandiol-(1,11)-diacetat, $C_{15}H_{28}O_4$. Aus dem vorigen mit K-Acetat in sd. Eg. Kp.₁₃ $181—183^{\circ}$, D.¹⁵ 0,964. — Decan-1,10-dicarbon säure, $C_{12}H_{22}O_4$. Aus Dibromdecan u. KCN, Nitril mit wss.-alkoh. KOH verseifen. Aus W., F. $127,8—128^{\circ}$. Dimethylester, Kp.₈ $167—169^{\circ}$, F. 31° . Diäthylester, Kp._{3,5} $165—166^{\circ}$, D.²⁰ 0,849, F. 16° . — Dodecandiol-(1,12), $C_{12}H_{26}O_2$. Aus dem vorigen Dimethylester. Kp.₈ 185° , aus Bzl., F. $79,2^{\circ}$. — 1,12-Dibromdodecan, $C_{12}H_{24}Br_2$. 1. Aus dem vorigen mit HBr bei 120° . 2. Aus Dibromdecan über das Dimethoxydodecan ($C_{14}H_{30}O_2$, Kp.₁₅ $155—160^{\circ}$), das mit HBr bei 160° behandelt wird. Kp.₈ $177—180^{\circ}$, aus A., F. $36,8^{\circ}$. — Dodecandiol-(1,12)-diacetat, $C_{16}H_{30}O_4$, Kp.₁₀ $189—190^{\circ}$, F. 36° . — Undecan-1,11-dicarbon säure (Brassylsäure), $C_{13}H_{24}O_4$. Man kocht Dibromnonan mit Na-Malonester in A. einen Tag oder erhitzt einige Stdn. im Autoklav auf 125° , verseift mit KOH, äthert aus, fällt mit HCl, nimmt die Tetracarbonsäure in Ä. auf u. erhitzt sie langsam auf 180° . Das Rohprod. wird in Soda gel. u. ausgeäthert. Aus Bzl., F. 113 bis $113,2^{\circ}$. Dimethylester, Kp.₁₁ $192—194^{\circ}$, aus verd. A., F. $33,2^{\circ}$. Diäthylester, Kp.₁₂ 204° , F. 20° . — Tridecandiol-(1,13), $C_{13}H_{28}O_2$. Aus dem vorigen Dimethylester. Kp.₁₀ $195—197^{\circ}$, nach Behandeln mit PAe. aus verd. A., dann Bzl., F. $76,4—76,6^{\circ}$. — 1,13-Dibromtridecan, $C_{13}H_{26}Br_2$. Aus dem vorigen mit HBr bei $150—160^{\circ}$ oder nach DIONNEAU. Kp.₉ $185—187^{\circ}$, D.¹⁵ 1,276, F. $8—10^{\circ}$. — Dodecan-1,12-dicarbon säure, $C_{14}H_{28}O_4$. Aus Dibromdecan analog der vorigen Säure; CO_2 -Abspaltung bei ca. 150° . Reinigung über den Dimethylester (Kp.₈ $193—194^{\circ}$, aus CH_3OH , F. 43°). Aus Ä., Essigester, Bzl. u. Aceton, F. $125,8^{\circ}$. — Tetradecandiol-(1,14), $C_{14}H_{30}O_2$. Aus dem vorigen Ester. Kp.₉ 200° , aus Bzl., F. $84,8^{\circ}$. — 1,14-Dibromtetradecan, $C_{14}H_{28}Br_2$. Aus dem vorigen mit HBr bei $130—140^{\circ}$ oder nach DIONNEAU über das Dimethoxytetradecan ($C_{16}H_{34}O_2$, Kp.₁₀ $170—171^{\circ}$, D.¹⁵ 0,895, Nadeln aus A., F. $23,3^{\circ}$). Kp.₈ 190

bis 192°, aus A., F. 50,4°. — *Tridecan-1,13-dicarbonsäure*, $C_{15}H_{28}O_4$. Aus Dibromundecan wie oben. Aus Bzl., Essigester, A., Aceton, wieder Bzl., F. 114,6—114,8°. *Dimethylester*, Kp.₁₁ 203—205°, Blättchen aus A., F. 43°. *Diäthylester*, Kp.₃ 192—193°, F. 30°. — *Pentadecandiol-(1,15)*, $C_{15}H_{32}O_2$. Aus dem zugehörigen Monobromhydrin (vgl. unten) mit K-Acetat in sd. Eg., entstandenes Diacetat (F. 36°) verseifen. Aus Bzl., F. 87°. — *1,15-Dibrompentadecan*, $C_{15}H_{30}Br_2$. Nach DIONNEAU über das *Dimethoxy-pentadecan* ($C_{17}H_{36}O_2$, Kp.₁₅ 190°). Kp.₁₅ 215—225°, F. 15°. — *Pentadecandiol-(1,15)-monobromhydrin*, $C_{15}H_{31}OBr$. Mit ungenügender Menge HBr neben dem vorigen. Aus PAE., F. 59—60°. — *Tetradecan-1,14-dicarbonsäure (Thapsiasäure)*, $C_{16}H_{30}O_4$. Aus Dibromdodecan. Aus Essigester, Bzl., Aceton, F. 124—124,2°. *Dimethylester*, $C_{16}H_{34}O_4$, Blättchen aus A., F. 51,6°. *Diäthylester*, F. 39°. — *Dimethoxyhexadecan*, $C_{16}H_{38}O_2$. Aus Dibromtetradecan wie oben. Kp.₃ 174—176°, Nadeln aus A., F. 32°. — *1,16-Dibromhexadecan*, $C_{16}H_{32}Br_2$. Aus dem vorigen mit HBr bei 170°. Kp.₄ 204—205°, Nadeln aus A., F. 56—56,2°. Gibt keine Mg-Verb. — *Hexadecandiol-(1,16)*, $C_{16}H_{34}O_2$. Man führt das vorige in das *Diacetat* ($C_{20}H_{38}O_4$, aus A. u. Aceton, F. 47,2°) über u. verseift dieses mit alkoh. KOH. Kp.₄ 195—200°, Nadelchen aus Bzl., Blättchen aus A., F. 91,4°. — *Pentadecan-1,15-dicarbonsäure*, $C_{17}H_{32}O_4$. Aus Dibromtridecan. Blättchen aus CH_3OH , F. 118°. *Dimethylester*, $C_{19}H_{36}O_4$, Kp.₁₅ 235°, Blättchen, F. 52,3°. *Diäthylester*, Kp.₃ 209—210°, perlmutterglänzende Krystalle aus A., F. 41,6°. — *Hexadecan-1,16-dicarbonsäure*, $C_{18}H_{34}O_4$. Aus Dibromtetradecan. Aus CH_3OH , Essigester u. Bzl., F. 124,6—124,8°. *Dimethylester*, Kp.₃ 205—207°, aus CH_3OH u. A., F. 60°. *Diäthylester*, Kp._{1,5} 201—204°, perlmutterglänzende Krystalle aus A., F. 48,2°. — *Heptadecan-1,17-dicarbonsäure*, $C_{19}H_{36}O_4$. Aus Dibrompentadecan. Aus Bzl., Aceton u. Essigester, F. 119,2°. *Dimethylester*, Kp.₃ 212—213°, Blättchen aus CH_3OH u. A., F. 60,2°. *Diäthylester*, Kp._{1,5} 212—213°, perlmutterglänzende Blättchen aus A., F. 49,2°.

Die F.F. der *Polymethylendicarbonsäuren* mit C_4 bis C_{19} fallen mit wachsender C-Zahl regelmäßig bei den geraden u. steigen ebenso bei den ungeraden Gliedern, so daß die anfangs weit auseinander liegenden Kurven schließlich fast miteinander verschmelzen. — Die F.F. der *Dimethyl-* u. *Diäthylester* aller Säuren mit C_{10} bis C_{19} steigen mit wachsender C-Zahl regelmäßig. Da aber der F. des Esters einer ungeraden Säure stets dem des Esters der nächst niederen geraden Säure näher liegt, so ergeben sich je zwei parallele, fast geradlinige Kurven. — Die F.F. der *Glykole* mit C_4 bis C_{10} steigen mit wachsender C-Zahl sowohl in der geraden wie in der ungeraden Reihe. Anfangs laufen die beiden Kurven parallel, nähern sich dann, um bei C_{15} u. C_{16} fast zu verschmelzen. (Helv. chim. Acta 9. 264—78. Genf, Lab. der Firma M. NAEF & Co.) LB.

Raymund Säger, *Zur Frage des elektrischen Momentes des Benzolmoleküls*. Vf. zeigt, daß Rückschlüsse auf das elektr. Moment aus dem therm. Verh. der DE. einer Fl. nicht gemacht werden dürfen wegen der nicht genügenden experimentellen Genauigkeit; das genannte Verf. sei nur auf Gase u. Dämpfe anwendbar. Vf. glaubt nach seinen Berechnungen dem Bzl. molekulare Symmetrie zuerkennen zu müssen. Ganz ähnliche Betrachtungen wie für das Bzl. führte Vf. auch für A. u. Ä. durch. (Physikal. Ztschr. 27. 165—74. Zürich.) HAASE.

Frank C. Whitmore und **Glady E. Woodward**, *p-Chlorquecksilberbenzoesäure und verwandte Verbindungen*. Vorl. Mitt. *p-Chlorquecksilberbenzoesäure*, $ClHgC_6H_4CO_2H$ (I), wurde nach WHITMORE, HAMILTON u. THURMANN (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1066 [1923]) durch Oxydation von *p-Tolylquecksilberchlorid* mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. dargestellt. Ausbeute: 90%. Weißes Pulver. Unl. in organ. Solventien, außer A. Die Struktur wurde durch B. von *p-Jodbenzoesäure* (F. 266—267°) in 95%ig. Ausbeute bei Behandlung mit Jod in alkoh. Lsg. bewiesen. — *Natrium-p-oxyquecksilberbenzoesäure*, $C_7H_5O_3HgNa = HOHgC_6H_4CO_2Na$ (II), bildete sich beim Kochen von I mit 6-n. NaOH-Lsg. in A. + W., während *Natrium-p-chlorquecksilberbenzoesäure*, $C_7H_4O_2ClHgNa = ClHgC_6H_4CO_2Na$, beim Kochen mit Na_2CO_3 entstand. *Natrium-p-jod-*

quecksilberbenzoat, $C_7H_4O_2JHgNa = JHgC_6H_4CO_2Na$, aus II u. NaJ. Natrium-*p*-bromquecksilberbenzoat, $BrHgC_6H_4CO_2Na$, aus II u. NaBr. Alle 4 Na-Salze sind l. in W., u. zwar wächst die Löslichkeit in der Reihenfolge OH, Cl, Br, J. — *p*-Quecksilberbisbenzoesäure, $C_{14}H_{10}O_4Hg = Hg(C_6H_4CO_2H)_2$, wurde aus I durch Behandlung mit einer Lsg. von Stannochlorid in Natronlauge erhalten. Ausbeute 60%. Na-Salz, aus der Säure u. Natriumdicarbonat. — *p*-Chlorquecksilberbenzoylchlorid, $ClHgC_6H_4COCl$, entstand beim Kochen von I in Chlf. mit PCl_5 u. bildete bei Behandlung mit *n*-Butylalkohol *n*-Butyl-*p*-chlorquecksilberbenzoat, $C_{11}H_{13}O_2ClHg = ClHgC_6H_4CO_2C_4H_9$, F. 170°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 533—36. Evanston [Ill.], Northwestern Univ.)

WINKELMANN.

Fr. Hein und R. Späte, *Chrom-organische Verbindungen*. VII. Über die Produkte der Einwirkung von Bromphenylmagnesiumbromid auf sublimiertes Chromchlorid. (VI. vgl. S. 2456.) In der Hoffnung, beständigere Organochromverb. zu erhalten, ließen Vff. *p*-Bromphenyl-MgBr auf sublimiertes Chromchlorid einwirken, erhielten aber ein kompliziertes Gemisch von *p*-Bromphenylchromverb., aus dem das Tetra-*p*-bromphenylchrombromid, $(BrC_6H_4)_4CrBr$, das Penta-*p*-bromtriphenylchrombromid, $[Br(C_6H_4)_3]_5CrBr$, u. das Di-*p*-bromtetraphenylchromhydroxyd, $[Br(C_6H_4)_2]_2CrOH$ isoliert werden konnte. — Grignardlsg. aus *p*-Dibrombenzol, Mg u. Ä. werden mit H_2O -freiem Chromchlorid 2—3 Stdn. gerührt, 2 Tage bei 0° aufbewahrt, mit Eis zers. u. die ausgeschiedene braune M. nach dem Auswaschen mit H_2O u. Trocknen mit A. ausgezogen. Aus der alkoh. Lsg. fällt Ä. das Tetra-*p*-bromphenylchrombromid, $C_{24}H_{16}Br_5Cr$ (I), aus. F. (direkt erhitzt) 90° (beim Vorerwärmen auf 110°) 115° unter Zers. Aus dem Rückstand von I erhält man durch Extraktion mit $CHCl_3$ u. Fallen mit Ä. das Penta-*p*-bromtriphenylchrombromid, $C_{90}H_{60}Br_5Cr$ (II). Zers. sich gegen 120°. Rückstand von II gibt nach dem Waschen mit Bzl., CS_2 u. Ä. u. mechan. Reinigen Analysenzahlen, die auf Di-*p*-bromtetraphenylchromhydroxyd mit 1 Mol. CS_2 , $C_{40}H_{33}OBr_2S_2Cr$, stimmen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 751—56.)

BRAUNS.

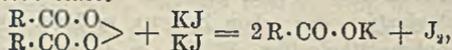
G. D. Palmer und E. Emmet Reid, *Der Einfluß des Schwefels auf die Farbe von Azofarbstoffen*. Weitere Untersuchung. (Vgl. FOSTER u. REID, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1936; C. 1924. III. 1685.) Um den Einfluß des S u. der SO_2 -Gruppe auf die Farbe von Azofarbstoffen zu studieren, wurden die Basen $m-NH_2C_6H_4SR$ u. $m-NH_2C_6H_4SO_2R$ (R = Methyl, Äthyl, *n*-Butyl u. Benzyl) hergestellt, diazotiert, mit R-Salz gekuppelt u. dann die Farben verglichen. Die -S-Verb. waren bathochrom, die - SO_2 -Verb. hypsochrom, beide Effekte waren bei den Methylverb. am ausgeprägtesten. Nach ihrer bathochrom. Wrkg. ordnen sich die Gruppen folgendermaßen: $SO_2CH_3 < -CH_3 < -OCH_3 < -SCH_3$, u. zwar sowohl in der *m*-, wie in der *p*-Reihe, der Einfluß des S ist in der *m*-Reihe jedoch nicht so deutlich u. intensiv wie in der *p*-Reihe. — *m*-Acetylaminothiophenolnatrium, $CH_3CONHC_6H_4SNa$, wurde nach ZINCKE u. MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 775 [1913]) hergestellt u. mit Dimethylsulfat, Äthyljodid, Butylbromid, Methylchlorid in folgende Verb. übergeführt: *m*-Acetylaminothiophenolmethylläther, $m-CH_3CONHC_6H_4SCH_3$, F. 75°, *m*-Acetylaminothiophenoläthyläther, Öl, nicht destillierbar, D.²⁵₂₅ 1,0360, *m*-Acetylaminothiophenol-*n*-butyläther, Öl, D.²⁵₂₅ 1,0101, u. *m*-Acetylaminothiophenolbenzyläther, F. 74,1°. Durch Einw. von konz. Salzsäure auf die alkoh. Lsg. dieser Acetylverb. entstanden die Hydrochloride der Aminothiophenolalkylläther, $m-NH_2C_6H_4SR \cdot HCl$. — Die *m*-Acetylaminophenylalkylsulfone, $m-CH_3CONHC_6H_4SO_2R$, wurden aus den entsprechenden Sulfiden mit einem Überschuß von 30%ig. H_2O_2 in 83—95%ig. Ausbeute erhalten, *m*-Acetylaminophenylmethylsulfon, das schon ZINCKE u. MÜLLER beschrieben haben, F. 137°, *m*-Acetylaminophenyläthylsulfon, F. 96°, *m*-Acetylaminophenyl-*n*-butylsulfon, D.²⁵₂₅ 1,3727 u. *m*-Acetylaminophenylbenzylsulfon, F. 134,2°, waren unl. in Pae., l. in A., ll. in Chlf., aus dem sie in Nadeln krystallisierten. Alle vier Verb. ließen sich mit HCl leicht in die entsprechenden *m*-Aminophenylalkylsulfonhydrochloride $m-NH_2 \cdot$

$C_6H_4SO_2R \cdot HCl$ überführen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 528—32. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) WINKELMANN.

Mario Amadori, *Kondensationsprodukte aus Glucose und p-Phenetidin*. Die Rk. zwischen *Glucose* u. *p-Phenetidin* in mol. Verhältnissen ergibt je nach den Bedingungen verschiedene Prodd. Läßt man beide in alkoh. Suspension in der Kälte oder Wärme (in letzterem Falle jedoch nur bis zur erfolgten Lsg. kochen) einwirken, so entsteht die schon von IRVINE u. GILMOUR (Journ. Chem. Soc. London 95. 1545 [1909]) erhaltene Verb. vom F. 118°. Wird jedoch das Gemisch beider Komponenten vor dem Kochen mit A. in trockenem Zustand auf 50—80° erhitzt, so krystallisiert nach dem Erkalten der alkoh. Lsg. eine Verb. vom F. 155°. — Verb. $C_{14}H_{21}O_6N$, F. 118°, aus A., gibt nur schwer die letzten Spuren A. ab. An der Luft erfolgt Verfärbung. — Verb. $C_{14}H_{21}O_6N$, F. 155°, farblose oder schwach strohfarbene Nadeln, ist sehr beständig; ist wahrscheinlich mit der von CLAUD u. REE (C. 98. II. 695) erhaltenen Verb. ident. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 337—42. 1925. Padua, Univ.) ZANDER.

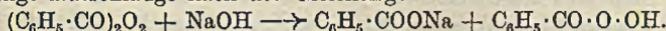
Raoul Poggi, *Über einige Derivate des Toluols. 3-Nitrobenzyljodid*, $C_7H_6O_3NJ$, aus Nitrobenzylchlorid u. KJ in sd. alkoh. Lsg., schwach gelblich gefärbte, prismat. Tafeln aus A. (beim Verd. mit W.), F. 84,5—86°. — *2,4-Dinitrobenzyljodid*, $C_7H_5O_4N_2J$, gelbliche Nadeln, F. 75,5—76°. — *Thiocarbaminsäure-(4-nitrobenzyl)-ester*, $C_8H_6O_3N_2S = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$, aus *p*-Nitrobenzylthiocyanat durch Einw. von konz. Schwefelsäure bei 0° u. Eingießen in W., glänzende Krystalle aus A., F. 140—141°. — *p-Nitrobenzylmercaptan*, $C_7H_7O_2NS$, aus vorigem durch Hydrolyse mit HCl, glänzende Lamellen aus Ä., F. 55°. — *4,4'-Dinitrobenzyldisulfid*, aus vorigem durch Oxydation an der Luft. — *m-Cyanbenzylbromid*, C_6H_6NBr , aus *m*-Tolunitril durch Bromierung bei 160°, weiße Prismen aus A., F. 94—95,5°; entsteht auch aus *m*-Cyanbenzylchlorid durch Kochen mit NaBr in alkoh. Lsg.; gibt mit KSCN in alkoh. Lsg. das entsprechende Thiocyanat, F. 55° (vgl. EHRlich, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3370 [1901]). — *m-Cyanbenzyljodid*, C_6H_6NJ , aus *m*-Cyanbenzylchlorid u. KJ in sd. alkoh. Lsg., prismat. Krystalle aus A., F. 113—114°. — *o-Cyanbenzyljodid*, C_6H_6NJ , aus *o*-Cyanbenzylchlorid u. KJ, gelbliche rhomb. Krystalle, F. 77—78°. — *p-Cyanbenzylmercaptan*, C_6H_7NS , aus *p*-Cyanbenzylchlorid u. $Na_2S_2O_3$ in sd. alkoh. Lsg. u. Zers. des primär entstehenden *p*-Cyanbenzyl-Na-Thiosulfats (?), $NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S_2O_3Na$, mit konz. Schwefelsäure, weiße Tafeln aus A. u. danach aus PAE., F. 43°. — *4,4'-Dicyanbenzyldisulfid*, $C_{16}H_{12}N_2S_2$, aus vorigem durch Oxydation an der Luft oder mit Jod in alkoh. Lsg. in der Wärme, leuchtende Prismen, F. 147,5°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 423—27. 1925. Florenz, Univ.) ZANDER.

H. Gelissen und P. H. Hermans, *Organische Peroxyde. IX. Beitrag zur Kenntnis der Hydrolyse (und Aminolyse) der Diacylperoxyde. (Jodometrische Bestimmung des Benzoylperoxyds.)* (VIII. vgl. S. 906.) Berichtigung u. Ergänzung einiger Angaben in der Literatur der *Diacylperoxyde*. — Die doppelseitig substituierten Hydroperoxyde u. damit die Diacylperoxyde wirken niemals im wahren Sinne oxydierend, d. h. unter Abgabe von Sauerstoff. — Die Ansicht, daß die Diacylperoxyde aus Jodiden kein Jod frei machen, ist unzutreffend; in wss. oder wss.-alkoh. Lsg. erfolgt Jodabscheidung, u. zwar nicht nur durch Hydrolyse, sondern auch direkt aus dem nicht hydrolysierten Diacylperoxyd, wenn es nur genügend in dem betreffenden Lösungsm. löslich ist. Die Jodabscheidung durch das Peroxyd selbst ist aber keine Oxydation im eigentlichen Sinne. Die Aufspaltung findet an der O-Brücke durch direkte Einw. des Jodids statt:

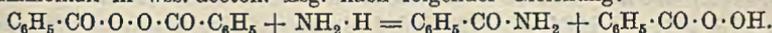


während bei der Hydrolyse die Spaltung zwischen der CO-Gruppe u. der O-O-Brücke erfolgt. Ähnliches gilt für die Rk. mit Kaliumbromid, aus dem ebenfalls unter bestimmten Bedingungen Brom freigemacht wird. An Diacylperoxyden wurden

Diacetyl- u. *Dibenzoylperoxyd* in ihrem Verh. gegen Bromide u. Jodide in verschiedenen Lösungsm. untersucht. — Die Hydrolyse des *Dibenzoylperoxyds*, welche in neutraler u. saurer Lsg. nur äußerst langsam verläuft, wird durch alkal. Reagenzien sehr beschleunigt. Eine Lsg. des Peroxyds in 70%ig. A. reagiert mit der äquimolekularen Menge Natronlauge nach der Gleichung:



Beim Ausgießen in W. ist dann keine Trübung von ausgeschiedenem Peroxyd mehr bemerkbar, während die Lsg. KJ sofort braun färbt. Basen wirken demnach fördernd auf die Hydrolyse; daneben kann aber auch Rk. zwischen der Base u. dem Peroxyd erfolgen, wie es beim *Ammoniak* der Fall zu sein scheint. *Dibenzoylperoxyd* reagiert mit *Ammoniak* in wss.-aceton. Lsg. nach folgender Gleichung:



Nach kurzem Stehenlassen der aceton. Lsg. bei Zimmertemp. verschwindet die Persäure allmählich wieder, indem das überschüssige *Ammoniak* zu N oxydiert wird. — *Jodometr. Best. des Benzoylperoxyds.* 0,2 g *Benzoylperoxyd* werden in 10 cm reinem Aceton, in welchem sich das Peroxyd schon in der Kälte leicht löst, aufgenommen u. mit 3 cm einer konz. wss. KJ-Lsg. versetzt (evtl. schwach angesäuert); nach Verdünnen mit etwas W. wird das abgeschiedene Jod sofort titriert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 63—68. Deventer [Holland].) ZANDER.

Fr. Fichter und Max Adler, *Elektrochemische Oxydation von im Kern chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen.* (Vgl. FICHTER u. LOTTER, Helv. chim. Acta 8. 438; C. 1925. II. 1350.) *Chlorbenzol*. Liefert in n. H_2SO_4 -Suspension, an PbO_2 -Anode, sowohl ohne als mit *Diaphragma Chinon* u. *Bernsteinsäure* (Abbauprod. des Chinons), höchstens Spuren *Brenzcatechin*. Das Cl findet sich im Elektrolyten als Cl'. Als Zwischenprod. der Oxydation wird analog wie beim *Jodbenzol* (l. c.) *p-Chlorphenol* angenommen, das unter gleichen Bedingungen dieselben Prodd., aber mit viel besserer Ausbeute liefert. Ermittlung der Stromausbeute durch Best. des Cl' oder des Chinons. Die Verss. mit *Diaphragma* geben bessere Stromausbeuten. — *p-Chlortoluol*. Liefert *p-Chlorbenzaldehyd* u. *p-Chlorbenzoesäure*. Mit steigender Stromdichte nimmt die Ausbeute an Aldehyd bis zu einem Maximum bei 0,009 Amp./qcm zu, die an Säure ab; auch die Gesamtausbeute vermindert sich. Bei niedriger Stromdichte (0,0018 Amp./qcm) ist die Ausbeute an Säure (33,5%) hoch im Vergleich zu der an Aldehyd (1,3%), offenbar mitverursacht durch die Unlöslichkeit der Säure im Elektrolyten. Durch Zusatz von Aceton läßt sich die Ausbeute noch etwas steigern. In 0,25-n. Sodaemulsion erhält man bei 60° nur die Säure; Ausbeute 26,7% bei 0,0018 Amp./qcm. *p-Chlorbenzaldehydphenylhydrazon*, $C_{13}H_{11}N_2Cl$, Blättchen aus A., F. 127°. — *p-Chlorbenzoesäure*. Wird in n. NaOH-Lsg. an PbO_2 -Anode mit 0,0066 Amp./qcm nicht merklich angegriffen. In Eg. + etwas n. H_2SO_4 , an Pt-Anode, mit 0,25 Amp./qcm, bei 60—70°, mit *Diaphragma* entsteht *p-Chlorsalicylsäure*. — Darauf kamen die rein dargestellten Alkalisalze zur Verwendung. Damit nicht an der Anode sofort unl. Säure abgeschieden wird, wurde das Na-Salz in n. NaOH-Lsg. anod. oxydiert. Die Hoffnung, daß unter diesen Bedingungen die Kernoxydation vermieden u. der Angriff am CO_2H unter B. von Peroxyd u. dann KW-stoff stattfinden würde, hat sich nicht erfüllt. Im günstigsten Falle wurde höchstens $\frac{1}{10}$ des zu erwartenden CO_2 erhalten. — Daraufhin wurde die therm. Zers. des *4,4'-Dichlordibenzoylperoxyds*, $C_{14}H_8O_4Cl_2$, untersucht. Darst. vgl. GELISSEN u. HERMANS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 292; C. 1925. I. 1594). Aus CS_2 , F. 142° (Zers.). Es liefert in der Bombe bei 180° wenig *p-Chlorbenzoesäure*, hauptsächlich CO_2 (74%) u. *4,4'-Dichlordiphenyl*, $C_{12}H_8Cl_2$, Blättchen, F. 148° (53%). Dagegen bildet sich nach GELISSEN u. HERMANS in sd. Bzl. *4-Chlor-diphenyl*, was Vff. bestätigt fanden. Der verschiedene Verlauf der Zers. hängt also von der Temp. ab (vgl. DIETRICH, Helv. chim. Acta 8. 149; C. 1925. I. 2217). — *2,4-Dichlortoluol* u. *2,4-Dichlorbenzoesäure*. Ersteres liefert in

11. H_2SO_4 , an PbO_2 -Anode, ohne Diaphragma nur *2,4-Dichlorbenzoesäure*. Stoffausbeute höchstens 6,5%. Das *Na-Salz* der Säure, $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Na}$, gab weder in neutraler noch alkal. Lsg. brauchbare Resultate. Die Säure wird in Na_2SO_4 -Lsg., an PbO_2 -Anode, bei 60° langsam zu CO_2 verbrannt. — *2,4,2',4'-Tetrachlordibenzoylperoxyd*, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_4$. Man läßt 2,4-Dichlorbenzoylchlorid in Aceton in eine Lsg. von Na_2O_2 in Eiswasser tropfen. Nach Waschen mit W. u. Ä. aus PAc , F. 106°. Die therm. Zers. in einem evakuierten Kolben verläuft sehr regelmäßig u. liefert CO_2 , wenig *2,4-Dichlorbenzoesäure*, *2,4,2',4'-Tetrachlordiphenyl*, $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_4$, F. 83° (von diesem mindestens 71%), u. harzige Prodd. (Helv. chim. Acta 9. 279—87. Basel, Univ.) LINDENBAUM.

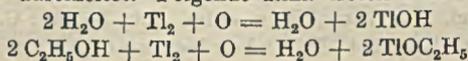
Jean-Baptiste Senderens, *Über die Verätherung von aromatischen Alkoholen*. (Vgl. S. 1132.) Benzylalkohol. Die früheren Ergebnisse (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1412; C. 1924. II. 322) sind dahin zu ergänzen, daß man 70% Benzyläther erhält, wenn man den Alkohol mit $\frac{1}{2}$ Vol. ($\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$) bei Zimmertemp. 8 Tage stehen läßt. Mit 2 Voll. Säure ist die Rk. zwar in einigen Stdn. vollendet, aber es bilden sich fast nur KW-stoffe, die bei der Dest. verharzen. — Primärer Phenyläthylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$, veräthert sich schwerer als der vorige. Mit 5 Vol.-% ($\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$) erhält man nach 4-std. Kochen ca. 80% primären [Phenyläthyl]-äther, Kp. 317—320° (schwache Zers.), D. 1,014. Mit konz. H_2SO_4 verläuft die Rk. schneller, aber es bilden sich reichlich (bei mehr Säure ausschließlich) kondensierte KW-stoffe. Diese scheinen aus der Dehydratisierung des Äthers hervorzugehen, denn wenn man letzteren mit konz. H_2SO_4 erhitzt, so dest. von 170° ab die molekulare Menge W. über. Bei Zimmertemp. mit dem gleichen Vol. ($\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$) veräthert sich der Alkohol nur unmerklich. — Sekundärer Phenyläthylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$, veräthert sich viel leichter (vgl. hierzu S. 1132). Mit 2 Vol.-% ($\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$) bei 110° ist die Rk. in einigen Min. vollendet, aber es entstehen hauptsächlich Styrol, etwas Distyrol u. höher kondensierte KW-stoffe. Läßt man jedoch mit $\frac{1}{3}$ Vol. ($\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$) ca. 20 Stdn. bei Zimmertemp. stehen u. fraktioniert die obere Schicht nach Behandlung mit K_2CO_3 , so erhält man 84% sekundären [Phenyläthyl]-äther, Kp. 280—282°, D. 1,005. — Zimtalkohol. Der bereits bekannte Zimtäther entsteht, wenn man 100 g Alkohol mit 2 ccm ($\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$) einige Min. auf 115° erhitzt. Dickes, hellgelbes, nach Rosmarin riechendes Öl, das sich bei der Dest. zers. Auch bei Zimmertemp. tritt Verätherung mit $\frac{1}{10}$ u. sogar $\frac{1}{15}$ Vol. derselben Säure in einigen Stdn. ein, mit $\frac{1}{2}$ Vol. Säure Selbsterhitzung u. Verharzung. — Aus primärem Phenyläthylalkohol lassen sich, obwohl schwerer wie aus Benzylalkohol (l. c.), auch gemischte Äther darstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 612—15.) LINDENBAUM.

R. de Forcrand, *Über die Einwirkung von Thallium auf gelöste Alkohole und Säuren, sowie auf Wasser und Äthylalkohol im Überschuß*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 20. 873; C. 1923. III. 125. I. 1559.) Vf. hat die Wärmemengen, die sich bei der Lsg. von Tl u. Na in wss. Lsgg. verschiedener Alkohole u. Säuren entwickeln, berechnet u. miteinander verglichen. Folgende Zahlen haben sich ergeben:

cyelo-

	Hexanol	H_2O	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$	$\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$	HF	HCl	$\text{H}_2\text{SO}_4/2$
Tl . . . cal.	-14,349	-14,654	-6,140	-0,667	+1,786	-0,954	+0,980
Na . . . cal.	+44,050	+44,100	+52,100	+57,400	+60,400	+57,820	+59,789

Die Differenz zwischen den Tl- u. Na-Werten ist so gut wie konstant u. beträgt im Mittel +58,522 cal. Das entspricht den wirklichen Verhältnissen. Während Na mit W., Alkoholen u. Säuren heftig reagiert, wirkt Tl nur etwas auf HF u. noch schwächer auf H_2SO_4 ein. — Ein ganz anderes Bild ergibt sich, wenn man Tl in W. oder A. verteilt u. Luft oder O durchleitet. Folgende Rkk. treten ein:



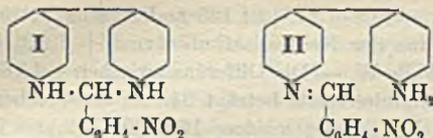
Sie sind wegen der B. von H_2O exotherm, u. zwar liefert die erste $+19,846$, die zweite $+24,128$ cal. pro Tl. Die Differenz rührt von der Unlöslichkeit des $TiOC_2H_5$ her. — Die Differenz zwischen $-14,654$ u. $-10,372$ (dem errechneten Wert für die Rk.: $Tl + C_2H_5OH = TiOC_2H_5 + H$) einerseits, $+19,846$ u. $+24,128$ andererseits beträgt $4,282$ u. setzt sich annähernd zusammen aus der Neutralisationswärme $+1,216$ im Falle A. u. der Lösungswärme $-3,156$ im Falle W. — Die Differenz zwischen $-14,654$ u. $+19,846$ einerseits, $-10,372$ u. $+24,128$ andererseits beträgt $34,500$, entsprechend der Bildungswärme von $\frac{1}{2} H_2O$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 609—12.) LI.

Roger Adams und B. S. Garvey, *Selektive Reduktion von Citral mit Platinoxyd-Platinschwarz und einem Beschleuniger*. XII. (XI. vgl. TULEY u. ADAMS, S. 1640.) Während bei den Reduktionsvers., die bisher mit *Citral* (I) ausgeführt wurden, H_2 sich zuerst an die der Aldehydgruppe benachbarte Olefin-, dann an die Aldehyd- u. schließlich an die 2. Olefingruppe anlagerte, fanden Vff., daß es bei Benutzung von Platinoxyd-Platinschwarz als Katalysator u. Zusatz von Fe- oder Zn-Salz möglich war, die Aldehydgruppe zuerst zu reduzieren, so daß *Geraniol*, $CH_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2OH$ (II), entstand. Weitere Anlagerung von H_2 ergab *Citronellol*, $CH_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)CH_2CH_2OH$ (III) u. schließlich *Tetrahydrogeraniol*, $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ (IV). — Bei Zusatz von wenig $FeSO_4$ verlief die Red. schnell u. vollständig unter B. von IV. Wurde die Red. nach Aufnahme von 1 Mol. Äquivalent H_2 unterbrochen, so entstand II, nach Einw. von 2 Mol. Äquivalenten H_2 bildete sich III. Variation der Eisensalzmenge hatte keinen Einfluß auf die Rk., durch Erhöhung der Katalysatormenge wurde die Geschwindigkeit vergrößert. Zinkacetat hatte dieselbe Wrkg. wie $FeSO_4$, wenn es in geringen Mengen zugesetzt wurde, in größeren Mengen wirkte es als Katalysatorgift. Durch entsprechende Mischung von Fe- u. Zn-Salz konnte man den Verlauf der Rk. beliebig regeln. — *Geraniol* wurde mit Platinoxyd-Platinschwarz unter Wärmenw. reduziert. Die Red. verlief sehr schnell über II zu III. Fe- oder Zn-Salzzusatz wirkten in diesem Falle verzögernd auf die Rk. ein. — Die Resultate sind im Original zahlenmäßig in Tabellen niedergelegt, die Apparatur u. Versuchsordnung sind den in den früheren Arbeiten beschriebenen analog. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 477—82. Urbana [Ill.], Univ.)

WINKELMANN.

Henry George Dennett und Eustace Ebenezer Turner, *Orientierungseffekte in der Diphenylreihe*. I. $4,4'$ -Dibromdiphenyl sollte nitriert ein s. Nitroderiv. geben, doch zeigt sich, daß die Substitution unsymm. vor sich geht u. fast quantitativ $4,4'$ -Dibrom- $2,3'$ -($2,5'$)-dinitrodiphenyl entsteht. Die Nitrierung des $4,4'$ -Dibromdiphenyls haben FITTIG (LIEBIGS Ann. **132**. 206 [1864]) u. SCHULTZ (LIEBIGS Ann. **174**. 218 [1874]) ausgeführt u. ein Nitroderiv. vom F. 148° erhalten. Dieses ist mit dem von den Vff. erhaltenen Deriv. ident. Aus 2-Nitrobenzidin hergestelltes $4,4'$ -Dibrom-2-nitrodiphenyl erwies sich als ident. mit dem nach LELLMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 2837 [1882]) hergestellten Mononitroderiv. vom F. 124° u. ist die erste Stufe der Nitrierung des Dibromdiphenyls. Weitere Nitrierung liefert das obige Dinitroderiv. vom F. 148° , welches somit eine NO_2 -Gruppe in 2-Stellung trägt. Das Dinitroderiv. reagiert leicht mit Piperidin zu 4 -Brom- $4'$ -piperidino- $2,3'$ -dinitrodiphenyl. Das von SCHMIDT u. SCHULZ (LIEBIGS Ann. **207**. 340 [1881]) hergestellte Dinitroderiv. des $4,4'$ -Dichlor-diphenyls erweist sich ebenfalls als $4,4'$ -Dichlor- $2,3'$ -dinitrodiphenyl. Aus der Verb. vom F. 148° läßt sich durch Red. das $4,4'$ -Dibrom- $2,3'$ -diaminodiphenyl gewinnen. STRASSER u. SCHULZ (LIEBIGS Ann. **210**. 194 [1881]) haben durch Eliminierung des Br eine von ihnen γ -Benzidin genannte Base erhalten, welche nach den angeführten Vers. als $2,3'$ -Diaminodiphenyl anzusprechen ist. Ferner kondensiert sich Benzidin mit p-Nitrobenzaldehyd zu einer Verb. II, nicht I (BARZIŁOWSKI, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **23**. 69 [1891]), indem die Verb. sich leicht mit noch einer zweiten Keto-gruppe kondensiert.

Versuche. 2-Nitrobenzidin liefert über die Diazoverb. 4,4'-Dibrom-2-nitrodiphenyl, $C_{12}H_7O_2NBr_2$, aus A. u. Bzl. F. 124°. Durch weitere Nitrierung hieraus 4,4'-Dibrom-2,3'-dinitrodiphenyl, aus Bzl. F. 148°. Die Verb. gibt mit Piperidin erwärmt 4-Brom-4'-piperidino-2,3'-dinitrodiphenyl, $C_{17}H_{16}O_4N_3Br$, aus A. F. 136—137°. Das Dinitroderiv. liefert mit Fe u. $FeCl_3$ reduziert 4,4'-Dibrom-2,3'-



diaminodiphenyl u. dieses mit Salicylaldehyd kondensiert *Disalicyliden-4,4'-dibrom-2,3'-diaminodiphenyl*, $C_{26}H_{18}O_2N_2Br_2$, aus Bzl., F. 195°. 4,4'-Dichlordiphenyl gibt nitriert u. das Nitroderiv. mit Piperidin erwärmt *4-Chlor-4'-piperidino-2,3'-dinitrodiphenyl*, $C_{17}H_{16}O_4N_3Cl$, aus A. F. 132°. Ditolyl liefert in Eg. mit einem Äquivalent HNO_3 nitriert *Mononitro-4,4'-ditolyl*, $C_{14}H_{13}O_2N$, aus A. F. 91—92°, bei der heftigeren Nitrierung *Dinitro-4,4'-ditolyl*, $C_{14}H_{12}O_4N_2$, aus A. u. Eg. F. 119°. Ferner *3,3'(3,5')-Dinitro-4,4'-ditolyl* aus 4-Jod-2-nitrotoluol durch Erhitzen mit Cu-Bronze u. *3,5'-Dinitrodiphenyl* aus m-Jodnitrobenzol. ULLMANN u. FRENTZEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 726 [1905]) geben eine Vorschrift zur Herst. von 3,5'-Dinitrodiphenyl aus m-Nitrobenzoldiazoniumsulfat u. $CuCl$, doch haben Vff. bei Nachprüfungen stets nur m-Chlornitrobenzol in Ausbeuten von 85% erhalten. 3,5'-Dinitrodiphenyl liefert mit Fe u. $FeCl_3$ reduziert das Diamin u. dieses mit Salicylaldehyd *Disalicyliden-3,5'-diaminodiphenyl*, $C_{26}H_{20}O_2N_2$, aus Bzl. F. 176—177°. Das Einwirkungsprod. von p-Nitrobenzaldehyd u. Benzidin (II) kondensiert sich mit Salicylaldehyd zu *p-Nitrobenzylidensalicylidenbenzidin*, $C_{20}H_{19}O_3N_3$, aus Bzl. F. 210°, mit Acetylaceton zu *p-Nitrobenzylidenacetyl-i-propylidenbenzidin*, $C_{25}H_{21}O_3N_3$, aus A. F. 185°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 476—81. London, Univ.) TAUBE.

I. A. Pastak, *Über Polynitrostilbene*. Die Synthese dieser Verb. aus Polynitrotoluolen u. arom. Aldehyden nach THIELE u. ESCALES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2842 [1901]) beruht darauf, daß durch Einführung von NO_2 -Gruppen in die nach der Theorie des Vfs. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 36. 70; C. 1925. I. 1864) „n.“ Stellungen 2, 4 u. 6 des Toluols die innere Unausgeglichenheit des Kerns erhöht u. das C-Atom des CH_3 somit fester gebunden wird. Dadurch werden die H-Atome des CH_3 beweglicher. Ein NO_2 genügt nicht, 2,6-Dinitrotoluol reagiert ebenfalls unter gewöhnlichen Bedingungen nicht, wohl aber 2,4-Di- u. besonders 2,4,6-Trinitrotoluol, ebenso 2,4-Dinitro-1-methylnaphthalin. Vf. hat gefunden, daß Pyridin ein recht geeignetes Medium ist. An Stelle von Piperidin als Katalysator kann man auch Piperazin anwenden.

Versuche. 2,4-Dinitrostilben, $C_{14}H_{10}O_4N_2$. Aus 2,4-Dinitrotoluol u. Benzaldehyd in Pyridin + einigen Tropfen Piperidin (Wasserbad, 1 Stde.). Schwefelgelbe Krystalle aus Eg., F. 143—145°. — 2,4-Dinitro-4'-methoxystilben. Mit Anisaldehyd (Zimmertemp., einige Tage). Rote Krystalle aus Eg., F. 162—163°. — 2,4-Dinitro-3'-methoxy-4'-oxystilben, $C_{15}H_{12}O_6N_2$. Mit Vanillin bei 80—100° (2 Stdn.). Rotes Pulver, F. 191—192°, ll. in A., Eg. — 2,4-Dinitro-3',4'-methylenoxystilben. Ebenso mit Piperonal. Rote Krystalle aus Eg., F. 183—184°. — 2,4-Dinitronaphthylphenyläthyl, $C_{18}H_{12}O_4N_2$. Aus 2,4-Dinitro-1-methylnaphthalin u. Benzaldehyd (Zimmertemp., 2 Tage), mit A. fällen. Kupferrote Schuppen aus Bzl. oder Eg., F. 166°, fast unl. in PAc., wl. in A., ll. in Aceton, Chlf. — 2,4-Dinitronaphthyl-3',4'-methylenoxyphenyläthyl, $C_{18}H_{12}O_6N_2$. Mit Piperonal + Piperazin bei 90—100° (1/2 Stde.). Orangefarbige, goldglänzende Schuppen aus Eg., F. 197—198°. — 2,4,6-Trinitro-4'-methoxystilben, $C_{15}H_{11}O_7N_3$. Aus 2,4,6-Trinitrotoluol u. Anisaldehyd + Piperidin (Zimmertemp., 2 Tage). F. 167—168°. — 2,4,6-Trinitrophenylfurylkräthyl, $C_{12}H_7O_6N_3$. Mit Furfurol (Zimmertemp., 1 Woche), mit A. fällen. Rote Krystalle aus Eg., F. 128°. — 2,4,6-

Trinitro-4'-methylstilben, $C_{15}H_{11}O_6N_3$. Mit p-Tolylaldehyd + Piperazin ohne Lösungsm. bei 80—90° (½ Stde.), dann in A. Citronengelbe Nadeln aus Eg., F. 162 bis 163°. — *2,4,6-Trinitro-3',4'-methylendioxystilben*, $C_{15}H_9O_8N_3$. Ebenso mit Piperonal. Rote Krystalle aus Eg. oder Nitrobenzol, F. 159°. — *2,4,6-Trinitro-3'-methoxy-4'-oxyetilben*, $C_{15}H_{11}O_8N_3$. Mit Vanillin. Rote Krystalle aus Eg., F. 197°, zl. in A. H_2SO_4 -Lsg. blau. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 72—77.) LINDENBAUM.

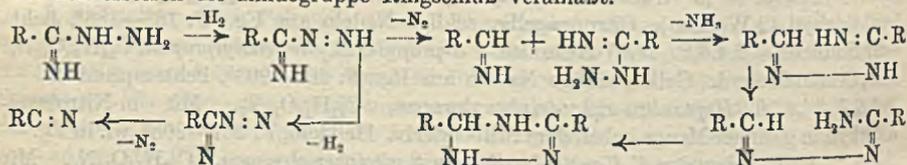
I. A. Pastak, *Über 2,4,6,2'',4'',6''-Hexanitro- α,β,γ -triphenylpropan und seine Derivate*. (Vgl. vorst. Ref.) Während die Kondensation von 2,4,6-Trinitrotoluol mit Benzaldehyd bisher nur zum Trinitrostilben geführt hat, erhält man beim Arbeiten in k. Pyridin eine andere Verb., die nach den Analysen ein Tetranitrostilben (mit dem vierten NO_2 im anderen Benzolkern oder an einer der CH-Gruppen) oder ein *2,4,6,2'',4'',6''-Hexanitro- α,β,γ -triphenylpropan*, $C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3$, sein konnte. Im ersten Fall hätte ein Teil des Trinitrotoluols nitrierend gewirkt, etwa wie Tri- oder Tetranitromethan. Dieser Fall liegt jedoch nicht vor. Die drei nur kernnitrierten Tetranitrostilbene sind verschieden von der neuen Verb., u. Tetranitromethan wirkt auf derartige Stilbene nicht ein. Daß in der Tat das Triphenylpropanderiv. vorliegt, wurde durch die kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in Trinitrotoluol (vgl. S. 2721) bewiesen. Vielleicht addiert sich erst 1 Mol. Trinitrotoluol an den Aldehyd, u. der so entstandene sekundäre Alkohol reagiert mit einem zweiten Mol. Trinitrotoluol unter Austritt von H_2O . Der Verlauf der Kondensation wird von der Natur des Aldehyds bestimmt. Anisaldehyd liefert nur Stilbenderiv. (vorst. Ref.), andere Aldehyde liefern fast ausschließlich Triphenylpropanderivv.

Versuche. *2,4,6,2'',4'',6''-Hexanitro- α,β,γ -triphenylpropan*, $C_{21}H_{14}O_{12}N_6$. Aus den Komponenten in Pyridin + einigen Tropfen Piperidin oder Piperazin (Zimmertemp., einige Tage), mit A. fallen. Gelbes Pulver aus Eg., F. 183—185°, lichtempfindlich. — *2,4,6,2'',4'',6''-Hexanitro- α,γ -diphenyl- β -p-tolylpropan*, $C_{22}H_{16}O_{12}N_6$. Mit p-Tolylaldehyd (2 Wochen). Citronengelbe, seidige Nadeln aus Eg., F. 183—186°, lichtempfindlich. — *2,4,6,2'',4'',6''-Hexanitro-4'-i-propyl- α,β,γ -triphenylpropan*, $C_{24}H_{20}O_{12}N_6$. Mit Cuminaldehyd. Gelbe, seidige Nadeln aus Eg., F. 202—203°, lichtempfindlich. — *2,4,6,3',2'',4'',6''-Heptanitro- α,β,γ -triphenylpropan*, $C_{21}H_{12}O_{14}N_7$. Mit m-Nitrobenzaldehyd in geringer Menge neben dem Stilbenderiv. Hellgelb, F. 207—208°, wl. in Eg. — *2,4,6,2'',4'',6''-Hexanitro-3',4'-methylendioxy- α,β,γ -triphenylpropan*, $C_{22}H_{14}O_{14}N_6$. Mit Piperonal. Gelbe Krystalle aus Eg., F. 137—140° (Zers.). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 77—82. Brünn, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Michele Giua, *Der Einfluß der Substituenten auf die Bildung und Stabilität einiger cyclischer Verbindungen*. Im Anschluß an frühere Unterss. über die B. von Cumaranonon u. Cumarandionon untersucht Vf. die Rk. zwischen *Naphthol-2 u. Malonylchlorid*. Statt des nach dem Verlauf der früheren Rkk. zu erwartenden Benzocumarins wurde der *Malonsäuredinaphthyl-2-ester* erhalten, $C_{23}H_{16}O_4$, weiße glänzende Lamellen, durch Wasserdampfdest. gereinigt, danach aus Eg., F. 146—147°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 343—46. 1925. Turin, Scuola d'Ingegneria.) ZANDER.

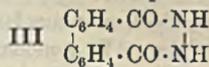
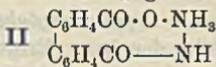
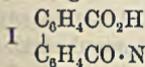
Ludwig Kalb und Otto Groß, *Über die Darstellung von Aldehyden durch Oxydation primärer Säurehydrazide*. Bei der Oxydation von Benzhydrazid in alkal. Lsg. erhielten CURTIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2559; C. 1900. II. 900) u. DARAPSKY (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 464; C. 1903. I. 452) Benzaldehydhydrazin, allgemein *Acyldiazon* genannt. Letzterer nimmt als Zwischenprod. Benzaldehyd an, während CURTIUS glaubt, daß sich das Hydrazid zu N, N'-Dibenzoylhydrazin u. Hydrazin disproportioniert u. letzteres das Dibenzoylhydrazin zum Benzaldehyd reduziert. Auch im letzteren Fall nehmen Vf. eine Autoxydation an u. beabsichtigen, die Hydrazidoxydation zu einer präparativen Aldehyddarstellungsmethode zu gestalten. Sie nehmen, ähnlich wie ST. GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1529. 2300; C. 1913. II. 35. 857) beim Phenylhydrazin, eine Dehydrierung des Säurehydrazids

zu hypothetischen, labilen Acyldiiminen an, die unter Abspaltung von Stickstoff in Aldehyd übergehen. Um die besten Oxydationsbedingungen festzustellen, wurde *Benzhydrazid* mit PbO_2 oder MnO_2 bei Ggw. von H_2O oder NH_3OH , mit Fehlingscher Lsg., mit K_2CrO_4 u. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Phosphorsalz oder Borax, mit Kaliumferricyanid bei Ggw. von NaHCO_3 , MgO oder NH_4OH oxydiert. Kaliumferricyanid u. NH_4OH gab die besten Ausbeuten, doch waren diese sehr von der Art des Hydrazids abhängig. Die Hydrazide der unsubstituierten *Benzoe-* u. *2-Naphthoesäure*, der *p-Methylbenzoesäure*, der *Trimethyläthergallussäure* gaben die besten Ausbeuten, o- u. p-, weniger m-substituierte gaben schlechte Ausbeuten, o-Nitro- u. p-Hydroxylgruppen verhinderten die Aldehydbildung. Auch aliphatische Hydrazide gaben keine Aldehyde. Die B. von sekundären Hydraziden scheint nicht über Acylhydrazone zu gehen, da *Benzalbenzoylhydrazon* sich nicht zu $\text{N,N}'$ -Dibenzoylhydrazin weiteroxydieren ließ. In einzelnen Fällen wurden sekundäre Hydrazide erhalten. B. von Acylhydrazonen findet nur in alkal., am besten ammoniakal., Lsg. statt, wobei aber zuweilen größere Mengen Säure entstehen; diese sind nie zu vermeiden und nehmen mit steigender Alkalität zu. Vielleicht geht diese Reaktion über eine reaktionsfähige Vorstufe des Aldehyds oder über freie Acyle, die von WIELAND (LIEBIGS Ann. 446. 31; S. 1161) nachgewiesen wurden, denn fertige Aldehyde werden von Kaliumferricyanid u. NH_4 kaum angegriffen. — Bei der Oxydation von *p-Tolonylhydrazidin* erhielten Vff. im Einklang mit PINNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1874; C. 97. II. 752. 944), der aus Benzenylhydrazidin Diphenyldihydrotriazol bekam, das *Di-p-tolonyldihydrotriazol*, wobei starker Geruch nach *Tolunitril* auftrat. Da die Dihydrotriazole bei der Hydrolyse Aldehyde geben, halten Vff. es für wahrscheinlich, daß primär Aldehyd bezw. Aldehydimid auftritt u. fassen die Oxydation der Hydrazidine analog der Hydrazidoxydation nach folgendem Schema auf, nur mit dem Unterschied, daß bei den ersteren die Imidogruppe Ringschluß veranlaßt.



Versuche. Die Hydrazide der *Benzoesäure* u. *4-Methylbenzoesäure* gaben bei der Oxydation die Aldehyde (60%), — *2-Chlorbenzoylhydrazin*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{ON}_2\text{Cl}$, F. 109—110°, gab 32% Aldehyd. — *2-Brombenzoylhydrazin* gab *2-Brombenzaldehyd* (51%). Isoliert als *p-Nitrophenylhydrazon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}$, F. 240—241°. — *3-Brombenzoylhydrazin* gab mit 2 Moll. $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$, *3-Brombenzaldehyd*, mit 1 Mol. dagegen *3-Brombenzal-3'-brombenzoylhydrazin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Br}_2$, F. 164—165°. — *4-Brombenzoylhydrazin* gab 9% *4-Brombenzal-4'-brombenzoylhydrazin* u. 45% Aldehyd. — *3-Nitrobenzoesäure* gab 16% Acylhydrazon u. 23% Aldehyd. — *2-Aminobenzoylhydrazin* gab 26% Aldehyd. — *3-Aminobenzoylhydrazin* gab 52% Aldehyd. — *4-Aminobenzoylhydrazin* gab 34% Aldehyd. — *2-Oxybenzoylhydrazin* gab 24% Acylhydrazon u. 37% Aldehyd. — *3-Oxybenzoylhydrazin* gab 53% Aldehyd. — *2-Methoxybenzoylhydrazin*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 80—81°, Chlorhydrat, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, F. 194—195°, gab 18% *2-Methoxybenzal-2'-methoxybenzoylhydrazin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$, F. 147—148°, u. 30% Aldehyd als *2-Methoxybenzaldehyd-4-nitrophenylhydrazon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$. Rote Nadeln aus A. F. 206—208° (geringe Zers.). — *4-Oxy-3-methoxybenzoylhydrazin*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$, F. 211—212°, gab *4,4'-Dioxy-3,3'-dimethoxy-N,N'-dibenzoylhydrazin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$, Nadeln aus A. F. 263° unter Zers. Vanillin war nicht nachweisbar. — *3,4,5-Trimethoxybenzoylhydrazin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$, F. 158—159°, gab 58% Aldehyd u. 10% *3,4,5-Trimethoxybenzal-3',4',5'-trimethoxybenzoylhydrazin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_2$, F. 232—233°, ließ sich nicht durch Kochen mit verd. H_2SO_4 spalten. Bei der Oxydation mit Phosphor-

salz statt NH_3OH bei 60° bildete sich *3,4,5,3',4',5'-Hexamethoxy-N,N'-dibenzoylhydrazin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_2$, F. 177° . — *2-Nitro-5-aminobenzoesäureäthylester*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$. Gelbe Krystalle aus A. F. $107,5^\circ$. *2-Nitro-5-aminobenzoylhydrazin*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_4$. Bei der Oxydation entstand weder Aldehyd noch ein N-haltiges Oxydationsprod. — *i-Phthalsäuredihydrazid* gab 50% Aldehyd, der als *i-Phthalaldehydbisphenylhydrazon*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4$, F. $247,5^\circ$, isoliert wurde. — *Primäres Diphensäuredihydrazid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$, F. 215 — 216° . *Dibenzalverb.* $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4$, F. 178° . Oxydation des Dihydrazids gab *primäres Diphensäuremonohydrazid* (I oder II), $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$, F. 164° . Unl. in Na-Dicarbonatlg. daher Formel II wahrscheinlich, geht leicht in *sekundäres Diphensäure-*



monohydrazid, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (III), vom F. 250° (unter Zers.) über. — *2-Naphthoesäurehydrazid* gab 55% Aldehyd. — *Cinchoninsäurehydrazid* gab keinen Aldehyd, sondern 67% *sekundäres Cinchoninsäurehydrazid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$, F. 179° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 727—37.; München, Bayer. Akad. d. Wiss.)

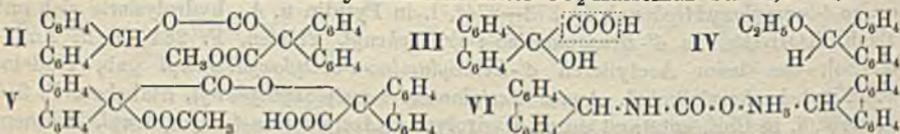
BRAUNS.

L. Chas. Raiford und E. P. Clark, *Verhalten gemischter-O-Acyl-N-acylderivate*, in denen die reagierenden Gruppen nicht an benachbarten C-Atomen sitzen. Die Acetylbenzoylderiv. verschiedener Basen mit einer NH_2 - u. OH-Gruppe, von denen sich eine in einer Seitenkette befindet, wurden untersucht um festzustellen, ob sich der Acylrest umlagerte. — Benzoylierung von *2-Oxy-3,5-dibrombenzylacetanilid*, Nadeln, F. 150° , gab ein stabiles O-Benzoyl-N-acetylderiv., das keine Neigung sich umzulagern zeigte. — Aus *o-Aminobenzylalkohol* wurden Diacylderiv. erhalten, die ebenfalls keine Wanderung von Acyl zeigten: *o-Acetylaminobenzylbenzoat*, Blättchen, F. 110° , l. in Bzl. u. Lg. *o-Acetylaminobenzylacetat*, Stäbchen, F. 95° , l. in Bzl. u. Lg. *o-Acetylaminobenzylalkohol*, Nadeln, F. 116° , l. in Bzl. *o-Benzoylaminobenzylbenzoat*, Nadeln, F. 131 — 132° , l. in A. *o-Benzoylaminobenzylalkohol*, Stäbchen, F. 95° , l. in Bzl. *o-Benzoylaminobenzylacetat*, Nadeln, F. 115° , l. in Lg. — Die Acetylbenzoylderiv. des *4'-Amino-4-oxydiphenyls* hatten auch nicht die Tendenz sich umzulagern: *4'-Benzoylamino-4-benzoyloxydiphenyl*, F. 273 — 274° , l. in Pyridin u. A., hydrolysierte sich mit alkoh. KOH-Lsg. zu *4'-Benzoylamino-4-oxydiphenyl*, Platten, F. 284° , l. in Amylalkohol, das beim Acetylieren *4'-Benzoylamino-4-acetyloxydiphenyl* gab, Nadeln, F. 227° , l. in Amylalkohol. Aus *4'-Acetylamino-4-acetyloxydiphenyl*, Stäbchen, F. 219 bis 220° , l. in Chlf. entstand durch Hydrolyse *4'-Acetylamino-4-oxydiphenyl*, Prismen, F. 224 — 225° , l. in verd. A., das beim Benzoylieren übergang in *4'-Acetylamino-4-benzoyloxydiphenyl*, Blättchen, F. 254 — 255° , l. in Butylalkohol. — Vom *8-Amino-1-naphthol* wurde nur ein Acetylbenzoylderiv. erhalten, obwohl der Säurerest in beiden möglichen Reihenfolgen eingeführt wurde. Es muß in einem Falle also eine Umlagerung stattgefunden haben. *8-Benzoylamino-1-benzoyloxynaphthalin*, Nadeln, F. 207 — 208° , l. in A., hydrolysierte sich zu *2-Benzoylamino-1-oxynaphthalin*, Platten, F. 216° (Zers.), l. in A., das leicht in *8-Benzoylamino-1-acetyloxynaphthalin*, kurze Nadeln, F. 180° , l. in A., überzuführen war. *8-Acetylamino-1-acetoxynaphthalin*, Platten, F. 118° , l. in A. u. W. *8-Acetylamino-1-oxynaphthalin*, Platten, F. 181° , l. in A. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 483—89. Jowa, Univ.)

WINKELMANN.

A. Kliegl, Albert Wünsch und Reinhold Weigele, *Isomerie bei Fluoren-9-derivaten*. Das von J. SCHMIDT u. BAUER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3757; C. 1906. I. 40) durch Erhitzen der Diphenylglykolsäure mit Essigsäureanhydrid erhaltene Isomere konnten weder SCHMIDT u. MEZGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3896; C. 1907. I. 166) noch Vff. wieder erhalten. Stets entstand *O-Acetyldiphenylglykolsäure* (I). Auch den von SCHMIDT u. STÜTZEL (LIEBIGS Ann. 370. 19; C. 1910. I. 277) erhaltenen *Benzoesäurefluorenylester* von F. 161° konnten Vff. nicht wieder darstellen, sondern sie erhielten immer die schon von STAUDINGER u. GAULE (Ber.

Dtsch. Chem. Ges. 49. 1957; C. 1916. II. 887) beschriebene Verb. vom F. 101—102°. — Das niedrig schmelzende Acetofluoren ist mit dem von BARBIER (Ann. Chim. et Phys. [5] 7. 506 [1876]) aus Essigsäureanhydrid u. Fluorenalkohol erhaltenen Prod. identisch. Die angebliche β -Verb. ist der *Fluorenylester der O-Acetyldiphenylenglykolsäure* (II); denn sie gibt beim Verseifen Fluorenalkohol, Essigsäure u. Diphenylenglykolsäure; Spaltung mit Eg.-HBr gibt 9-Bromfluoren u. Diphenylenglykolsäure und Erhitzen mit A. auf 200° gibt nicht, wie SCHMIDT u. MEZGER angeben, die α -Verb., sondern unter Abspaltung von CO₂ *9-Athoxyfluoren* (IV), Essigester u. Fluorenalkohol (III). Dies wird bestätigt durch die Synthese von II aus Diphenylenchloressigsäure u. aus I, das sich zum *Diphenylenglykolsäureester der O-Acetyldiphenylenglykolsäure* (V) kondensieren läßt, der beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid CO₂ unter B. von II abspaltet, die nur bei Abwesenheit von Essigsäure glatt verläuft, da sonst Spaltung in 9-Acetofluoren u. CO₂ eintritt, wodurch die geringe Ausbeute an II bei SCHMIDT u. MEZGER erklärt wird. Mit Anilin bildet V *9-Anilinofluoren*. — Von den 9-Aminofluorenen haben schon KUHN u. JACOB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1432. 2232; C. 1925. II. 2207. 1926. I. 655) mitgeteilt, daß die β -Verb. von SCHMIDT u. STÜTZEL CO₂-haltig sei. Vff. fanden, daß α -Aminofluoren lebhaft CO₂ unter B. des *9-Aminofluorensalzes der Fluorenyl-9-carbaminsäure* (VI) aufnimmt. An die Existenz des γ -Aminofluorens glauben Vff. nicht, das Acetat desselben soll die von KERP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 231; C. 96. I. 598) beschriebene Verb. vom F. 161° sein. Es ist nicht gelungen, durch fraktionierte Krystallisation des Chlorhydrats, der freien Base u. der Acetylverb. zu einem Isomeren zu gelangen. Da sich KERPs Verb. leicht aus Aminofluoren u. essigsäurehaltigem Essigester bildet, halten Vff. es für zweifelhaft, ob dieses bei 161° schmelzende Acetat mit der von KERP als „Diphenylenmethylamin“ beschriebenen Verb. identisch ist; sie glauben, daß bei der F.-Angabe ein Druckfehler (lies 61° statt 161°) unterlaufen ist. Weder das Chlorhydrat noch die freie Base aus KERPs Verb. unterschied sich von den entsprechenden Verbb. des α -Aminofluorens. Ein zwischen 45° u. 50° schmelzendes Prod. schmolz nach dem Umkrystallisieren unter CO₂-Ausschluß bei 61,5—62,5°.

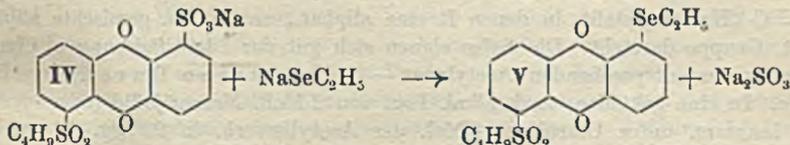


Versuche. *O-Acetyldiphenylenglykolsäure*, C₁₆H₁₂O₄ (I), krystallisiert aus Toluol mit 1/2 Mol. C₇H₈. F. (toluolfrei) 190° unter Zers. — *Diphenylenglykolsäureester der O-Acetyldiphenylenglykolsäure* (*O*-[*Diphenylenacetoxy*]-*acetyldiphenylenglykolsäure*), C₃₀H₂₀O₆ (V). Aus I durch Erhitzen mit C₇H₈ (3 Stdn.). F. 207—209°. — *O-Acetyldiphenylenglykolsäurefluorenylester*, C₂₉H₂₀O₄ (II), aus V durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, oder aus *Diphenylenchloressigsäurefluorenylester* (C₂₇H₁₇O₂Cl, F. 209,5—210°) u. Silberacetat. Krystalle aus Eg. F. 208°. — *9-Anilinofluoren*, C₁₉H₁₅N, aus V mit Anilin. F. 121—122°. — *9-Athoxyfluoren*, C₁₅H₁₁O, aus II beim Erhitzen (20 Stdn.) mit A. im Einschlußrohr. F. 54°. — *Fluorenylcarbinat des 9-Aminofluorens*, C₂₇H₂₂O₂N₂ (VI), F. unscharf bei 124—125°. — *Benzoesäurefluorenylester*, C₂₀H₁₄O₂, F. 101—102°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 631—41. Tübingen, Univ.)

BRAUNS.

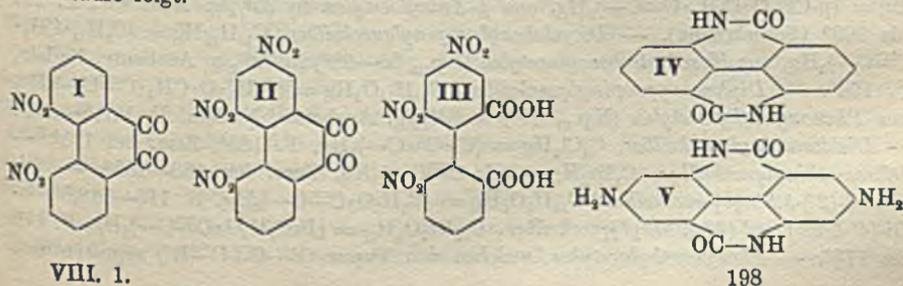
Edwin H. Shaw, jr. und E. Emmet Reid, *Einige Derivate des Äthylselenomercaptans*. Die Tschugajewsche Darst.-Methode des Äthylselenomercaptans (I) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 49; C. 1909. I. 517) wurde verbessert, so daß im Durchschnitt eine Ausbeute von 40% erhalten wurde, es wurden dann verschiedene Derivv. hergestellt. Die Verss. wurden in einer im Original genau beschriebenen Apparat ausgeführt. — Durch Kondensation mit Ketonen (Aceton, Methyläthyl-

keton u. Diäthylketon) entstanden die Verb. *2,2-Bis-[selenoäthyl]-propan*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SeC}_2\text{H}_5)_2$, Kp.₃ 81°, D.₀ 1,4577, *2,2-Bis-[selenoäthyl]-butan*, $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}(\text{SeC}_2\text{H}_5)_2$, Kp._{3,5} 91,5°, D.₀ 1,4294, *3,3-Bis-[selenoäthyl]-pentan*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{SeC}_2\text{H}_5)_2$, Kp._{3,5} 104,5°, D.₀ 1,3825. — Oxydation der Selenomercaptole ergab: *Verb. C₂H₅SeO₂H·HNO₃* (II), dünne Platten, F. 80° (korr.), zers. sich bei 100°, ll. in W. Die konz. wss. Lsg. gibt bei Behandlung mit HCl das *Hydrochlorid C₂H₅SeO₂H·HCl*, welches bei 100—107° schmilzt u. sich zersetzt. *Äthylseleniumtribromid*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SeBr}_3$, aus II durch Behandlung mit HBr in 89%ig. Ausbeute, stellt einen neuen Typus dar, von dem keine analoge Schwefelverb. bekannt ist, zers. sich bei 73°. — Durch Einw. von β,β' -Dichloräthylsulfid, -sulfoxyd u. -sulfon auf *Natriumäthylselenomercaptan* (III) entstanden: *Bis-[β -äthylselenomercaptoäthyl]-sulfid*, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SeCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$, F. 15°, Kp.₄ 171°, D.₂₅ 1,4724. *Bis-[β -äthylselenomercaptoäthyl]-sulfoxyd*, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SeCH}_2\text{CH}_2)_2\text{SO}$, leicht zersetzlich, l. in A. *Bis-[β -äthylselenomercaptoäthyl]-sulfon*, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SeCH}_2\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$, F. 72,5°. Aus β,β' -Dichloräthylsulfid u. III entstand als Nebenprod. ein Körper, der bei 91,5° schmolz u. dessen Analyse u. Mol.-Gew. auf eine Verb. $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{SeC}_2\text{H}_5)_2$ passen. — Mit *Anthrachinon-1-butylsulfon-5-natriumsulfonat* (IV), bildete III *Anthra-*



chinon-1-butylsulfon-5-äthylselenid (V) in 30%ig. Ausbeute, rote Nadeln (aus W.), schmolz noch nicht bei 300°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 520—28. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) WINKELMANN.

George Hallatt Christie und James Kenner, *Molekularkonfigurationen mehrkerniger aromatischer Verbindungen. V. Die Identität der Nitrierungsprodukte von 2,7- und 4,5-Dinitrophenanthrachinon*. (IV. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 1948; C. 1923. III. 1569) CHRISTIE u. KENNER (Journ. Chem. Soc. London 123. 779; C. 1923. III. 136) haben durch Nitrieren von 2,7-Dinitrophenanthrachinon 2,4,7-Trinitrophenanthrachinon erhalten. Das 4,5-Dinitroderiv. I von SCHMIDT u. KÄMPF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3745 [1903]) sollte bei der Nitrierung das 2,4,5-Deriv. II liefern, doch liefert die Oxydation dieses Nitrierungsprod. die Diphensäure III, aus welcher durch weitere Nitrierung 4,6,4',6'-Tetranitrodiphensäure entsteht. Die Auflösung der Säure III in die opt.-akt. Komponenten zeigt ihre Identität mit der 4,6,4'-Trinitrosäure. Die Identität der beiden Nitrierungsprodd. folgt ferner auch aus der Identität der mit o-Phenylendiamin aus den Chinonen hergestellten Chinoxaline. $\gamma,6,6'$ -Dinitrodiphensäure gibt bei der Red. IV, analog auch die 4,6,4',6'-Tetranitrodiphensäure V. Die Trinitrodiphensäure gibt jedoch analog reduziert eine Aminosäure, welche sowohl in Alkali wie in Säuren l. ist, was auf ein 4,6,4'-Deriv., vom 2,4,7-Trinitrophenanthrachinon abgeleitet, hindeutet. 3,3'-Dinitrobenzil liefert bei der Nitrierung leicht 3,5,3',5'-Tetranitrobenzil, dessen Konst. aus der Oxydation zu 3,5-Dinitrobenzoesäure folgt.



Versuche. 4,5-Dinitrophenanthrachinon liefert bei der Nitrierung 2,4,7-Trinitrophenanthrachinon, $C_{14}H_5O_8N_3$, aus Bzl. mit $1 \cdot C_6H_6$, F. 209°. Mit o-Phenylen-diamin hieraus das *Chinoxalin*, $C_{20}H_9O_6N_5$, aus Bzl. F. 307°. Aus 2,4,7-Trinitrophenanthrachinon mit $K_2Cr_2O_7$, 4,6,4'-Trinitrodiphensäure, $C_{14}H_7O_{10}N_3$, F. 292°. *Chinin-d-4,6,4'-trinitrodiphenat*, $C_{51}H_{55}O_{14}N_7$, F. 222,5° (Zers.) in 10-n. Eg. $[\alpha]_D^{19} = -156,1^\circ$. *Chinin-l-4,6,4'-trinitrodiphenat*, F. 176° (Zers.) in Chlf. $[\alpha]_D^{19} = -77,5^\circ$. *Chinidin-l-Salz*, F. 228°, $[\alpha]_D = -189,2^\circ$ (Chlf.) u. *Chinidin-d-Salz*, F. 178°, $[\alpha]_D = +109,9^\circ$ (Chlf.). *d-4,6,4'-Trinitrodiphensäure*, F. 281—282° (Zers.) in Ä. $[\alpha]_D = +23,47^\circ$, *Na-Salz*, $[\alpha]_D = -149,0^\circ$. *l-4,6,4'-Trinitrodiphensäure*, F. 280—282°, in Ä. $[\alpha]_D = -15,14^\circ$. *Na-Salz*, $[\alpha]_D = +136,6^\circ$. 4,6,4',6'-Tetranitrodiphensäure gibt mit $SnCl_2 \cdot u. HCl$ reduziert *Verb.* $C_{14}H_{10}O_2N_4$ (V), *Sulfat*, kein F. bis 300°. 4,6,4'-Trinitrodiphensäure gibt analog reduziert *Verb.* $C_{14}H_{11}O_3N_3$, Dinitrobenzil liefert mit HNO_3 u. H_2SO_4 nitriert 3,5,3',5'-Tetranitrobenzil, $C_{14}H_6O_{10}N_4$, aus Bzl. F. 168°, *Chinoxalinderiv.*, $C_{20}H_{10}O_8N_6$, F. 274°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 470—76. Sheffield, Univ.) TAV.

John R. Johnson und W. L. Mc Ewen, *Die Identifizierung von monosubstituierten Acetylenen*. *Derivate des Diäthynylquecksilbers*. Es wurden Hg-Salze vom Typus $(R-C\equiv C)_2Hg$ hergestellt, in denen R eine aliph., arom. u. gemischte aliph.-aromat. Gruppe darstellt. Die Salze eignen sich gut zur Identifizierung u. Charakterisierung der entsprechenden Acetylene. — *Allgemeine Darst. der Hg-Salze*. In eine gekühlte, verd. alkal. Lsg. von 2 Moll. Mercurijodid (oder -cyanid) wurde langsam, unter Umrühren 1 Mol. der Acetylenverb. in 95%ig. A. gegeben. Das ausfallende Hg-Salz wurde aus A. oder Bzl. gereinigt. — *Methylacetylen* gab auf diese Weise *Dipropinylquecksilber*, $C_6H_8Hg = (CH_3-C\equiv C)_2Hg$, F. 203—204°. — Analog entstand *Dibutynylquecksilber*, $C_8H_{10}Hg = (C_2H_5-C\equiv C)_2Hg$, Nadeln, F. 162 bis 163°. — *Di-[3,3-dimethylbutinyl]-quecksilber*, $C_{12}H_{18}Hg = (tert.-C_4H_9-C\equiv C)_2Hg$, aus *tert. Butylacetylen*, F. 91—92°. — *Di-n-heptinylquecksilber*, $C_{14}H_{22}Hg = (n-C_5H_{11}-C\equiv C)_2Hg$, aus *n-Amylacetylen*, Nadeln, F. 61°. — *Di-n-decylquecksilber*, $C_{20}H_{34}Hg = (n-C_8H_{17}-C\equiv C)_2Hg$, aus *n-Octylacetylen* (I), Nadeln, F. 83—84°. Für I wird eine neue Darst.-Methode angegeben: aus n-Heptylmagnesiumbromid u. 2,3-Dibrompropen-1 in Ä. entstand in 60%ig. Ausbeute 2-Bromdecen-1, farbloses Öl, Kp.₂₂ 115—116°, D.₀ 1,1044, D.₂₀ 1,0844, n_D²⁰ = 1,46 290, welches mit Natriumamid I bildete (Ausbeute 68%, Kp.₂₂ 80—82°). — *Diphenyläthynylquecksilber*, $C_{18}H_{10}Hg = (C_6H_5-C\equiv C)_2Hg$, aus *Phenylacetylen* in 90%ig. Ausbeute, Blättchen, F. 124,5 bis 125°. — *Diphenylpropinylquecksilber*, $C_{18}H_{14}Hg = (C_6H_5-CH_2-C\equiv C)_2Hg$, aus *Benzylacetylen*, F. 106,5—107,5. — *Diphenylbutinylquecksilber*, $C_{20}H_{18}Hg = (C_6H_5-CH_2-CH_2-C\equiv C)_2Hg$, aus *Phenethylacetylen* (II), bildet farblose Krystalle, F. 83,5 bis 84,5°. II wurde außer nach der bekanntesten Methode (ANDRÉ, Ann. Chim. et Phys. [8] 29. 550; C. 1913. II. 1142) analog I aus 4-Phenyl-2-brombuten-1 dargestellt. Letzteres wurde nach dem Grignardschen Verf. in 44%ig. Ausbeute gewonnen, farbloses Öl, Kp.₂₁ 117—118°, D.₂₀ 1,2901, n_D²⁰ = 1,5450. — *Di-p-tolyläthynylquecksilber*, $C_{18}H_{14}Hg = (p-CH_3 \cdot C_6H_4-C\equiv C)_2Hg$, aus *p-Tolylacetylen* in 75%ig. Ausbeute, Nadeln, F. 199 bis 202° (unter vorangehender Schwärzung). — *Di-p-anisyläthynylquecksilber*, $C_{18}H_{14}Hg = (p-CH_3O \cdot C_6H_4-C\equiv C)_2Hg$, aus *p-Anisylacetylen* in 95%ig. Ausbeute, F. 207 bis 209° (Schwärzung). — *Dicyclohexylpropinylquecksilber*, $C_{18}H_{26}Hg = (C_6H_{11}-CH_2-C\equiv C)_2Hg$, aus *Hexahydrobenzylacetylen* (Kp.₁₅ 55—58°) in 78%ig. Ausbeute, Nadeln, F. 104°. — *Diphenoxypropinylquecksilber*, $C_{18}H_{14}O_2Hg = (C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2-C\equiv C)_2Hg$, aus *Phenoxymethylacetylen* (Kp.₂₀ 87°) in 84%ig. Ausbeute, Nadeln, F. 120,5—121°. — *Dichloräthynylquecksilber*, $C_4Cl_2Hg = (Cl-C\equiv C)_2Hg$, F. 185°, Zers. bei 195°. — *Dibromäthynylquecksilber*, $C_4Br_2Hg = (Br-C\equiv C)_2Hg$, Zers. bei 153—155°. — *Di-[Furyl-(2')-äthynyl]-quecksilber*, $C_{12}H_6O_2Hg = (C_4H_5O-C\equiv C)_2Hg$, F. 118—118,5°. — *Di-[5'-bromfuryl-(2')-äthynyl]-quecksilber*, $C_{12}Br_2O_2Hg = (BrC_4H_4O-C\equiv C)_2Hg$, F. 175 bis 177°. — *Phenylmethylacetylen*, welches den Typus $(R-C\equiv C-R')$ repräsentiert,

bildete kein Hg-Salz. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 469—76. Urbana [Illinois], Univ.) WINKELMANN.

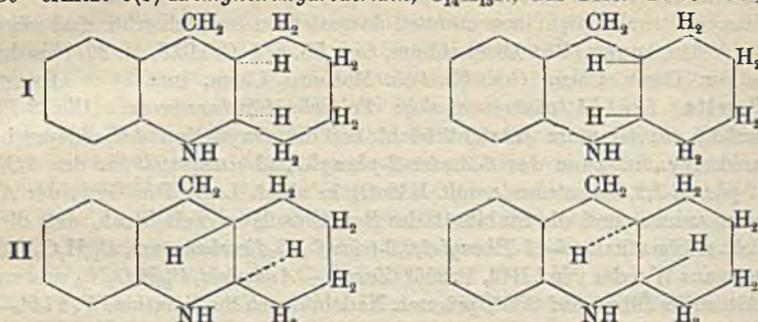
Arnold Reißert und Friedrich Lemmer, *Berichtigung*. (Vgl. S. 2348.) Ein Teil der aus dem o-Nitrophenylanilinoacetonitril dargestellten Indazolverb. sind schon von HELLER u. SPIELMEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 834; C. 1925. II. 301) beschrieben worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 865. Marburg, Chem. Inst.) BRAUNS.

A. Beretta, *Der Phthalsäure analoge Triazol-o-dicarbonensäuren*. Die 2-Phenyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonensäure entsteht leicht bei der Oxydation der entsprechenden Benztriazolderiv., u. zwar des 5-Amino-2-phenyl-1,2,3-benztriazols u. des 6-Methyl-5-amino-2-phenyl-1,2,3-benztriazols, mit KMnO_4 in alkal. Lsg. Die Ggw. der Amino-gruppe setzt anscheinend die Stabilität des Benztriazols so weit herab, daß die Oxydation leicht erfolgen kann. — 2-Phenyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonensäure, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$, farblose Prismen aus W. oder verd. HCl, F. 255° (Zers.). — Anhydrid, $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$, aus vorigem durch Erhitzen im Ölbad auf 255°, prismat. Nadeln durch Sublimation, F. 174°. — Triazolfluorescein, $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3$, aus vorigem u. Resorcin durch Erhitzen im Ölbad auf 180 bis 190°, Zusatz von ZnCl_2 u. weiteres 2-stdg. Erhitzen auf 210°, Reinigung durch Umfällen aus alkal. Lsg. mit HCl, rotes amorphes Pulver; die alkal. Lsg. fluoresciert grünlich-gelb. — Triazoleosin, $\text{C}_{22}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3\text{Br}_4$, aus vorigem in alkoh. Suspension u. alkoh. Br-Lsg., Reinigung aus alkoh. Lsg. durch Verdampfen des Lösungsm., intensiv rotes Pulver; die Lsgg. sind intensiv rot u. fluoescieren gelbgrün. — Das Anhydrid bildet mit m-Diäthylaminophenol das entsprechende Rhodamin. — 1-Phenyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonensäure, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$, aus 5-Amino-1-phenylaziminobenzol (dieses aus 5-Nitro-1-phenylaziminobenzol durch Red. mit Zinkstaub, farblose oder schwach gelblich gefärbte Nadeln aus A., F. 158—159°) durch Oxydation in alkal. Lsg. mit Kaliumpermanganat, farblose Prismen aus W., F. 149—150°. (Gazz. chim. ital. 55. 788 bis 792. 1925. Pavia, Univ.) ZANDER.

William Henry Perkin, jr. und William Greenwell Sedgwick, *Tetrahydroacridin, Octahydroacridin und ihre Derivate*. II. Auflösung der Octahydroacridine A und B. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 2437; C. 1925. I. 652.) Die Red. des Tetrahydroacridins mit Sn u. HCl liefert zwei Octahydroacridine A u. B, u. zwar die Paare I u. II, welche sich in die d- u. l-Komponenten zerlegen lassen. Die Auflösung läßt sich über die Salze mit d- u. l-Camphersulfosäure erreichen, u. es entstehen so l-Octahydroacridin A, F. 85°, $[\alpha]_D = -32^\circ$, d-Octahydroacridin A, F. 84,5°, $[\alpha]_D = +34^\circ$, l-Octahydroacridin B, F. 73°, $[\alpha]_D = -24^\circ$, d-Octahydroacridin B, F. 73°, $[\alpha]_D = +22^\circ$. Durch Erhitzen werden die akt. Verb. inaktiviert, vollständig durch Dest. unter vermindertem Druck. Mit Essigsäureanhydrid liefert l-Octahydroacridin A das Acetylderiv. des d,l-Octahydroacridins (l. c.). Da die Red. des Tetrahydroacridins mit Na-Amalgam ausschließlich Verb. A liefert, geben Vff. ihr die Formel I, dem Hydroacridin B die Formel II. 1-Methyl-cyclo-hexan-3-on kondensiert sich mit o-Aminobenzaldehyd oder Isatin zu 6(8)-Methyltetrahydroacridin, F. 71° oder 6(8)-Methyltetrahydroacridincarbonensäure, F. 296°. Ersteres läßt sich mit Sn u. HCl zu 6(8)-Methyloctahydroacridin A vom F. 92° u. B vom F. 80° reduzieren. Die Red. mit Na-Amalgam gibt ausschließlich A, welches sich mit Camphersulfosäure in die akt. Komponenten $[\alpha]_D = +20^\circ$ u. $[\alpha]_D = -28^\circ$ auflösen läßt.

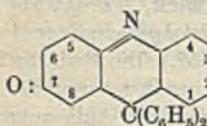
Versuche. d,l-Octahydroacridin A liefert mit d-Camphersulfosäure l-Octahydroacridin A-d-camphersulfonat, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, aus A. F. 182°. Durch Zers. mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH l-Octahydroacridin A, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$, aus A. F. 85°, $[\alpha]_D = -32^\circ$. Analog mit l-Camphersulfosäure d-Octahydroacridin A, F. 84,5°, $[\alpha]_D = +34^\circ$. d,l-Octahydroacridin B liefert mit d-Camphersulfosäure l-Octahydroacridin B-d-camphersulfonat, aus A. F. 172°, mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, hieraus l-Octahydroacridin B, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$, aus PAe. F. 73°, $[\alpha]_D = -24^\circ$. Analog mit l-Camphersulfosäure d-Octahydroacridin B, F. 73°, $[\alpha]_D = +22^\circ$. Die Salze des Hydroacridins B sind in wasserfreiem A. wesentlich

leichter l. als diejenigen von A, welche Eigenschaft zur Trennung benutzt werden kann. o-Aminobenzaldehyd u. 1-Methyl-cyclo-hexan-3-on geben 1 Stde. auf 100° u. 1½ Stdn. auf 130° erhitzt 6(8)-Methyltetrahydroacridin, $C_{14}H_{15}N$, aus PAe. F. 70—71°, Pikrat,



aus A. F. 182° (Verfärbung). Isatin, KOH u. 1-Methylcyclohexanon geben 12 Stdn. in A. rückfließend erhitzt 6(8)-Methyltetrahydroacridincarbon säure, $C_{15}H_{15}O_2N$, aus A., F. 296° (Zers.). Über den F. erhitzt entsteht Methyltetrahydroacridin vom F. 70—72° (s. o.). Dieses gibt mit Sn u. HCl reduziert 6(8)-Methyloctahydroacridin A, $C_{14}H_{19}N$, aus Ä. oder PAe. F. 92° u. 6(8)-Methyloctahydroacridin B, F. 80°. A läßt sich mit Camphersulfosäure auflösen: d-6(8)-Methyloctahydroacridin A, $C_{14}H_{19}N$, F. 92°, $[\alpha]_D = +20^\circ$ u. l-6(8)-Methyloctahydroacridin A, F. 92°, $[\alpha]_D = -28^\circ$. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 438—45. Oxford, Dyson Perrins Lab. u. London, Univ.) TAUBE.

F. Kehrman und Friedrich Brunner, Über Carbazone. VI. Mitt. über farbige Derivate des Tetraphenylmethans. (V. vgl. KEHRMANN u. TSCHUI, Helv. chim. Acta 8. 27; C. 1925. I. 1610.) Die Unters. von KEHRMANN u. TSCHUI (4. Mitt.) wurde fortgesetzt. Die Carbazonderiv. werden jetzt nach nebenst. Schema beziffert. Zur in der 4. Mitt. angegebenen verschiedenen Lösungsfarbe einiger Aminocarbazonen in organ. Lösungsmitt. vgl. übernächstes Ref.



Versuche. 2-Aminodiphenylcarbazon, $C_{25}H_{18}ON_2$. Zur Lsg. von 2-Aminodiphenylcarbazimhydrochlorid in 60%ig. A. gibt man doppelt so viel Soda, als bis zur Rotfärbung nötig, u. erhitzt bis zur Reinblaufärbung. Krystalle in Ä. lösen, W. zugeben, ausäthern, Ä.-Lsg. mit sehr verd. HCl schütteln, bis diese farblos bleibt. Metallgrünlänzende, fast schwarze Prismen oder Nadeln, Zers. von ca. 240° ab, unl. in W. Lösungsfarben vgl. 4. Mitteilung. Lsg. in konz. H_2SO_4 u. HCl grünstichig blau, mit W. violett, darauf mit Ä. rot extrahierbar (einsäuriges Salz ist hydrolysiert). — Acetylderiv. Mit k. Acetanhydrid. Bräunlichrote Nadeln aus Bzl., F. 245—246°, zwl. in A. (orange gelb), Ä. (goldgelb). H_2SO_4 -Lsg. schmutzig bordeauxrot. — 4-Aminodiphenylcarbazon. Darst. analog. Undeutliche, grünlich glänzende Krystalle. — Acetylderiv., $C_{27}H_{20}O_2N_2$, dunkelorange rote, grün glänzende Prismen aus Bzl. + PAe., mit Krystallbenzol, F. 230°, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., wl. in PAe. (gelb). — 2,4-Diaminodiphenylcarbazon. Vgl. 4. Mitt. Die Formel ist übrigens nicht sicher, es kann auch das 2,5-Isomere vorliegen. — 2,4,5-Triaminodiphenylcarbazon, $C_{29}H_{20}ON_4$. Darst. analog dem vorigen (4. Mitt.). Kupferglänzende Blättchen aus A., die zwischen 190 u. 230° zusammensintern. Lsgg. in h. W. blau, Ä. rotviolett, A. blau, H_2SO_4 schmutzig braunviolett, mit wenig W. bordeauxrot, mit viel orange gelb, darauf mit NH_4OH tiefblau. — Triacetylderiv., $C_{31}H_{26}O_4N_4$. Mit k. Acetanhydrid + $ZnCl_2$. Rotbraune, metall glänzende Blätter aus Toluol, dann A., F. 310°, unl. in W., l. in A. (gelblichrot), Ä. (orangerot). H_2SO_4 -Lsg. trüb fuchsrot. — Pentaaminodiphenylcarbazon, $C_{25}H_{22}ON_6 + H_2O$ (mit je 1 NH_2 in den beiden C_6H_5). Darst. analog. Rotmetall glänzende Körnchen aus A.,

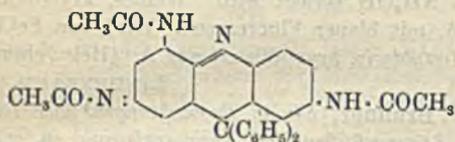
l. in W. (blau), unl. in Ä., Bzl. H_2SO_4 -Lsg. bordeauxrot, mit W. rot, dann orange-gelb, nach Neutralisieren blau. (Helv. chim. Acta 9. 216—20.) LINDENBAUM.

F. Kehrmann und Friedrich Brunner, *Versuche zur Synthese von Carbazinderivaten des Naphthalins*. VII. Mitt. über farbige Derivate des Tetraphenylmethans. (VI. vgl. vorst. Ref.) Die von KEHRMANN, RAMM u. SCHMAJEWSKI (3. Mitt.) aufgefundenene Synthese von nitrierten Diphenylcarbazinen wurde auf die Naphthalinreihe zu übertragen versucht. Kocht man den Toluolsulfonsäureester des Dinitro- α -naphthols (Martiusgelbs) mit o-Aminotriphenylmethan in gleichen Teilen A. u. Bzl., so erhält man o-[Dinitronaphthylamino]-triphenylmethan, $C_{29}H_{21}O_4N_3$, citronengelbe Krystalle aus A.-Bzl., F. 220° (Zers.). Die alkoh. Lsg. wird mit konz. KOH blaurot, doch konnte die K-Verb. nicht in fester Form erhalten werden. Vers., durch Ringschluß zum Carbazinderiv. zu gelangen, sind bisher gescheitert. — o-[Diaminonaphthylamino]-triphenylmethan, $C_{29}H_{25}N_3$. Mit $SnCl_2 + Sn$ u. HCl in sd. A. Nach Entzinnen erhält man Nadeln des Hydrochlorids, das mit NH_4OH zerlegt wird. Weißes, krystallin. Pulver, F. 125—130°, unl. in W., ll. in A. mit blauer Fluorescenz. Wird von $FcCl_3$ zu einem gelbroten Prod. oxydiert. Das Acetylderiv. krystallisiert aus A. (Helv. chim. Acta 9. 221—22.) LINDENBAUM.

F. Kehrmann, H. Goldstein und F. Brunner, *Einige Beobachtungen über Beziehungen des Fluorescenzlichtes und der Lösungsfarben der Aminocarbazine in verschiedenen farblosen Lösungsmitteln zu anderen optischen Eigenschaften dieser Lösungsmittel*. VIII. Mitt. über farbige Derivate des Tetraphenylmethans. (VII. vgl. vorst. Ref.) Die von KEHRMANN u. TSCHUI (4. u. 6. Mitt.) gemachte Feststellung, daß die Lösungsfarben des 2-Amino- u. 2,4-Diaminodiphenylcarbazons in farblosen organ. Lösungsmm. von der Natur der letzteren abhängig sind, entspricht früheren von KEHRMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3581 [1904]) sowie KEHRMANN u. HERZBAUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 882; C. 1917. II. 388) gemachten Beobachtungen u. erinnert an die verschiedenen Färbungen von Jodlsgg. Die spektroskop. Unters. der beiden genannten Farbstoffe in CH_3OH , A., Ä., Bzl., Chlf., Aceton, CS_2 u. Pyridin (Absorptionskurven im Original) hat folgendes ergeben: 1. Es findet nur eine Verschiebung des Maximums der Absorption, keine Änderung ihres Gesamtcharakters statt. 2. Die Verschiebung ist beim Monoaminoderiv. bedeutend größer als beim Diaminoderiv. 3. A. verschiebt am stärksten nach der langwelligen, Bzl. am stärksten nach der kurzwelligen Seite des Spektrums, die übrigen Lösungsmm. nehmen eine Mittelstellung ein. 4. Im allgemeinen verschieben die Lösungsmm. mit kleiner Mol.-Refr. nach längeren, die mit großer Mol.-Refr. nach kürzeren Wellen, u. zwar in der schon l. c. festgestellten Reihenfolge. 5. Beziehungen zwischen der Lage der Maxima u. der Mol.-Dispersion der Lösungsmm. sind nicht zu erkennen. 6. Die Lösungsmm. mit hoher DE. wirken farbvertiefend, die mit kleiner DE. farberhöhend. 7. Pyridin fällt ganz aus der Reihe heraus, vielleicht wegen seiner bas. Eigenschaften. (Helv. chim. Acta 9. 222—26.) LINDENBAUM.

F. Kehrmann, Peter Tschudi und Jean Tschui, *Über einige neue Derivate des Diphenylcarbazins*. IX. Mitt. über farbige Derivate des Tetraphenylmethans. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Einige früher beschriebene Polynitroderiv. des Diphenylcarbazins wurden zu Nitroaminoderiv. reduziert. Die alkoh. Lsg. oder Suspension wird erst mit NH_3 , dann mit H_2S gesätt., schließlich mit W., manchmal unter Zusatz von NaOH, vorsichtig gefällt. (Bezifferung vgl. 6. Mitt.) — 2-Amino-7-nitrodiphenylcarbazin, $C_{22}H_{19}O_2N_3$, grünlich glänzende, fast schwarze Nadeln aus A.-Bzl., Zers. von 270° ab, unl. in W., wl. in A. (orangerot). Diese Lsg. wird von NaOH nicht verändert, von verd. Mineralsäure hell grünlichgelb gefärbt. H_2SO_4 -Lsg. weinrot, dann schnell gelbbraun (Zers.) — 4-Amino-2,7-dinitrodiphenylcarbazin, $C_{22}H_{18}O_4N_4$, rote Nadeln aus A.-Bzl., mit Krystallfl., unl. in W., ll. in A. (orange-gelb), wl. in Bzl. Gibt mit alkoh. NaOH eine grünblaue Na-Verb. von derselben Farbe wie der des 2,7-Dinitrodiphenylcarb-

azins; das NH_2 muß daher in 4 stehen. H_2SO_4 -Lsg. gelblichrot, mit W. citronengelb. Wird von NaOH u. H_2S zu einem *Nitrodiaminoderiv.*, metallgrünlänzende Krystalle, reduziert. — *2,7-Dinitro-4,5-diaminodiphenylcarbazin*, $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_5$, dunkelrotbraune Nadelchen aus A., Zers. von 250° ab, unl. in W., l. in A. (goldgelb). Diese Lsg. wird mit NaOH grünblau, mit verdünnter Mineralsäure citronengelb, d. h. wie bei der vorigen Verb.; die Konst. muß also die angegebene sein. H_2SO_4 -Lsg. goldgelb, mit W. citronengelb. Wird ebenfalls von Na_2S weiter reduziert. — Ferner wurde die Acetylierung des *2,5-Diaminodiphenylcarbazims*-(7) (2. Mitt.) untersucht. Das Hydrochlorid liefert mit Acetanhydrid bei Zimmertemp. erst grünlänzende Krystalle (wahrscheinlich ein Monoacetylderiv.), die sich schnell wieder lösen. Nach 12 Stdn. gibt die rotbraune Lsg. nach Erhitzen mit W. *2,5-Diacetaminodiphenylcarbazimhydrochlorid*, $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}$, dunkelschokoladenbraune Nadeln aus W. (+ Tropfen HCl), l. in W., A. (rotbraun). Die Lsg. schmeckt bitter. NH_4OH fällt orangefarbene Flocken



der Base, l. in Ä. (orangegeb). H_2SO_4 -Lsg. bordeauxrot, mit W. orangerot. — *Triacetylderiv. des 2,5-Diaminodiphenylcarbazims*, $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_4$ (nobestehend). Aus dem Carbazim mit Acetanhydrid + ZnCl_2 (Zimmertemp., 12 Stdn.), nach Zerlegen Na-Acetat zusetzen u. mit Bzl. ausschütteln. Bräunlichgelbe Kryställchen, unl. in W., ll. in A. (goldgelb), zl. in Bzl. (citronengelb). H_2SO_4 -Lsg. violettrot, mit W. ponceaurot. (Helv. chim. Acta 9. 227—30. Lausanne, Univ.) LINDENBAUM.

Fr. Fichter und Walter Kern, *Über chemische Reduktion von Kaffein und Theobromin zu den Desoxykörpern*. Die von TAFEL vor längerer Zeit durchgeführten elektrolyt. Redd. von Xanthenen zu Desoxyxanthenen gelten seither als typ. Beispiele der einzigartigen Wirksamkeit von Kathoden mit hoher Überspannung. FICHTER vertritt dagegen die Forderung, daß jede elektrochem. Rk. an unangreifbaren Elektroden mit rein chem. Mitteln nachgeahmt werden kann, u. umgekehrt. Beispiele dieser Art sind in den letzten Jahren verwirklicht worden. Auch die Red. von Kaffein u. Theobromin gelingt auf rein chem. Wege, während die der Harnsäure noch nicht erreicht werden konnte. — *Desoxykaffein*, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON}_4$. In schwach w. Lsg. von 15 g Kaffein in 130—180 ccm konz. HCl Zn-Staub eintragen (Temp. bis 70°), 12 Stdn. stehen lassen, Filtrat mit NaOH alkal. machen, Fl. u. Nd. mit Chlf. extrahieren, Gemisch von Kaffein u. Desoxykaffein nach TAFEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 75 [1899]) trennen. Krystalle aus Essigester mit $1\text{H}_2\text{O}$, F. 115° , wasserfrei F. 146° . Ausbeute 27—31% (bezogen auf angegriffenes Kaffein), bei Ersatz von HCl durch HBr ca. 45%. — *Desoxytheobromin*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ON}_4$. Aus 10 g Theobromin in 150—200 ccm konz. HCl mit 50—60 g Zn-Staub, bei 50 — 70° in 8 Stdn. eintragen. Weiter wie oben, Nd. mit A. extrahieren. Krystalle aus W. mit $2\text{H}_2\text{O}$, F. wasserfrei 210 — 215° . Entfärbt Br u. KMnO_4 . Der in der wss. Mutterlauge verbleibende Anteil wird als swl. Pikrat, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_7$, F. 205° (Zers.), gefällt. Ausbeute ca. 36%, bei Einleiten von HCl während der Red. bis 44%. (Helv. chim. Acta 9. 380—83. Basel, Univ.) LINDENB.

Frederic Barry Kipping und William Jackson Pope, *Die Auflösung von d,l-Alanin und die Bildung von trans-2,5-Dimethylpiperazin*. d,l-Alanin, aus Acetaldehyd, KCN u. NH_4Cl hergestellt, läßt sich als Äthylester leicht mit d-Oxymethylenampher u. d-Chlormethylenampher in die opt.-akt. Komponenten spalten, u. so leicht l-Alanin in größeren Mengen herstellen. Der Äthylester des akt. Alanins gibt beim Aufbewahren cis-3,6-Diketo-2,5-dimethylpiperazin u. dieses bei der Red. mit Na u. A. trans-2,5-Dimethylpiperazin. Hieraus folgt, daß das Lactimid sich während der Red. enolisiert u. das ursprüngliche cis-Deriv. in das resultierende trans-Deriv. umgewandelt wird.

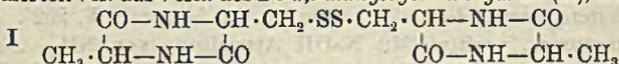
Versuche. d,l-Alaninäthylester liefert 2 Stdn. mit d-Oxymethylenampher

auf dem Wasserbad erhitzt *d*-Methylenampher-*l*-alaninäthylester, $C_{16}H_{25}O_3N$, aus P.A.E. F. 108—109°, sl. in allen organ. Lösungsm., in A. $[\alpha]_{D}^{20}$ grün = +256. Bei der Wasserdampfdest. mit konz. HCl entweicht Oxymethylenampher u. *l*-Alaninhydrochlorid bleibt zurück. Hieraus *l*-Alanin, in 1,25-n.HCl $[\alpha]_{D}^{20}$ grün = -12,2°. Der *l*-Alaninäthylester gibt beim Aufbewahren *l*-Lactimid, aus A. F. 272, in A. $[\alpha]_{D}^{20}$ = +29,1°. Das Lactimid wird von Na in A. zu *trans*-2,5-Dimethylpiperazin reduziert. als Dibenzoylderiv. vom F. 227—228° isoliert. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 494—97. Cambridge, Univ.)

TAUBE.

Max Bergmann und **Fritz Stather**, *Umlagerungen peptidähnlicher Stoffe*.

7. *Umwandlung eines cystinhaltigen Diketopiperazins*. (6. vgl. S. 350.) Um zu entscheiden, ob auch solche Diketopiperazine in einen hochmolekularen, proteinähnlichen Zustand übergeführt werden können, die keine Methylengruppe u. keinen Serinrest enthalten, studierten Vff. das Verh. des *Di-d,l-alanylecystinanhydrids* (I), welches aus dem



Di-d,l-alanyl-l-cystin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$, über den Ester durch Behandlung mit alkoh. NH_3 dargestellt wurde. Löst man dieses Anhydrid mit n. oder $1/10$ -n. NaOH, so erhält man beim Ansäuern unter Abspaltung von S u. H_2S die hochmolekulare Form des *3-Methylen-6-methyl-2,5-dioxopiperazin*, $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_x$, welches mit der früher (l. c.) auf anderem Wege dargestellten Verb. identifiziert wurde. Ein geringer S-Gehalt verhindert die Mol.-Gew.-Best. u. die katalyt. Hydrierung zu Alaninanhydrid. Cystinhaltige Proteine, freies Cystin u. auch Dialanincystin spalten den S viel weniger leicht ab. Durch die Eingliederung des Cystins in den Diketopiperazinring werden also die Affinitätsverhältnisse dahingehend verschoben, daß das Cystin- β -C-Atom den Disulfid-S nur noch recht schwach zu fesseln vermag. Die affinitative Wrkg. der Piperazinbindung erstreckt sich also über den Ring hinaus in die Seitenkette. Unter geeigneten Umständen gehen auch nicht OH- oder SH-haltige Aminosäuren in α, β -ungesättigte α -Aminoacrylsäuren bezw. in ihre tautomeren Formen α -Iminopropionsäure über, z. B. nach gemeinsam mit **F. Stern** ausgeführten Verss. *N-Chloracetylphenylalanin* in *N-Acetyl- α -aminozimtsäure*. Das Verh. des *d*-Alanylecystinanhydrids gibt auch eine Erklärung für die raschere Zerstörung der cystinhaltigen Oberhaut u. der Haare bei der Einw. von Alkali u. Schwefelalkalien auf die Keratine, wie sie bei den Gerbereiprozessen stattfindet (Collegium 1925. 109; C. 1925. II. 1874). Die als Zwischenprod. bei der hydrolyt. Zers. von Cystin auftretende *Brenztraubensäure* entsteht wahrscheinlich über α -Aminoacrylsäure u. Iminobrenztraubensäure (vgl. BERGMANN, MIEKELEY u. KANN, S. 119). — *Dialanylecystinmethylesterchlorhydrat*, B. aus dem Dipeptid mit alkoh. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ wurde nicht isoliert. — *Dialanylecystindianhydrid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$. 6-seitige Blattchen u. Nadeln aus W. Braunfärbung von 275° an, schm. nicht bis 350°. Wl. in W. u. A., fast unl. in Ä., Essigäther, Aceton u. den meisten organ. Lösungsmm.. zl. in h. Eg. Mol.-Gew.-Best. in Phenol 326 u. 336. Nach der Spaltung mit konz. HCl konnte Cystin u. *d*-Alanin isoliert werden. n-NaOH spaltet schon in $1/2$ Stde. den größten Teil des S ab. Löst man 2 g Anhydrid mit 50 cem n-NaOH u. fällt mit 250 cem absol. A. aus, so erfolgt Abscheidung eines krystallwasserreichen, krystallisierten Na-Salzes, von den Eigenschaften des Na-Salzes des *3-Methylen-6-methyl-2,5-dioxopiperazins*, das sich beim Ansäuern in das Diketopiperazin $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_x$ verwandelt, welches in die Diacetylverb. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2(\text{COCH}_3)_2$ u. in den Tetrapeptidmethylester $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}_2$ übergeführt wurde (vgl. 6. Mitt., l. c.) (Ztschr. f. physiol. Ch. 152. 189—201. Dresden, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Lederforschung.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und **Ernst Rossner**, *Studien über Polypeptide, an deren Aufbau Glutaminsäure beteiligt ist, und Derivate von solchen. d,l-Brom-i-capronyl-d-*

glutaminsäurediäthylester, $C_{15}H_{26}NO_6Br$. B. aus Glutaminsäurediäthylester u. Brom-i-capronylbromid in Chlf. Im Hochvakuum Kp. 153°. Farbloses Öl, Geruch angenehm, Geschmack bitter. Mit alkoh. NH_3 entsteht *d,l-Leucyl-d-glutaminsäureanhydridester*, $C_{13}H_{22}N_2O_4$, aus W. wetzsteinartige, büschelförmig angeordnete Krystalle, F. 214 bei 215°. Unl. in Ä. u. k. W., wl. in Bzl., l. in A., Chlf. u. Pyridin. Rk. schwach sauer. Geschmack schwach bitter. Mit Pikrinsäure nur sehr schwache, mit Dinitrobenzoesäure starke Rk. Ninhydrinprobe negativ, nach vorherigem Kochen mit $\frac{1}{10}$ -n. Alkali positiv. *d,l-Leucyl-d-glutaminsäureanhydrid*, $C_{11}H_{18}N_2O_4$, findet sich in der Mutterlauge der vorigen Verb. verunreinigt mit dem Ester u. wird durch Erhitzen mit W. rein erhalten. F. 203°. Derbe kurze Nadeln. *d,l-Brom-i-capronyl-d-glutaminsäuredimethylester*, $C_{13}H_{22}NO_6Br$, zähes, bitter schmeckendes Öl, gelb, grünlich fluoreszierend, sd. im Hochvakuum bei 133°. Mit 2 Voll. 25%ig. NH_3 entsteht *d,l-Leucyl-glutaminanhydrid*, $C_{11}H_{18}N_2O_3$, breite büschelförmige Nadeln aus W. + A. u. kleine Würzchen. Erstere verwandeln sich unter A. in letztere. F. 252°. Ninhydrink. negativ, Pikrinsäurerk. positiv. Mit NaOH Abspaltung von NH_3 . Als Nebenprod. findet sich eine in A. l., nicht näher charakterisierte Verb., l. in W., A. u. Pyridin, unl. in den übrigen Lösungsm. Fallbar mit Phosphorwolframsäure. *Benzoyl-d-glutaminsäureäthylester*, $C_{16}H_{21}NO_5$, verfilzte Nadeln aus A. + W. u. aus Lg. Wl. in W., zl. in Lg. u. PAe., sl. in den übrigen Lösungsm. F. 73—74°. $[\alpha]_D$ (0,112 g Substanz in 1,1285 g Chlf.) = +17,8°. Der Ester dest. im Vakuum bei 290° Badtemp. unzers., bei gewöhnlichem Druck dest. bei 330° eine gelbliche Fl., die sich allmählich verfestigt u. aus A. + PAe. derbe Prismen vom F. 77—78° lieferte. Die Substanz ist opt.-inakt. u. wahrscheinlich die Racemform des Benzoylglutaminsäureesters. *Benzoylglutaminsäurediamid*, $C_{12}H_{16}N_2O_2$, beim Erhitzen des Esters auf 80—90° mit alkoh. NH_3 . Drusenförmige Nadeln aus A. oder A. + Ä., F. 202—204°. *Benzoyl-d-glutaminsäuremethylester*, $C_{14}H_{17}NO_5$, aus A. + W. feine büschelförmige Nadeln. F. 76—78,5°, Löslichkeit wie beim Äthylester. Dest. im Vakuum bei 220° Badtemp. als leicht gelbliches Öl, das erstarrt u. bei 74—75° schm. *Leucylasparaginanhydrid*, $C_{10}H_{12}N_2O_3$, bildet aus Brom-i-capronylasparaginsäureester (E. FISCHER u. KÖNIGS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4585; C. 1905. I. 350) mit alkoh. NH_3 aus A. Krystalle vom F. 247°. Pikrinsäurerk. positiv. *Pyrrolidoncarbonsäureamid*, B. aus Glutaminsäureester mit alkoh. NH_3 beim Erwärmen auf 80—90°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 152. 271—81. Halle a. S., Univ.)

GUGGENHEIM.

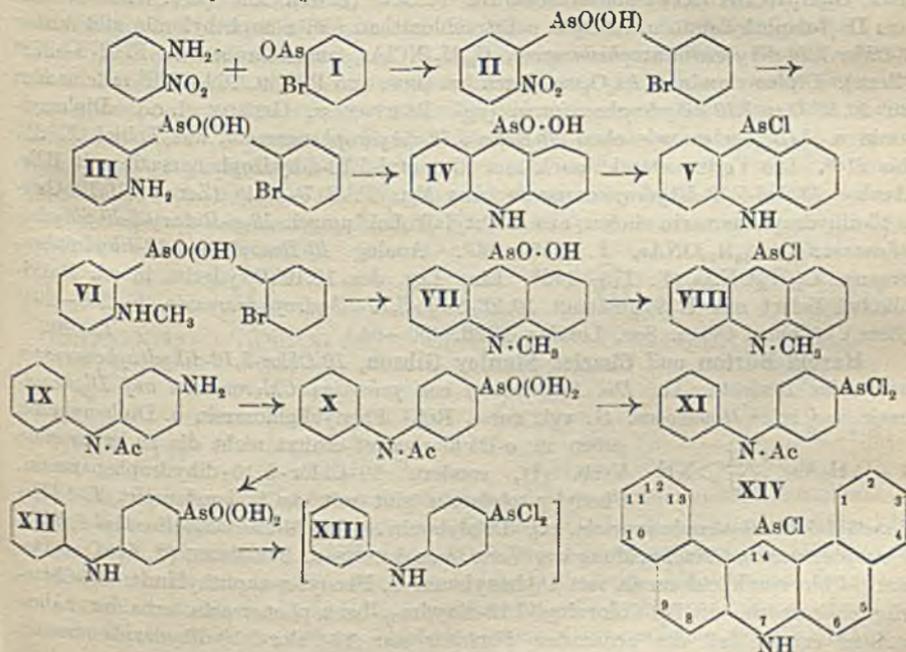
P. Karrer und E. Miyamichi, *Überführung einer β -Aminosäure in ein Meloxazinderivat*. Nach KARRER u. GRÄNACHER (Helv. chim. Acta 7. 766; C. 1924. II. 985) werden α -Acylaminosäureester von PCl_5 oder P_2O_5 zu Oxazolderivv. kondensiert. Zu einem analogen Ringschluß scheinen auch β -Acylaminosäureester befähigt zu sein. Folgende Kondensation wurde verwirklicht:



Das *Meloxazinderiv.* II. ist gegen Alkalien recht beständig, wird aber von Säuren leicht aufgespalten, verhält sich also wie die Oxazolderivv. — *N-Benzoyl- β -aminopropionsäure*, $C_{10}H_{11}O_3N$. Durch Benzoylierung von β -Aminopropionsäure unter Kühlung. Mit HCl fallen, Benzoesäure mit h. Lg. entfernen. Säulen aus W., F. 133°. — *Äthylester*, $C_{12}H_{15}O_3N$ (I.). Mit A. + HCl-Gas (Wasserbad). Öl, Kp. 184—186°. — *2-Phenyl-6-äthoxymeloxazin*, $C_{12}H_{13}O_2N$ (II.). Aus I. mit der 4-fachen Menge P_2O_5 (Wasserbad, 8—9 Stdn.), Prod. in eisgekühlte NaOH, ausäthern. Nach Waschen mit Lg. Krystalle aus verd. A., F. 74°. *Pikrat*, $C_{18}H_{16}O_9N_4$, aus äth. Lsg.; Krystalle aus CH_3OH , F. 103°. — II. wird von 7%ig. HCl (Wasserbad) zu *N-Benzoyl- β -amino-*

propionsäure u. β -Aminopropionsäure aufgespalten. (Helv. chim. Acta 9. 336—39. Zürich, Univ.) LINDENBAUM.

Harold Burton und Charles Stanley Gibson, 10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin und seine Derivate. I. Synthese, Herstellung und einige Eigenschaften des 10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazins. (Vgl. WIELAND u. RHEINHEIMER, LIEBIGS Ann. 423. 1; C. 1921. III. 725 u. BURTON u. GIBSON, Journ. Chem. Soc. London 125. 2275; C. 1925. I. 485.) *o*-Nitranilin liefert diazotiert u. mit *o*-Bromphenylarsenoxyd (I) gekuppelt 2-Brom-6'-nitrodiphenylarsinsäure (II) u. diese durch Red. mit $\text{Fe}(\text{OH})_2$ das entsprechende Aminoderiv. III. III gibt in Amylalkohol mit K_2CO_3 u. Cu-Pulver erhitzt die Phenarsazinsäure IV u. diese in alkoh. HCl mit SO_2 reduziert 10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin, (V). WIELAND u. RHEINHEIMER (l. c.) haben dieselbe Verb. aus Diphenylamin u. AsCl_3 sowie ein N-Methylderiv. derselben aus N-Methyldiphenylamin erhalten. Vff. haben letzteres nicht darstellen können, beim Arbeiten nach den Vorschriften von WIELAND u. RHEINHEIMER entstand stets nur V. Die für Unters. der trypanociden Wrkg. benötigte Methylverb. kann auch nach VI, VII u. VIII nicht hergestellt werden. Wenn das Prod. aus 2-Brom-6'-methylaminodiphenylarsinsäure (VI) durch Erhitzen in Amylalkohol mit K_2CO_3 u. Cu (VII?) mit SO_2 reduziert wird, so entstehen V, *o*-Bromphenylarsenchlorid u. Methylanilin. Diphenylamin u. AsCl_3 geben bei Zimmertemp. eine Verb. der Zus. $\text{HCl}, \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{AsCl}_3$. Durch Erhitzen in hochsd. Lösungsm. entweicht HCl, u. es entsteht V. Versucht man die Reaktionsfolge IX—XIII zu realisieren, so entsteht bei der Red. von XII nicht XIII, sondern As wird eliminiert, u. es bildet sich Diphenylamin, obwohl sonst As in arom. Substitution vorwiegend in die *p*-Stellung dirigiert wird. β -Naphthylamin u. AsCl_3 geben in *o*-Dichlorbenzol erhitzt 14-Chlor-14,7-dihydrodibenzophenarsazin (XIV), α -Naphthylamin reagiert nicht in diesem Sinne. Diphenylamin u. As_2O_3 geben bei Ggw. von P_2O_5 über 130° erhitzt leicht 10,10'-Oxy-5,10-dihydrophenarsazin. V bildet außerordentlich leicht Mol.-Verb., so mit Eg., *s*-Tetrachloräthan, Chlorbenzol, *o*-Dichlorbenzol, Aceton, CCl_4 u. AsCl_3 . Die Brom- u. Jodverb. von V entstehen bei der Einw.



der konz. Halogenwasserstoffsäuren auf die in Eg. gel. Oxyverb. Letztere liefert in Alkoholen leicht Alkyloxyderiv., so *n*-Butoxy- u. Benzyl-oxy-5,10-dihydrophenarsazin.

Versuche. *o*-Aminophenylarsinsäure gibt in HBr-Lsg. diazotiert u. die Diazolsg. mit CuBr umgesetzt *o*-Bromphenylarsinsäure, aus verd. A. F. 201° (Zers.). Die Säure liefert in alkoh. HCl (Spuren J) gel. mit SO₂ das entsprechende Chlorarsin u. dieses mit NH₃ (d = 0,88) *o*-Bromphenylarsinoxyd, C₆H₄OBrAs (I), F. 234—238°, unl. in den meisten indifferenten Lösungsm. Diazotiertes *o*-Nitranilin gibt mit I 2-Brom-6'-nitrodiphenylarsinsäure, C₁₂H₉O₄NBrAs (II), aus verd. A., F. 254—255° (Zers.). Die Red. von II mit Fe(OH)₂ führt zu 2-Brom-6'-aminodiphenylarsinsäure, C₁₂H₁₁O₂NBrAs (III), aus verd. A., F. 213—214° (Zers.). Die Methylierung von III mit Dimethylsulfat u. Alkali gibt 2-Brom-6'-methylaminodiphenylarsinsäure, C₁₃H₁₃O₂NBrAs (VI) aus A., F. 193—194° (Zers.). Bei stärkerer Einw. des Dimethylsulfates 2-Brom-6'-dimethylaminodiphenylarsinsäure, C₁₄H₁₅O₂NBrAs, aus verd. A., F. 220—221° (Zers.). III gibt in Amylalkohol mit K₂CO₃ u. Cu-Pulver 12 Stdn. rückfließend erhitzt, der Amylalkohol mit Wasserdampf entfernt, die wss. Lsg. mit HCl angesäuert, der Nd. in alkoh. HCl (Spuren J) gel. u. SO₂ eingeleitet, 10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin (V), aus CCl₄, F. 191—192°. Leichter entsteht die Verb. aus Diphenylamin u. AsCl₃ in *o*-Dichlorbenzol bei 5-std. Erhitzen. III liefert in alkoh. HCl mit SO₂ behandelt *o*-Bromphenylarsenchlorid, F. 65—66°. Die Methyl- u. Dimethylarsinsäuren (s. o.) liefern analog behandelt Methyl- u. Dimethylanilin u. *o*-Bromphenylarsenchlorid. AsCl₃ u. Diphenylamin geben in trockenem Bzl. gel. nach 24 Stdn. eine Additionsverb., C₁₂H₁₂NCl₄As = HCl, NH(C₆H₅)₂AsCl₃. *N*-Acetyl-*p*-aminodiphenylamin liefert diazotiert u. mit Na-Arsenit umgesetzt *p*-Phenylacetylaminophenylarsinsäure, C₁₄H₁₄O₄NAs (X) aus W. mit 1 H₂O, F. 126° (Zers.). Durch Verseifung mit HCl *p*-Phenylaminophenylarsinsäure, C₁₂H₁₂O₃NAs (XII), aus verd. H₂SO₄, F. 265° (Zers.). X gibt in alkoh. HCl gel. mit SO₂ behandelt *p*-Phenylacetylaminophenylarsenchlorid, C₁₄H₁₂ONCl₂As (XI) aus Bzl. + Lg., F. 141°. β -Naphthylamin u. AsCl₃ liefern in *o*-Dichlorbenzol 18 Stdn. rückfließend erhitzt 14-Chlor-14,7-dihydrodibenzophenarsazin, C₂₀H₁₃NClAs (XIV) aus Nitrobenzol, F. 355° (Zers.). Die Verb. entsteht auch aus Di- β -naphthylamin u. AsCl₃ in *s*-Tetrachloräthan. Di- α -naphthylamin gibt analog 7-Chlor-7,14-dihydrodibenzophenarsazin, C₂₀H₁₃NClAs, aus Nitrobenzol, F. 278—279° (Zers.). Diphenylamin u. As₂O₃ reagieren bei Ggw. von P₂O₅ u. 160—170° miteinander zu 10,10'-Oxy-5,10-dihydrophenarsazin (vgl. BURTON u. GIBSON, l. c.). Diphenylamin u. AsBr₃ geben wie oben 10-Brom-5,10-dihydrophenarsazin, aus Toluol, F. 217 bis 218°. Die Verb. entsteht auch aus 10-Acetyl-5,10-dihydrophenarsazin mit HBr. Analog 10-Jod-5,10-dihydrophenarsazin, aus Eg., F. 217—221° (Zers.). 10,10'-Oxy-5,10-dihydrophenarsazin liefert aus *n*-Butylalkohol umgel. 10-*n*-Butoxy-5,10-dihydrophenarsazin, C₁₆H₁₉ONAs, F. 158—160°. Analog 10-Benzyl-oxy-5,10-dihydrophenarsazin, C₁₉H₁₆ONAs, F. 173—175°. Eine Lsg. des 10,10'-Oxyderiv. in sd. Butylalkohol liefert mit H₂S gesättigt 10,10'-Sulfo-5,10-dihydrophenarsazin, F. 256—264° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 1926. 450—64.) TAUBE.

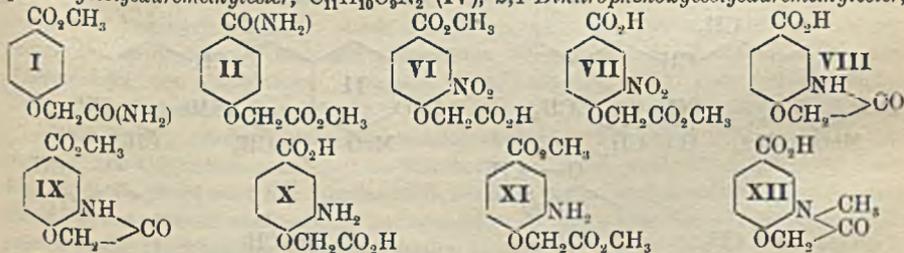
Harold Burton und Charles Stanley Gibson, 10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin und seine Derivate. II. Die Einwirkung von primären Chlorarsinen auf Diphenylamin und seine Homologen. (I. vgl. vorst. Ref.) Phenylchlorarsin u. Diphenylamin geben in *o*-Dichlorbenzol erhitzt nicht die zu erwartende Verb. (I), sondern 10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin. Phenyl-*p*-tolylamin gibt mit AsCl₃ kondensiert 10-Chlor-2-methyl-5,10-dihydrophenarsazin, *p,p'*-Ditolylamin analog 10-Chlor-2,8-dimethyl-5,10-dihydrophenarsazin. Nachprüfung der Verss. von LEWIS u. STIEGLER (S. 675), welche aus β -Chlorvinylchlorarsin mit Diphenylamin u. Phenyl- α -naphthylamin 6- β -Chlorvinylphenarsazin u. 7- β -Chlorvinyl-7,12-dihydro- γ -benzophenarsazin erhalten haben wollen, ergab, daß die genannten Forscher nur 10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin

bzw. 7-Chlor-7,12-dihydrobenzophenarsazin in den Händen hatten. Beim Arbeiten nach den Vorschriften von LEWIS u. STIEGLER verläuft die Rk. wie im Falle des Phenylchlorarsins u. das entweichende Vinylchlorid kann als α -Brom- β -chlorbromathan nachgewiesen werden.

Versuche. Phenyl-p-tolylamin u. AsCl_3 geben in Dichlorbenzol 4 Stdn. rückfließend erhitzt 10-Chlor-2-methyl-5,10-dihydrophenarsazin, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NClAs}$, aus Bzl., F. 199—200° (Zers.). Analog aus Di-p-tolylamin 10-Chlor-2,8-dimethyl-5,10-dihydrophenarsazin, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NClAs}$, aus Nitrobenzol, F. 261—262° (Zers. vor dem F.). Aus dem entsprechenden Phenarsazin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid 10-Chlor-5-acetyl-2-methyl-5,10-dihydrophenarsazin, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ONClAs}$, aus Bzl. u. PAe., F. 154 bis 155° u. 10-Chlor-5-acetyl-2,8-dimethyl-5,10-dihydrophenarsazin, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ONClAs}$, aus Bzl. u. PAe., F. 164—165°. Nach BURTON u. GIBSON (Journ. Chem. Soc. London 125. 2275; C. 1925. I. 485) aus dem entsprechenden Chlorarsin u. Chloramin T (Nap-Toluolsulfonchloramid) 2-Methylphenarsazinsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NAs}$, aus verd. Eg., Zers. über 300°, Na-Salz, Hydrochlorid, F. 209—211° (Zers.). 2,8-Dimethylphenarsazinsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NAs}$, aus verd. Eg., Zers. ohne F., Na-Salz, Hydrochlorid, F. 216° (Zers.). N-Acetyl-2,8-dimethylphenarsazinsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NAs}$, aus verd. Eg., F. 240° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 1926. 464—70. London, GUYS Hosp. Med. School.)

TAUBE.

Walter G. Christiansen, *Derivate der p-Carboxyphenoxyessigsäure*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1158; C. 1925. II. 290.) Es wurden verschiedene Deriv. der p-Carboxyphenoxyessigsäure dargestellt u. untersucht. — p-Carbomethoxyphenoxyessigsäuremethylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$, F. 92—92,7°, gibt mit konz. wss. NH_3 p-Carbomethoxyphenoxyacetamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ (I), Nadeln, F. 164°, l. in A., Chlf. u. Aceton. Die isomere Verb. II konnte nicht isoliert werden. Durch Behandlung von p-Oxybenzoesäure mit Chloracetamid in NaOH-Lsg. wurde p-Carboxyphenoxyacetamid, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$, erhalten, F. 282—282,5°, unl. in W., Ä., Chlf., Bzl., l. in verd. NaHCO_3 -Lsg. u. h. A., welches beim Methylieren ebenfalls I ergab. Als Nebenprod. entstand O-p-Oxybenzoylglykolamid, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$, Blättchen, F. 257—258°, unl. in NaHCO_3 -Lsg., l. in k., verd. NaOH-Lsg. Bei $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen von I mit konz. wss. NH_3 unter Druck bei 60—65° wurde p-Carbamidophenoxyacetamid, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$, gebildet, Nadeln, F. 261—264,5°, unl. in k. verd. NaOH, ll. beim Erwärmen unter Entw. von NH_3 . — Durch Nitrierung von p-Carbomethoxyphenoxyessigsäuremethylester mit einem Mol.-Äquivalent HNO_3 in H_2SO_4 bei etwa 0° wurde als Hauptprod. 2-Nitro-4-carbomethoxyphenoxyessigsäuremethylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}$ (III), erhalten, Nadeln, F. 125,5—127°, l. in Chlf., Bzl., Nitrobenzol, Eg., h. A., ll. in Ä., unl. in W. Als Nebenprodd. entstanden: 2,6-Dinitro-4-carbomethoxyphenoxyessigsäuremethylester, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_9\text{N}_2$ (IV), 2,4-Dinitrophenoxyessigsäuremethylester,

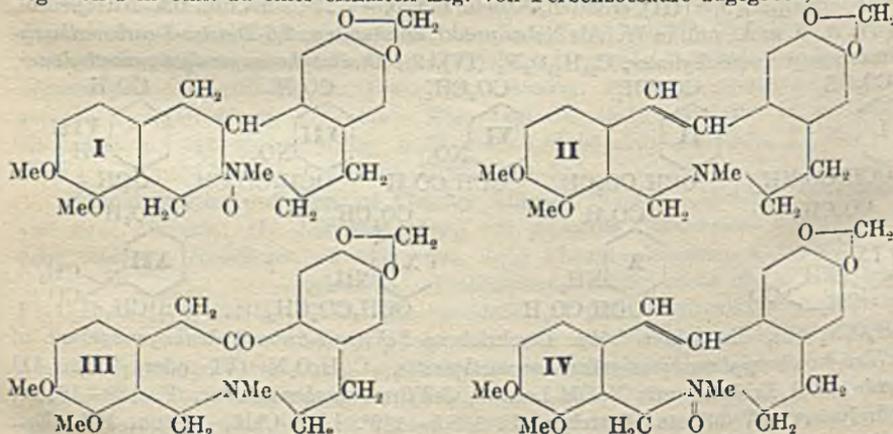


$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$ (V), die schon früher beschriebene 2-Nitro-4-carboxyphenoxyessigsäure u. 2-Nitro-4-carboxyphenoxyessigsäuremonomethylester, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_7\text{N}$ (VI oder VII). III wurde beim Erhitzen mit NaOH-Lsg. zu 3-Nitro-4-oxybenzoesäure, F. 180—181,5°, hydrolysiert. IV bildete Blättchen, F. 118,5—119°, l. in Chlf., Aceton, Bzl., Eg., h. A., unl. in Ä., W. V, F. 53—58°, konnte nicht vollkommen gereinigt werden. Ein aus 2,4-Dinitrophenoxyessigsäure bereitetes reines Prod. schmolz bei 70—73°. Die

Identität der beiden Verbb. wurde bewiesen, dadurch, daß V mit NaOH in 2,4-Dinitrophenol u. mit konz. wss. NH_3 in 2,4-Dinitrophenoxyacetamid übergeführt wurde. 2-Nitro-4-carboxyphenoxyessigsäuremethylester (VI oder VII) krystallisierte in Nadeln, F. 204—205°, l. in A., Eg., Aceton, NaHCO_3 -Lsg., unl. in W., Bzl., Ä., CS_2 , PAe. u. k. Chlf. Mit NaOH ließ es sich zu 3-Nitro-4-oxybenzoesäure hydrolysieren. — Red. von 2-Nitro-4-carboxyphenoxyessigsäure mit Ferrohdroxyd u. von III mit Fe u. methylalkoh. HCl ergab 6-Carboxy-3-keto-3,4-dihydro-1,4-benzoxazin, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ (VIII), Nadeln, F. 310—314°, l. in wss. NaHCO_3 , konz. H_2SO_4 u. h. A., unl. in W. u. 6-Carbomethoxy-3-keto-3,4-dihydro-1,4-benzoxazin, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ (IX), Nadeln, F. 188—190,5°, l. in Aceton, h. A., h. Chlf., anstatt der Aminoverbb. X u. XI. — IX entstand auch bei Einw. von methylalkoh. HCl auf VIII. Als Nebenprod. bei der Red. von III wurde ein Na-Salz, F. 149—152° erhalten, das bei der Hydrolyse mit NaOH 3-Nitro-4-oxybenzoesäure u. mit HCl 2-Nitro-4-carboxyphenoxyessigsäuremonomethylester, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ (VI oder VII), F. 151—154°, bildete; l. in A., Ä., Aceton u. wss. NaHCO_3 . Es wurden somit beide Ester VI u. VII dargestellt; welcher Verb. die Formel VI u. welcher die Formel VII zukommt, konnte nicht entschieden werden. — Methylierung von VIII mit Dimethylsulfat ergab 6-Carboxy-3-keto-4-methyl-3,4-dihydro-1,4-benzoxazin, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ (XII), Nadeln, F. 287—290°, l. in Aceton, Chlf., Eg., wss. NaHCO_3 , u. 6-Carbomethoxy-3-keto-4-methyl-3,4-dihydro-1,4-benzoxazin, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, Blättchen, F. 165—166°, unl. in W., HCl u. NaOH-Lsg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 460—68. Boston [Mass.], HARVARD Med. School.) WINKELMANN.

Robert Downs Haworth und William Henry Perkin, jun., Die Umwandlung von Berberin in β -Homochelidonin (α -Allocryptopin). Bekanntlich (vgl. PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 109. 952; C. 1917. I. 229) spaltet eine wss. Lsg. von Tetrahydromethylberberinhydroxyd (I) im Vakuum W. ab u. geht dabei in Anhydrotetrahydromethylberberin (II) über. Um von dieser Verb. zum β -Homochelidonin (III) zu gelangen, muß nur die Gruppe $-\text{CH}=\text{CH}-$ in $-\text{CO}\cdot\text{CH}_2$ umgewandelt werden. Da sich jedoch II schon beim Kochen mit A. oder Chlf. unter Verlust des Zehnrings in I zurückverwandelt, so führte weder die Einw. von Br in eiskalter Lsg. noch von anderen Oxydationsmitteln zum Ziel. — Da es PRILISHAJEW (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4811; C. 1910. I. 418) mittels Perbenzoesäure gelungen war, Äthylenderivv.

$-\text{CH}=\text{CH}-$ in Äthlenoxyde $-\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{H}-\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{H}-$ überzuführen, so wurde eine eiskalte Lsg. von I in Chlf. zu einer eiskalten Lsg. von Perbenzoesäure zugegeben, ohne daß



jedoch das Äthlenoxydderiv. gebildet wurde. Die Oxydation fand statt unter B. von Anhydrotetrahydromethylberberinoxid (IV), $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$, das mit β -Homochelidonin

isomer ist u. ein in W. swl. *Hydrochlorid*, $C_{21}H_{23}O_5N, HCl$, liefert. In Ggw. von Eg. u. HCl findet eine Isomerisation dieses Aminoxyds zu β -*Homochelidonin* statt.

Versuche. *Anhydrotetrahydromethylberberinoxyd*, (IV), $C_{21}H_{23}O_5N$, aus W. Prismen. F. 135° (Zers.). *Hydrochlorid*, $C_{21}H_{23}O_5N, HCl$, F. 203° (Zers.). — Eine Lsg. von IV in Eg. u. konz. HCl wurde 1 Stde. auf 100° erhitzt. Aus Essigester kristallisiert β -*Homochelidonin*, $C_{21}H_{23}O_5N$, (III), in monoklinen Prismen. F. 160 bis 161° . Gibt dieselben Farbbrkk. u. dasselbe Hydrochlorid u. Aurichlorid wie das natürlich vorkommende Prod. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 445—50. Oxford.)

BEREND.

O. Schumm, *Über Cytochrom, das bei seiner Spaltung entstehende Porphyratin und das zugehörige Porphyrin*. Das Cytochrom (vgl. SCHUMM, S. 1865) findet sich außer in den von KEILIN (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 98. 312; C. 1925. II. 1770) angegebenen Pflanzen auch in den verschiedenen Rübenarten u. in den Fruchtkörpern höherer Pilze. Als *Porphyratin* werden solche künstliche Komplexverb. von Porphyrin bezeichnet, die in Pyridin eventuell nach Zusatz von $NH_2 \cdot NH_2$ im Grün ein ähnliches Absorptionsbild liefern, wie das Pyridinhämochromogen aber mit wechselndem Ort des Streifenpaares. Natürliche *Fe-Porphyratine* sind das Verdauungshämatin von ZEYNEK (= α -Hämatin nach KÜSTER), die Sapohämatine, das Kopratin (SCHUMM, S. 1219). Die Werte für die Pyridinrk. der verschiedenen Porphyratine sind: Hauptstreifen I bei α -Porphyroidin Schumm 557,5, Phylloporphyrin- β Marchlewski 552,5, Hämatorporphyrin Nenki 548,5, Mesoporphyrin Zaleski 547,2, Koproporphyrin H. Fischer 547,5, Kopratoporphyrin Schumm 545,0, α -Hämatin 557,5, Saprohämatine 545—549, Kopratin 545, pflanzliches Porphyratin 557—558. Der Name *Hämochromogen* soll nur für die aus dem Hämatin abgeleiteten, dem Pyridinhämochromogen entsprechenden Porphyrinderivv. angewendet werden, für die analogen Verb. der übrigen *Fe-Porphyratine* dagegen die Bezeichnung *reduziertes (Fe) Porphyratin*. Das Porphyratin ließ sich aus dem pflanzlichen Material in einer Menge isolieren, die der Stärke des Cytochromspektrums entsprach. Mit $NH_2 \cdot NH_2$ -Eg-Gemisch wurde ein porphyrinartiger Farbstoff abgespalten, der mikrochem. mit dem β -Phylloporphyrin u. dem α -Porphyroidin übereinstimmt. Entgegen H. FISCHER u. FINK (Ztschr. f. physiol. Ch. 144. 101; C. 1925. II. 931) ist Vf. der Ansicht, daß in der Brennereihe nicht freies Porphyrin vorherrscht, sondern ein oder mehrere komplexe *Fe-Porphyratine*. Der Gehalt an freiem Porphyrin — *Koproporphyrin* — trat mkr. nur wenig hervor. Eine künstliche B. aus *Fe-Porphyratin*, Porphyrin u. *Fe-Salzen* unter der Einw. des Eg. wird aus verschiedenen im Original angeführten Gründen als unwahrscheinlich hingestellt. Insbesondere wird betont, daß das freie unbehandelte Cytochrom die den komplexen *Fe-Verb.* eigentümliche Peroxydaserk. gibt, welche den freien Porphyrinen fehlt. Auch das Porphyratin aus Brustmuskulatur von Insekten (Wespen) verhielt sich wie pflanzliches Porphyratin u. Myohämatin aus den Herzmuskeln von Säugetieren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 152. 147—59. Hamburg, Univ., Allg. Krankenh. Eppendorf.)

GUGGENHEIM.

Rolf Meier, *Studien über Methämoglobinbildung*. VII. Mitt. *Nitrit*. (VI. vgl. S. 686.) Die Oxydation von Nitrit zu Nitrat, die bei alkal., neutraler u. schwachsaurer Rk. durch O_2 nicht oder nur sehr langsam verläuft, wird durch Zusatz von $FeSO_4$, das dabei selbst oxydiert wird, sowohl bei neutraler wie besonders bei schwachsaurer Rk. (pH 5) stark beschleunigt. Wie in diesem Modellvers. wurde der Einfluß der $[H^+]$ (Phosphatpuffer) auf die B. von *Methämoglobin* (I) durch *Nitrit* untersucht u. dabei gefunden, daß das Nitrit bei pH 7 u. 5 auf *Oxyhämoglobin* (II) als Reduktionsmittel wirkt, indem es ähnlich wie Hydrazobenzol, Phenylhydroxylamin u. a. in Ggw. von Blutfarbstoff oxydiert wird. In alkal. Lsg. (pH 9,2) bewirkt Nitrit nur eine geringe Veränderung, neben alkal. I tritt bei dem molekularen Verhältnis (m. V.) Nitrit: Blutfarbstoff 20—50 noch II, bei m. V. 100—1000 noch *Stickoxydhämoglobin* (III)

auf. Bei p_H 7 u. 5 hat ausschließliche B. von I nur bei bestimmtem m. V. statt: bei p_H 7 5—50, bei p_H 5 1—5. Unterhalb dieser Konz. ist neben I noch II, oberhalb III vorhanden. Bei völliger B. von I wird etwa $\frac{1}{4}$ des an II gebundenen O_2 gemäß der Gleichung: $4 HbO_2 + 4 HNO_2 + 2 H_2O = 4 HbOH + 4 HNO_3 + O_2$ frei gemacht. Die B. von III bei größerem Nitritüberschuß beruht auf einer sek. Rk. von schon gebildetem I mit NO zu III. Aus in H_2 reduziertem Hämoglobin entsteht mit Nitrit stets unabhängig von der Rk. I u. III. Mit Nitrit (1,2 g $NaNO_2$ subcutan) sowie mit nitrosen Gasen vergiftete Katzen zeigten etwa dasselbe Vergiftungsbild; das Blut enthielt nach dem Töten 60 bzw. 80% I. Nach 2-tägigem Stehen war das vorher schokoladenbraune Blut scharlachrot unter ausschließlicher B. von III geworden. — Die im Tier durch größere Dosen von Nitrat hervorgerufene B. von I beruht wahrscheinlich auf einer Nitritvergiftung, da nach HEFFTER im Gewebe Nitrat zu Nitrit reduziert wird. Diese Red. von Nitrat zu Nitrit steht in Parallele zu der Red. von Dinitrobenzol zu Nitrophenylhydroxylamin im Gewebe einerseits, u. die Oxydation im Blut von Nitrit zu Nitrat zu der Oxydation von Nitrophenylhydroxylamin zu Nitroazoxybenzol andererseits. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 110. 241—64. Göttingen, Univ.)

LOHMANN.

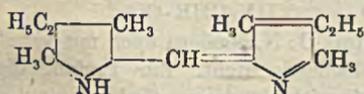
Arno Papendieck, *Über Porphyrine aus Blutfarbstoff*. IV. Mitt. *Beiträge zur Konstitution der Porphyrine*. (III. vgl. S. 1815.) Vf. erblickt in den Arbeiten von LIST (Ztschr. f. physiol. Ch. 135. 95; C. 1924. II. 484) u. von PAPENDIECK u. BONATH (Ztschr. f. physiol. Ch. 144. 60; C. 1925. II. 40) eine Widerlegung der Willstätterschen Äthinformel mit den Äthinbrücken (vgl. WILLSTÄTTER u. M. FISCHER, Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 423; C. 1913. II. 1979). Die von H. FISCHER u. LINDNER (Ztschr. f. physiol. Ch. 142. 141; C. 1925. II. 2017) im Ooporphyrin angegebene Acetylenbindung ist nach ihm im Blutfarbstoff vorgebildet bzw. in der Dicarbonsäure KÜSTERS. *Hämaterindicarbonsäure*, gel. in Eg., ließ sich bei Ggw. von 2,5% H_2SO_4 in schwefelsaurer Lsg. elektrochem. zu Mesoporphyrin reduzieren. (Vergoldete Röhrelektrode, Platinanode, 10 Volt, 0,6—0,8 Amp.) Bei der elektrochem. Red. des Hämatorporphyrins Nencki entsteht das *Oxymesoporphyrin*, dessen Spektralstreifen ähnlich, jedoch nicht ident. sind mit denjenigen des Mesoporphyrins: in Ä. I. 623,8, II. 568,5, IIIa. 530,5, IIIb. 525,5, IV. 496,0; Chlf. I. 621,7, II. 566,8, III. 534,0, IV. 500,0; $\frac{1}{10}$ -n. KOH I. 623,5, II. ca. 570, III. 536, IV. 504; 25% HCl I. 594,3, II. 550,8; Fe-Verb. in Pyridin u. Hydrazinhydrat I. 547,6, II. 518,8. Hämoporphyrin: in Ä. I. 622,8, II. 567,0, III a. 529,8, III b. 524,5, IV. 494,6; Chlf. I. 620,8, II. 565,4, III. 532,7, IV. 498,0; $\frac{1}{10}$ -n. KOH I. 628,2 (616,1), II a. 573,6, II b. 562,1, III. 536, IV. 505; 25% HCl, I. 593,0, III. 549,6; Fe-Verb. in Pyridin u. Hydrazinhydrat I. 546,7, II. 517,1. Die spektrometr. Unters. des nach WILLSTÄTTER u. M. FISCHER (l. c.) dargestellten Hämatorphyrins ergab Werte, die sich mit denjenigen des Mesoporphyrins fast ident. erwiesen. Eine Trennung des Mesoporphyrins vom Hämoporphyrin ist möglich durch Ausschütteln der Lsgg. in 5—15%ig. HCl mit Chlf., wobei nur ersteres in Lsg. geht. Bei der elektrochem. Red. des Mesoporphyrins entsteht ein Farbstoff mit dem Spektrum des Mesoporphyrins. Die gleichen Resultate wurden erzielt bei der katalyt. Hydrierung mit Pd in Eg-Lsg. Hämaterindicarbonsäure liefert Mesoporphyrin, Hämatorporphyrin Nencki Oxymesoporphyrin, u. Hämoporphyrin Mesoporphyrin. Aus dem Nachweis der Hydrierbarkeit des Hämatorporphyrins ergibt sich die Anwesenheit einer ungesätt. Seitenkette. Nimmt man in der *Hämaterinsäure*, $C_{34}H_{32}O_4N_4$ eine Acetylenbindung an, so ergibt sich für *Mesoporphyrin* $C_{34}H_{38}O_4N_4$, für *Hämatorporphyrin* $C_{34}H_{36}O_4N_4$, für *Hämoporphyrin* $C_{34}H_{38}O_4N_4$, für *Oxymesoporphyrin* $C_{34}H_{36}O_4N_4$, welche Beziehungen im Original strukturchem. veranschaulicht werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 152. 215—29. Hamburgsche Univ., Allg. Krankenh. Eppendorf.) GU.

Maurice Nicloux und Jean Roche, *Über den Sauerstoffgehalt des Methämoglobins*. Ausführliche Mitteilung mit vorangehender histor. Betrachtung des Problems über

einschlägige Verss. mit dem bereits veröffentlichten Ergebnis (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1968; C. 1925. II. 1683), nach dem *Methämoglobin* die Hälfte des Oxyhämoglobin-O₂ besitzt. Der Nachweis gelingt nicht nur mit der Behandlung des Methämoglobins durch ein Reduktionsmittel u. nachfolgende Messung des freierwerdenden O₂, sondern auch durch Behandlung von Hämoglobin mit einem Oxydationsmittel [Fe(CN)₆K₃] u. Best. des auf solche Weise fixierten O₂. (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 71—97. Straßburg, Inst. de Chim. biol. de la Fac. de méd.) OPPENHEIMER.

Jean Roche, *Über Methämoglobinbildung: Wirkung von Hydroxylamin auf Methämoglobin*. (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 98—112. — C. 1926. I. 2474.) OPP.

Hans Fischer und **J. J. Postowsky**, *Bestimmung des „aktiven Wasserstoffs“ in Häm in und Bilirubin, einigen ihrer Derivate und in Pyrrolen*. Bei der Anwendung der von FLASCHENTRÄGER (Ztschr. f. physiol. Ch. 146. 219; C. 1925. II. 2220) ausgearbeiteten Methode von ZEREWITINOFF auf eine Reihe von Pyrrolderiv. ergab sich, daß nur der Imin-H der Pyrrole, nicht aber der Methin-H bestimmt wird. *Oxypyrrole* ergaben 2 aktive H, *Methyläthylmaleinimid* ein H. *Bis-(2,4-dimethyl-3-äthyl-*



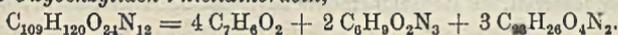
methen, sowie andere Methene lieferten entsprechend der Theorie ein Mol. CH₄. Dagegen gab *Bis-(2,4-dimethyl-3-carbäthoxyppyrryl)-methen* 2 Moll. CH₄, wahrscheinlich infolge der geringeren Stabilität.

Bis-(4,5-dimethyl-3-carbäthoxyppyrryl)-methan lieferte der Theorie entsprechend 2 Mol. CH₄, *Tetra-(2,3-dimethyl-4-carbäthoxyppyrryl)-äthan* u. *Tetra-(2,3-dimethylpyrrol)-5-äthan* 4 Moll. CH₄, ebenso das *Tetra-(2,3-dimethyl-4-carbäthoxyppyrryl)-äthylen* (vgl. H. FISCHER u. BELLER, S. 91). Bei der Bilirubinsäure wurden 4 akt. H gefunden, bei der Xanthobilirubinsäure 3, bei deren Ester 2. Das Red.-Prod. aus der Benzaldehydverb. des *Mesobilirubinogens* (H. FISCHER u. NIEMANN, Ztschr. f. physiol. Ch. 146. 196; C. 1925. II. 2166) lieferte 3 akt. H. *Bilirubin* u. *Mesobilirubin* ergaben im Einklang mit der Fischerschen Formulierung (vgl. Original) 7 u. *Mesobilirubinogen* 8 akt. H-Atome, während KÜSTERS Formel 5 verlangt. In dieser Tatsache, sowie in der Ähnlichkeit der Tetrapyrroläthylene mit dem Gallenfarbstoff erblicken Vff. eine starke Stütze für ihre Auffassung. *Häm in* ergab 3, *Mesohäm in* 2, bei 40° 3, *Häm in-ester* 1 akt. H. Die Zahlen für Häm in stimmen leidlich, wenn man die Annahme macht, daß das an Fe gebundene Cl mit dem Grignardreagens unter B. von CH₃Cl reagiert. *Triphenylchlormethan* ergibt ebenfalls einen positiven Wert. KÄMMERERS bezw. *Ooporphyrin* gibt in Übereinstimmung mit der angenommenen Formel 4 H, *Ätioporphyrin*, *Uroporphyrinester*, *Koproporphyrinester*, *Tetramethylhäm atoporphyrin* je 2 H. Beim *Mesoporphyrindiäthylester* reagierte nur 1 Pyrrolkern, möglicherweise infolge partieller Betainbildung. *Mesoporphyrinogen* gab wie die synthet. *Tetrapyrroläthane* 6 akt. H, bei denen 2 auf die Carboxylgruppe entfallen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 152. 300—312. München, Techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

M. Bergmann, *Über den hochmolekularen Zustand von Kohlenhydraten und Proteinen und seine Synthese*. (Vgl. S. 350.) Theoret. Betrachtungen über den Aufbau der Kohlenhydrate u. Proteine im Zusammenhang mit neuen, bereits veröffentlichten Befunden des Vfs (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 1141—44. 1925. Dresden.) OHLE.

Percy Brigl und **Robert Held**, *Eiweißchemie*. III. *Zur Konstitution der Eiweißkörper*. (II. vgl. BRIGL u. KLENK, Ztschr. f. physiol. Ch. 131. 66; C. 1924. I. 674.) Die bisher für die Diketopiperazinstruktur des Eiweißes erbrachten Beweise — Verh. bei Farbrkk., bei Oxydation u. Red. — werden als nicht stichhaltig angesehen. Eine gegen die Diketopiperazinstruktur sprechende Tatsache erblicken Vff. in den Ergebnissen der Elementaranalysen bezw. in dem daraus errechneten Verhältnis von O: N. Dieses müßte etwa 1:1 betragen, wenn man annimmt, daß das Eiweiß peptid- oder diketopiperazinartig aus Monoaminosäuren aufgebaut ist. Tatsächlich

hydrat abgeschieden wurde. Der übrige Teil der mit Phosphorwolframsäure abgetrennten Aminosäuren ließ sich durch absol. A. in das Gemisch von l- u. d,l-Prolin einerseits u. eine 2. Quantität Lysin andererseits zerlegen. Aus 100 g Gelatine wurden isoliert: 6,43 g d-Arginin, 3,48 g Lysindichlorid, 7,44 g Prolingemisch (4,5 g l-Prolin u. 2,6 g d,l-Prolin). Handelt es sich nur um die Isolierung des Arginins, so wird nach Entfernung der überschüssigen Säure mit C_6H_5CHO + Baryt nacheinander zuerst das Glycin, dann das Arginin abgeschieden. Dio Argininverb. ist nach einmaligem Umlösen rein. Aus 100 g Gelatine wurden erhalten: 2,95 bis 4,43 g Arginin u. mindestens 9,2 g Glykokoll. Verkocht man Arginin mit Baryt u. versetzt mit Salicylaldehyd bei Ggw. von Baryt, so scheidet sich das o-Oxybenzylidenornithin-Ba ab. Die Vers., racem. Aminosäuren durch Darst. der Aldehydverb. u. Überführung der Alkaloidsalze in ihre opt.-akt. Komponenten zu trennen, ergaben kein befriedigendes Resultat. Nur beim o-Oxybenzylidenserin wurde eine teilweise Spaltung erreicht. Mit Hilfe der Aldehydverb. sollen auch Proteine u. höhere Proteinspaltprodd. abgeschieden werden. Aus *Protaminen* u. aus *Edestin* konnten so kristallisierte Verb. abgetrennt werden. — *o-Oxybenzyliden-l-histidinbrucin*,



F. 96—102° unter Zers. Ll. in A., Chlf., Essigester unter Spaltung. *Benzyliden-l-cystin-Ba*, $C_{20}H_{18}O_4N_2S_2Ba$, farblose Nadeln aus W. *o-Oxybenzyliden-l-cystin-Ba*, $C_{20}H_{18}O_6N_2S_2Ba$, gelbe Nadeln. *o-Oxybenzyliden-d,l-serinchinin*, $C_{30}H_{35}O_6N_3$, aus 1 Mol. Aldehyd + 1 Mol. Serin + 1 Mol. Chinin. Citronengelbe Nadeln mit 3 Moll. H_2O . L. in A., Chlf., Essigester, wl. in W., Ä. u. PAc. *o-Oxybenzyliden-d,l-serinchinonid*, $C_{29}H_{33}O_5N_3$, hellgelb. *o-Oxybenzylidenserin-Brucin*, $C_{33}H_{37}O_8N_3$, gelbe Nadeln oder Prismen. L. in viel W., A., Chlf., Essigäther, F. 140° (Zers.). Das Salz enthält neben d,l- etwas d-Serin. *Benzylidenarginin*, $C_{13}H_{18}O_2N_4$ + 1 H_2O , wetzsteinartige Blättchen. Swl. in fast allen organ. Lösungsm., l. in h. W. u. in benzaldehydhaltigem CH_3OH . Sintert bei 200°, schmilzt bei 204—205° zu einer gelbbraunen Fl. *o-Oxybenzyliden-d-arginin*, $C_{13}H_{18}O_3N_4$, hellgelbe Prismen, F. 211° unter Aufschäumen. L. in viel W. u. Alkalien, wl. in organ. Mitteln. *o-Oxybenzyliden-d-arginin-Na-Nitrat* ($C_{13}H_{18}O_3N_4$) \cdot $NaNO_3$ + 16 H_2O , büschelförmige, gelbe Nadeln. Ll. in W. *Monooxybenzyliden-d-lysin*, $C_{13}H_{18}O_2N_2$ beginnt bei 140° zu sintern u. schmilzt bei 205—206°. L. in w. W. u. Alkalien. *Mono-o-oxybenzyliden-d-lysin*, $C_{13}H_{18}O_3N_2$, gelbe büschelförmige Nadeln. *Darstellung von d-Arginin, d-Lysin, l- u. d,l-Prolin aus Leim*. 200 g Gelatine werden 6 Stdn. mit konz. HCl gekocht, die HCl abgedampft, mit ca. 925 g Phosphorwolframsäure ausgefällt, der Nd. mit Baryt zerlegt u. die Lsg. der freien Aminosäuren zur Trockne gedampft. Man löst in 40—45 ccm W. u. versetzt mit 20 g $C_6H_5\cdot CHO$, wobei sich das Arginin u. ein Teil des Lysins als kristallisierte Benzylidenverb. abscheiden. Ausbeute ca. 22 g. Zur Entfernung des Benzylidenlysins wird der Nd. mit einer Lsg. von 5 g Baryt in 60 ccm W. geschüttelt, wobei das Benzylidenarginin ungel. zurückbleibt. Es wurde mit der berechneten Menge 5-n. HNO_3 zerlegt u. das Nitrat nach Ausätherung des C_6H_5CHO kristallisiert. Ausbeute 15,1 g. Das Lysin findet sich zum Teil in der barythaltigen Waschfl. des Benzylidenarginins, zum größeren Teil im Filtrat des Nd. des Benzylidenarginins u. -lysins. Aus ersterem gewinnt man es nach Entfernung des Ba mit H_2SO_4 über die Oxybenzylidenverb. rein oder weniger rein, wenn man mit HCl ansäuert, zur Trockne dampft, das Lysinchlorhydrat mit CH_3OH vom $BaCl_2$ trennt u. mit Ä. abscheidet. Zur Gewinnung des anderen Lysinanteils wurde das Filtrat der Benzylidenverb. mit 5-n. H_2SO_4 angesäuert, ausgeäthert, von H_2SO_4 befreit u. eingedampft. Der Rückstand wird mit A. ausgekocht, wobei 4,0 g d,l- u. 7,9 g l-Prolin in Lsg. gehen. Aus dem ungel. Rückstand wird das Lysin als Pikrat gefällt. Gesamtausbeute an d-Lysindichlorhydrat 2,3%. Will man nur das Arginin isolieren, so wird das Gelatinehydrolysat von 200 g Gelatine nach Verjagen der Hauptmenge HCl mit NaOH neutralisiert u. mit einer Lsg. von 260 g kry-

stallisiertem Baryt u. mit 210 g C₆H₅·CHO versetzt. Es erfolgt zunächst Abscheidung von etwa 60 g *Benzylidenglycin-Ba*. Aus dem unterhalb 28° konz. Filtrat scheidet sich das kristallisierte *Benzyliden-d-arginin* ab. *Darstellung von Ornithin aus Arginin*. 3 g d-Argininnitrat werden mit 5 g kristallisiertem Baryt u. 15 ccm W. 1½ Stdn. gekocht, nach dem Erkalten filtriert u. mit 3 g HO·C₆H₄CHO geschüttelt, wobei sich das *o-Oxybenzylidenornithin-Ba* in gelben Nadeln abscheidet. Der Nd. wird mit HCl zerlegt, ausgeäthert, zur Trockne gedampft, das Ornithinchlorid mit CH₃OH von BaCl₂ abgetrennt u. mit absol. A. abgeschieden. Ausbeute 23% der Theorie. Der Hauptverlust entsteht voraussichtlich bei der Verkochung mit Baryt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 152. 282—99. Dresden, Kaiser Wilh.-Inst. f. Lederforsch.) GU.

E. Biochemie.

Julius Stoklasa, *Die Rolle des Aluminiums im Leben der Organismen*. Vf. referiert über die Rolle des Al in der Farbbildung der Blütenblätter, in der Pigmentation der Vogelfedern, der Käferflügeldecken u. in der sogenannten „Austauschacidität“ des Bodens. (Revue internat. de Renseignements agricoles 3. 10 Seiten. 1925. Sep.) TRÉ.

E₁. Enzymchemie.

Bridel und C. Charaux, *Fermenthaltiger Extrakt aus den Samen verschiedener Rhamnusarten oder Rhamnodiastase*. (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 35—39. — C. 1926. I. 2208.) OPPENHEIMER.

M. Bridel und C. Charaux, *Biochemische Methode der Prüfung auf hydrolysable Glukoside durch die Rhamnodiastase in Pflanzen*. (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 40—49. — C. 1926. I. 2612.) OPPENHEIMER.

George Edward Briggs, *Eine weitere Notiz über die Kinetik von Enzymwirkungen*. (Vgl. Biochemical Journ. 19. 338; C. 1925. II. 726.) Unter der Annahme, daß das Zuckeräquivalentgewicht gleich 1/3 des Äquivalentgewichtes der *Saccharase* ist (was aus den Befunden von EULER, Ztschr. f. physiol. Ch. 121. 177; C. 1922. III. 1022, erschlossen wird), findet man in einer Lsg. von *Saccharase* u. Zucker *Saccharase*-moleküle mit 0—4 Molekülen Zucker. Bezeichnet man die Bruchteile, die diese 5 *Saccharase*-moleküle von der Gesamtmenge des Enzyms darstellen, mit x, y, z, u u. v , so ist der wirksame Bruchteil c_s der Gesamtmenge des Enzyms gleich 1/4 ($y + 2z + 3u + 4v$); das bedeutet, daß ein mit 2 Molekülen Zucker verbundenes Molekül der *Saccharase* doppelt so wirksam ist wie das mit einem Molekül Zucker verbundene Enzymmolekül. Nimmt man an, daß zu gleicher Zeit immer nur ein Molekül Zucker gebunden oder abgegeben werden kann, dann erhält der Ausdruck für den Anteil des wirksamen Enzyms folgende Form:

$$4 c_s = \frac{s \cdot k_2^3 + s^2 \cdot k_3^2 + s^3 \cdot k_4 / 2 + s^4 / 6}{k_1^4 + s \cdot k_2^3 + s^2 \cdot k_3^2 / 2 + s^3 \cdot k_4 / 6 + s^4 / 24}$$

worin s die Konz. des Substrates bedeutet u. $k_2 = (k_2 + k_3) / k_1$ ist, wenn k_2 der Reaktionskoeffizient der Ablösung der Zuckermoleküle u. k_3 der Reaktionskoeffizient der B. von Invertzucker ist. Die so erhaltenen Werte weichen ganz erheblich von den nach der Gleichung von MICHAELIS u. MENTEN (Biochem. Ztschr. 49. 333; C. 1913. I. 1614) erhaltenen Werten ab. — Nimmt man nun noch weiter an, daß die Vereinigung der Zuckermoleküle mit dem Enzym an ein oder zwei Stellen erfolgen kann, so wächst die Zahl der möglichen Enzym-Zucker-Moleküle auf 9. Wenn nun nur bei den Enzym-Zucker-Molekülen, bei denen der Zucker an eine Stelle gebunden ist, B. von Invertzucker erfolgen kann, so ist die Aktivität des wirkenden Teiles des Enzyms gegeben durch die Gleichung:

$$4 c_s = \frac{s k_1^2 k_2^3 + s^2 \cdot k_1^2 k_3^2 + s^3 \cdot k_1^2 k_4 / 2 + s^4 \cdot k_1^2 / 6 + s^2 \cdot k_1 k_2^3 + s^3 \cdot k_1 k_3^2}{k_1^2 k_1^4 + s k_1^2 k_2^3 + s^2 \cdot k_1^2 k_3^2 / 2 + s^3 k_1^2 k_4 / 6 + s^4 k_1^2 / 24 + s k_1 k_1^4 + s^2 k_1 k_2^3 + s^3 k_1 k_3^2 / 2 + s^3 k_1 k_4 / 2 + s^3 k_1 k_2^2 / 2}$$

Dabei bedeutet k_2 das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Bindung u. Lösung der zweiten Klasse von Zuckermolekülen. (Biochemical Journ. 19. 1037 bis 1038. 1925. Cambridge, Botan. Schule.) HESSE.

Hans v. Euler und Karl Josephson, *Über verschiedene Hemmungserscheinungen bei der enzymatischen Rohrzuckerspaltung*. Nach einer Zusammenfassung der Ansichten der Vff. über den Mechanismus der Hemmungserscheinungen (vgl. S. 2006) wird über den Einfluß von *Galaktose*, *Zymophosphat* u. *Acetaldehyd* auf die Hemmung der *Saccharase* durch die Spaltprodd. des Rohrzuckers, sowie über die Hemmung der *Saccharase* durch Amine berichtet. — *Galaktose*, *Zymophosphat* u. *Acetaldehyd*, welche jeder für sich die *Saccharase* hemmen, verringern die durch *Glucose* bewirkte Hemmung, während sie auf die durch *Fructose* bewirkte Hemmung ohne Einfluß sind. Diese Stoffe werden also wahrscheinlich an die gleiche Gruppe der *Saccharase* gebunden wie die *Glucose*. Für *Zymophosphat* würde das eine mehr *glucose*-ähnliche anstatt *fructose*-ähnliche Konst. wahrscheinlich machen. — Die Hemmung der *Saccharase* durch Amine, welche von der Substratkonz. unabhängig ist u. daher als eine auf Änderung der Zerfallsgeschwindigkeit der Enzym-Substratverb. beruhende Hemmung anzusehen ist, wird durch Zusatz von *Glucose* oder *Fructose* zum Teil aufgehoben. Es beruht dies wahrscheinlich auf einer Rk. zwischen Zucker u. Amin, wobei die *Glucose* leichter reagiert als die *Fructose*. Die mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich gehende Rk. zwischen Zucker u. Amin wird genau gemessen. Es wird darauf hingewiesen, daß solche Reaktivierungen auch durch im Enzymmaterial vorhandene Stoffe erfolgen könnten; z. B. könnten die Verss. von KUHN (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 57; C. 1923. III. 1174) über die *Saccharasen* aus *Asp. oryzae* u. aus Hefe so eine Erklärung finden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 152. 31—54.) HESSE.

Hans v. Euler und Karl Josephson, *Einfluß der Hefenvorbehandlung auf die Affinitätskonstanten der Saccharase*. I. (7. Mitt. über die Affinitätsverhältnisse der *Saccharase*.) (Vgl. S. 1212 u. 2006.) Hefe bildet am schnellsten u. reichlichsten *Saccharase*, wenn sie irgend einen Zucker vergärt. Dabei handelt es sich um einen Übergang von inaktivem in aktives Enzym in der Zelle, wobei wahrscheinlich eine Neubildung von enzymat. wirksamen Gruppen stattfindet. Nimmt man an, daß die lebende Hefe die Fähigkeit besitzt, die für ihre gesteigerte Wirksamkeit zweckmäßigsten Atomgruppen auszubilden, so müßte man durch Anwendung verschiedener Zucker bei der vorbehandelnden Gärung in der Lage sein, *Saccharasen* mit gewissen Artverschiedenheiten zu erhalten; z. B. müßte die Vorbehandlung mit Rohrzucker (= *Fructose* + α -*Glucose*) einen etwas anderen Einfluß auf die Konst. u. Konfiguration der neugebildeten spezif. substratbindenden Gruppen des Enzyms haben können als die Vorbehandlung mit nur *Glucose* oder nur *Fructose*. Hierüber muß also eine Unters. der Affinitätsverhältnisse (Best. von K_M) der gebildeten Zucker zu den mutameren Formen von *Glucose* u. zu der *Fructose* Auskunft geben. Tatsächlich ergaben sich bei Vorbehandlung von *Saccharasen* aus Münchener Löwenbräuhefe mit verschiedenen Zuckern Unterschiede in den gemessenen Affinitätskonstanten. Bei Vorbehandlung mit Rohrzucker oder mit α -*Glucose* wird die Affinität zur α -*Glucose* erhöht, während die Affinität zu β -*Glucose* oder zu *Fructose* keine Steigerung erfährt; dabei ist bei der vorbehandelten *Saccharase* die Affinität zu α -*Glucose* etwas größer als zur β -*Glucose* u. nur unwesentlich kleiner als die Affinität zur *Fructose*, während unbehandelte *Saccharase* eine im Verhältnis zu der Affinität zur *Fructose* nur geringe Affinität zur α -*Glucose* besitzt. Gleichzeitig scheint eine gewisse Steigerung der Affinität zum Rohrzucker einzutreten. Da diese jedoch nur gering ($K_M = 33$ statt 27) ist, sind die aus den Prodd. der Affinitätskonstanten der beiden Spaltprodd. des Rohrzuckers erhaltenen Werte (etwa 4-mal) größer als der experimentell ermittelte Wert der Affinitätskonstante der Rohrzucker-*Saccharase*verb. — Zur Deutung der

veränderlichen Affinitätskonstanten der Saccharase zu Fructose bzw. Glucose stehen zwei Ausnahmen offen: 1. Bei Vorbehandlung wird an jeder Affinitätsgruppe die spezif. Affinitätskraft geändert (in Analogie z. B. mit der Änderung der elektrolyt. Dissoziation der Carboxylgruppe bei Substitution im Molekül der Säure). 2. Die Vorbehandlung kann die relative Anzahl der fructose- u. glucosebindenden Affinitätsgruppen der Saccharase ändern. Hieraus ergibt sich auch die schon früher (l. c.) gefolgerte teilweise Unabhängigkeit der beiden Affinitätsgruppen. — Die Unterschiede zwischen den Affinitätskonstanten der Saccharase zu Glucose u. zu Fructose werden durch die vorbehandelnde Gärung nach WILLSTÄTTER, LOWRY u. SCHNEIDER (S. 2207) mehr ausgeglichen, als wenn die Vorbehandlung nur mäßig weit getrieben wurde. Die dabei erhaltenen Werte lassen vermuten, daß die Erhöhung der Affinität zu Rohrzucker auf die Steigerung der Affinität zu α -Glucose zurückgeführt werden kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. 152. 66—87. Stockholm, Hochschule.) HESSE.

Rintaro Tateyama, *Über die Fermente in der menschlichen Brustdrüse*. Die von 24—48 Stdn. alten Frauenleichen stammenden Brustdrüsen wurden nach Zerkleinerung mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge physiolog. NaCl-Lsg. bei 0° extrahiert. Nachgewiesen u. untersucht wurden eine *Peptidase*, welche Glycyltryptophan zu zerlegen vermag, eine sehr wirksame *Nuclease*, *Phosphatase*, *Diastase*, eine gegen Chinin u. Atoxyl unempfindliche *Tributyrase*, eine *Phenolase*, welche Brenzcatechin u. Adrenalin kräftig, dagegen Dioxypheylalanin nur schwach zu oxydieren vermag. — Die Peptidase konnte entgegen den Angaben von GRIMMER (Biochem. Ztschr. 53. 429; C. 1913. II. 887) auch in der ruhenden Brustdrüse nachgewiesen werden. Die Nuclease ist besonders wirksam während der Lactation, während bei der Phosphatase ein Unterschied zwischen ruhender u. lactierender Drüse nicht gefunden wurde. — Diastase hat nach WOHLGEMUTH bestimmt im Extrakt aus der ruhenden Drüse $d_{21}^{80} = 64$, in der lactierenden Drüse 256, während im Blute d_{21}^{80} zwischen 128 u. 512 schwankt. — Lactase wurde nicht gefunden; da aber in den meisten Vers. bei Einw. von Brustdrüsenextrakt auf Lactose eine Abnahme der Reduktion gefunden wurde, wurde untersucht, ob ein oxydativer Abbau des Zuckers stattfindet. Es konnte mit Hilfe des Abfangverf. (Zusatz von Calciumsulfit) gezeigt werden, daß die Drüse aus Zuckern Aldehyd bildet u. zwar wurden aus je 0,5 g Milchzucker, Glucose u. Galaktose bei p_H 6.5 (unter Zusatz von 0,5 g Optochin. bas.) 6,4, 6,2 bzw. 5,7 g Aldehyd durch je 50 g Substanz aus lactierender u. 2,0, 1,7 bzw. 1,1 g Aldehyd durch je 50 g Substanz aus ruhender Brustdrüse gebildet. — Die tätige Drüse enthält etwas mehr Tributyrase als die ruhende Drüse; in beiden Fällen ist die Fermentmenge klein im Vergleich zum Fermentgehalt des Blutes. (Biochem. Ztschr. 163. 297—307. 1925. Berlin, Virchow-Krankenh.) HESSE.

Robert Alexander Mc Cance, *Die Wirkung der Tyrosinase auf Phenole, Tyrosin und andere Aminosäuren*. (Vgl. ROBINSON u. MC CANCE, Biochemical Journ. 19. 251; C. 1925. II. 406.) Die verschiedenen, als H-Acceptoren dienenden Substanzen weisen Spezifitäten auf, deren Grund in ihrer chem. Struktur zu liegen scheint. — Da Tyrosinase die Red. von Methylenblau durch eine $p_H = 8$ zeigende Lsg. von p-Kresol + Glykokoll katalysiert, scheint das Enzym durch H_2 -Aktivierung zu wirken. — Die Wrkg. der Tyrosinase (aus *Lactarius vellereus* u. aus Mehlwurm) auf Tyrosin beruht darauf, daß Tyrosin gleichzeitig ein Phenol u. eine Aminosäure ist u. daß, obwohl die Aminosäure nicht einer Desamidierung unterliegt (vgl. HAPPOLD u. RAPER, Biochemical Journ. 19. 92; C. 1925. I. 2451), diese dort als ein Co-Enzym für die Oxydation des Phenols wirkt. Ähnlich kann die Aminosäure in dem System p-Kresol + Aminosäure + Tyrosinase zwar nicht oxydiert werden, hat aber an der Rk. wesentlichen Anteil. — Die spontane Oxydation von Phenolen allein oder in Ggw. von Aminosäuren wird von KCN nicht beeinflusst; $\frac{1}{500}$ m. KCN verhindert die aerobe

u. anaerobe Wrkg. der Tyrosinase. — Es wurden folgende Additionsverb. hergestellt. *Diäthylamin* + 2 *Brenzcatechin*, $C_4H_{11}N + 2 C_6H_6O_2$. Aus den Komponenten in absol. A., weiße, rechteckige Platten, F. 78—79°, H. in W. u. Ä., wl. in Bzl. u. PAc. Nach einmonatigem Aufbewahren waren die Krystalle braun geworden unter völligem Zerfall der Verb. — *Diäthylamin* + 2 *Resorcin*, $C_4H_{11}N + 2 C_6H_6O_2$. Aus den Komponenten in Ä. Weiße Nadeln, F. 115°, Löslichkeit wie bei der ersten Verb. Die Krystalle waren nach 6 Mon. nicht braun geworden. — Um die bei der Einw. von Tyrosinase auf p-Kresol entstehende Verb. zu erforschen, wurde eine Additionsverb. aus *Chinon* + 2 p-Kresol, $C_6H_4O_2 + 2 C_7H_7O$, hergestellt; orangefarbene Nadeln, F. 63,5°. (Biochemical Journ. 19. 1022—31. 1925. Cambridge, Biochem. Lab.) HESSE.

J. Wohlgemuth und **N. Sugihara**, *Über Aktivierung und Hitzebeständigkeit von Fermenten. Zugleich ein Beitrag zur Frage von den Beziehungen zwischen Lab und Pepsin*. Früher war von HIZUME (Biochem. Ztschr. 146. 52; C. 1924. II. 477) untersucht worden, welchen Einfluß die Ggw. von aktivierend wirkenden Salzen auf die Hitzebeständigkeit der Amylase hat. Die gleiche Frage wird jetzt für Lab u. Pepsin untersucht. Als Ferment diente Pepsin Witte, das auch eine gute Parachymosinwrkg. hatte. Es ergab sich, daß *Parachymosin*, welches durch $CaCl_2$ aktiviert wird, in wss. Lsg. durch dieses Salz auch vor der Zerstörung durch erhöhte Temp. (60°) geschützt wird. Man beobachtet nur eine geringe Abnahme der Wrkg. der wss. Lsg. nach 1-stdg. Erhitzen auf 60°. Durch Vergleich der Wrkg. von $Mg(NO_3)_2$ u. $MgCl_2$, welche keine aktivierende Wrkg. ausüben, mit der Wrkg. von $Ca(NO_3)_2$ u. $CaCl_2$, wurde ermittelt, daß die Schutzwrkg. in erster Linie durch das Ca^{++} -Ion verursacht wird, daß aber diese Wrkg. in Ggw. von Cl^- -Ion verstärkt wird. — *Chymosin* (*Chymase* nach OPPENHEIMERS Nomenklatur) unterscheidet sich von Parachymosin u. a. dadurch, daß es durch $CaCl_2$ wenig oder gar nicht aktiviert wird. Wenn also die Annahme richtig ist, daß Schutzwrkg. u. Aktivatorwrkg. der Salze miteinander parallel gehen, so müßte Chymosin (Labpräparat [WITTE] aus Kälbermagen) auch in Ggw. von $CaCl_2$ durch Erhitzen vernichtet werden. Diese Voraussage konnte experimentell bestätigt werden; darüber hinaus scheint sogar $CaCl_2$ die Zerstörung der Chymase durch Hitze in wss. Lsg. noch zu beschleunigen. — *Pepsin*, welches durch $CaCl_2$ nicht aktiviert wird, wird in wss. Lsg. durch $CaCl_2$ vor der Zerstörung beim Erwärmen auf 60° geschützt. — Da also Pepsin u. Lab sich gegenüber $CaCl_2$ bezüglich der Aktivierung verschieden, bezüglich der Schutzwrkg. gleich verhalten, ergibt sich für die Frage nach der Identität der beiden Fermente, daß zwischen ihnen äußerst nahe Beziehungen bestehen. Vff. wollen nicht die Identität der Enzyme behaupten, glauben jedoch, daß mindestens die von NENCKI u. SIEBER (Ztschr. f. physiol. Ch. 32. 291 [1901]) vermuteten sehr nahen Zusammenhänge bestehen. (Biochem. Ztschr. 163. 253—59. 1925.) HESSE.

J. Wohlgemuth, *Die Fermente der Haut*. III. **N. Sugihara**, *Vergleichende Untersuchungen über den Fermentgehalt frischer Haut von Mensch und Tier und über den Einfluß verschiedener Lichtarten auf die Haut*. (II. vgl. Biochem. Ztschr. 153. 487; C. 1925. I. 1878.) Die früheren, nur an der Haut von Leichen vorgenommenen Unters. konnten an der Haut von Lebenden wiederholt werden; verwendet wurden die n. Partien der Haut vom Unterschenkel zweier Männer (20 u. 40 Jahre), denen der Unterschenkel wegen plötzlich eingetretener Gangrän abgesetzt werden mußte. Die vom anhaftenden Fett befreite Haut wurde unter Zusatz von Glassplittern mit 1%ig. NaCl-Lsg. im Verhältnis 1:2 verrieben; nach eintägigem Stehen im Eisschrank wurde der Brei zentrifugiert u. das Extrakt zur Unters. verwendet. Es ergab sich, daß der Fermentgehalt der menschlichen Haut (*Diastase*, *Phenolase*, *Gelatinase*, *Lipase*) in lebensfrischem Zustand der gleiche ist wie der von Leichen, die 2 oder 3 Tage post exitum zur Unters. kamen. — Mit der gleichen Methodik wurde der Fermentgehalt der lebensfrischen Haut von Rind, Schwein, Ziege, Schaf, Hund,

Kaninchen, Katze, Meerschweinchen, Ratte, Huhn, Fisch, Frosch untersucht. Die Haut der untersuchten Tiere (mit Ausnahme von Schaf) enthält mehr Diastase (Amylase), als die Haut des Menschen. Die höchsten Werte wurden für Meerschweinchen, Ratte (64—128-mal mehr als beim Menschen) u. Frosch gefunden. — Phenolase wird in absteigender Menge gefunden bei Ratte, Frosch, Schwein, Kaninchen, Meerschweinchen, Mensch, Rind, Schaf, Ziege, Hund. — Gelatinase, welche beim Menschen entweder fehlt oder in geringer Menge vorhanden ist, konnte niemals nachgewiesen werden bei Frosch, Schwein, Meerschweinchen, u. wurde nur ab u. zu bei Rind u. Schaf gefunden. Bei den übrigen Tieren war sie am kräftigsten bei der Katze vorhanden. — Lipase ist in jeder Haut (außer bei Fisch) in größeren Mengen. Empfindlichkeit der Lipase gegen Atoxyl u. Chinin konnte nur bei Rindshaut gefunden werden. — Ein Zusammenhang der Fermentgehalte in Haut u. Blut wurde nicht gefunden. — Bestrahlung von Meerschweinchen (bei abrasierter Rückenhaut) mit natürlichem Sonnenlicht, künstlicher Höhensonne u. Ultrasonne (LANDEKER-STEINBERG) führt bei genügend langer Bestrahlung zu einer beträchtlichen Vermehrung (um das 2—4-fache) der Phenolase, zu einer erheblichen Verringerung der Diastase u. zu geringfügiger Abnahme der Lipase. Röntgenstrahlen bewirken Abnahme der Phenolase, aber keine Änderung von Diastase u. Lipase. In keinem Falle wurde durch die Bestrahlung eine Änderung im Fermentgehalt des Blutes bewirkt. (Biochem. Ztschr. 163. 260—70. 1925. Berlin, Virchow-Krankenhaus.) HESSE.

Nogaki, *Über die Kinetik der Esterspaltung durch Leberlipase*. Von KNAFFL-LENZ (Medd. Kgl. Vetenskapsakad. Nobelinst. 6. Nr. 2. 1; C. 1923. III. 261) war gefunden worden, daß die Esterverseifung durch Lipase zunächst Proportionalität zwischen Versuchszeit u. umgesetzter Menge ergibt, u. daß erst gegen Ende der Rk. diese nach der Gleichung für monomolekulare Rkk. verläuft. KNAFFL-LENZ erklärt diesen Reaktionsverlauf so, daß die Verseifung bei Zerfall einer intermediär entstehenden Verb. von Ester + Lipase erfolgt, wobei solange noch der Ester im Überschuß vorhanden ist, die Konz. der Ester-Lipaseverb. konstant bleibt u. daher die Proportionalität von Versuchszeit u. umgesetzter Menge gefunden wird. Demgegenüber erklärt ARRHENIUS (Medd. Kgl. Vetenskapsakad. Nobelinst. 6. Nr. 4. 1; C. 1924. I. 347) bei einer Kritik der Zahlen von KNAFFL-LENZ diesen Reaktionsverlauf so entstanden, daß die Lipase aus mehreren Komponenten bestehe, von denen diejenigen am schnellsten zerstört werden, die die größte Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zers. der Ester zeigen. Es wurden nun neue Verss. bei verschiedenen Temp. angestellt, welche es höchst wahrscheinlich machen, daß nicht eine allmähliche Zerstörung mehrerer gleichzeitig vorhandener Enzyme die Ursache der erwähnten Abweichungen vom n. Reaktionsverlauf ist, sondern daß die Verteilung des Enzyms zwischen Substrat u. Spaltprodd. hierfür eine hinreichende Erklärung gibt. — Als Fermentlsg. diente mit $\text{CaCl}_2 + \text{Na-Phosphat}$ versetzter Preßsaft aus Lebern, der nach mehrstd. Stehen von dem erhaltenen Nd. abgetrennt u. dann mit Glycerin versetzt war. Das pH der Reaktionsgemische wurde durch entsprechende Zugabe von NaOH während der Versuchsdauer konstant gehalten. — Läßt man HCl ($\text{pH} = 4,6$) mehrere Std. in Ggw. von Ester auf Lipase wirken u. macht dann alkal. ($\text{pH} = 8,6$), so ist die Wrkg. der Lipase nach 4 Std. Vorbehandlung bei 15° um 20% , bei 10° um 9% , bei 10° u. $\text{pH} 4,2$ kaum merklich zurückgegangen. Die Verseifung durch vorbehandelte Lipase verläuft wie mit nicht vorbehandelter Lipase. Dabei ist die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit in saurer wie in alkal. Lsg. größer als die, welche durch Vorbehandlung der Lipase mit Säure verursacht wird. Diese Befunde sprechen also gegen die Annahme von Lipasen verschiedener Widerstandsfähigkeit u. Stärke. — Die Verseifung der einzelnen Ester verläuft verschieden; die umgesetzte Menge ist der Zeit nicht genau proportional. Bei Äthylbutyrat u. Propionylpropionat nimmt der Quotient x/t erst rasch u. dann allmählich ab; bei Äthylpropionat steigt die Geschwindig-

keit am Anfang ein wenig u. fällt dann allmählich; besonders deutlich ist dies bei langsam verlaufender Spaltung (bei niedriger Temp. bezw. geringen Enzymmengen). Die Zeiten, in denen die halbe Menge des Äthylbutyrates umgesetzt ist, verhalten sich bei den Enzymkonz. 1:3:6 bei 20° wie 1:2,99:5,88, bei 30° wie 1:2,95:5,9 bei 40° wie 1:3,4:6,1. Bei Propylpropionat sind die entsprechenden Zahlen bei 30° 1:1,92:2,76, bei 40° 1:1,77:2,69. Bei Äthylpropionat erfolgt bis zur Spaltung von 50% ein Anstieg u. dann ein allmählicher Abfall. Unter Zugrundelegung der Halbwertzeiten werden folgende Temperaturkoeffizienten $[(k_t + 10)/k_t]$ berechnet: Äthylbutyrat 20—30°: 1,66; 30—40°: 1,43; 20—40°: 1,54; Propylpropionat 30—40°: 1,77; Äthylbutyrat 20—30°: 1,38; 30—40°: 1,69; 20—40°: 1,54. — Setzt man zu Beginn des Vers. diejenige Menge A. zu, welche am Ende der Verseifung vorhanden wäre, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend verlangsamt, u. zwar um so viel, daß die Anfangsgeschwindigkeit mit Zusatz von A. ungefähr ebenso groß ist wie die Endgeschwindigkeit in den Verss. ohne A. Verf. nimmt aus diesen und den Verss. von KNAFFL-LENZ (l. c.) an, daß die scheinbare Zerstörung des Enzyms bei alkal. Rk. auf einer Bindung des Enzyms durch A. u. bei saurer Rk. durch A. u. Säure beruht. Die Verseifungskurven werden daher bedingt sein durch die Verteilung des Esters auf Enzym u. Spaltprodd. Diese Verteilung ist auch von der Zeit abhängig. Da sich bei den schnell verlaufenden Rkk. die Verlangsamung wenig geltend macht, muß man annehmen, daß die Bindung der Lipase an den A. wesentlich langsamer verläuft als die Bindung an den Ester. Bei Äthylpropionat scheint die Bindung Lipase-Ester nicht augenblicklich zu verlaufen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 152. 101—18. Wien, Univ.)

HESSE.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

E. Philip Smith, *Acidität des Mediums in Beziehung zur Wurzelentwicklung von coleus*. Vf. untersucht die Wurzelbildung von Stecklingen bei verschiedenen Rkk. des Mediums. Wurzelbildung trat zwischen pH 4,0—9,2 ein. Bei pH 7,0—7,2 war die Wurzelbildung am kräftigsten, bei pH 4,5 günstiger als bei pH 9,2. Unterhalb pH 4,0 starben die Stecklinge ab. (Nature 117. 339—40.)

TRÉNEL.

Karl Pirschle, *Acetaldehyd als Zwischenprodukt bei der Keimung fetthaltiger Samen*. (Vgl. KLEIN u. PIRSCHLE, S. 2928.) Früher war in Gramineen mit stärkereichen u. in Leguminosen mit eiweißhaltigen Samen das Auftreten von *Acetaldehyd* (I) als Zwischenprod. bei der Pflanzenatmung bestätigt. In Keimlingsmazeraten verschiedener Fettsamen wurden mit Na₂SO₃ als Abfangmittel für 100 g Samen 33—100 mg I, der jodometr. bestimmt wurde, gefunden. Der aus Fettsamen gebildete I ist einmal das normale Atmungszwischenprod. des zunächst aus den Fetten gebildeten Zuckers, zum anderen wird als wahrscheinlich diskutiert, daß die Umbildung des Fettes in Zucker über I verläuft. (Biochem. Ztschr. 169. 482—89. Wien, Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.)

LOHMANN.

Julius Stoklasa und Josef Bareš, *Über den Mechanismus der Kohlenhydrat-spaltung bei der anaeroben Atmung der Pflanzenorgane*. Die Prozesse bei der anaeroben Atmung lassen sich nicht für alle Pflanzen verallgemeinern; der Kohlenhydratstoffwechsel ist spezif. Die anaerobe Atmung wird durch Enzyme, die Ähnlichkeit mit der Hefezymase aufweisen, hervorgerufen. Die 1. Phase ist die B. von *Milchsäure* aus Kohlenhydrat, die 2. Phase die Aufspaltung in CO₂ u. Alkohol, wobei intermediär auch *Acetaldehyd* nach der biochem. Abfangmethode von NEUBERG nachgewiesen wurde. Daneben entstehen *Essig-* u. *Ameisensäure*. Die Anoxybiose wird durch β -Strahlen des *Kaliums* ausgelöst. (Annalen d. Tschechoslowak. Akad. d. Landwirtschaft 1926. 42 Seiten. Sep.)

TRÉNEL.

Hugo Kaho, *Ein Beitrag zur Theorie der antagonistischen Ionenwirkungen der Erdalkalien auf das Pflanzenplasma*. VII. (Vgl. Keta et Comm. Univ. Dorpat A. V. 4

[1924]). Im Anschluß an Verss. über das mehr oder weniger schnelle Eindringen von Anionen durch die Zellwände führte jetzt der Vf. Verss. durch, die nicht nur die Giftigkeit der Anionen, sondern auch der Kationen zum Ziel hatten, u. besonders die Unters., welche Salzsätze diese Giftwrkkg. herabsetzen können. Aus sehr zahlreichen Verss. ergab sich, daß die Giftigkeit der Anionen in folgender Reihe abnimmt: $\text{CNS} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{NO}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{SO}_4$ u. die Kationen in folgender, wenn auch nicht ganz so eindeutiger Weise: $\text{Mg} \rightarrow \text{Ba} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ca}$. Die Salze der Erdalkalien verhalten sich demnach fast gleich denen der Alkalien. Was die entgiftende Wrkg. dieser Salze anbetrifft, so wurde festgestellt, daß diese sich umgekehrt proportional dem Eindringungsvermögen dieser Salze verhält. Hierfür gelten die angeführten Ionenreihen in umgekehrter Folge. (Biochem. Ztschr. 167. 25—37.) HAASE.

Hugo Kaho, *Über den Einfluß der Temperatur auf die koagulierende Wirkung einiger Alkalisalze auf das Pflanzenplasma*. VIII. (VII. vgl. vorst. Ref.) Es wurde auch hier, wie im vorstehenden Ref., die Epidermis des Rotkohls, die in Quadrate von 1 mm Kantenlänge geschnitten worden waren, zu den Verss. benutzt. Der untersuchte Temp.-Abschnitt war $0-36^\circ$, die angewandten Salze: *Chloride, Acetate, Sulfate, Citrate, Tartrate* u. *Nitrate* des *Kaliums* u. *Natriums*. Diese Salze erzielten mit steigender Temp. ihre maximale Koagulationswrkg., d. h. ihre tödliche Wrkg., was durch eine starke Permeabilisationssteigerung bei Temp.-Erhöhung erklärt wird. Anders verhalten sich die *Rhodanide, Jodide, Bromide* bzw. *Nitrate*, die zwei Maxima besitzen, u. zwar eins bei 0° u. eins bei 36° ; in den mittleren Temp.-Gebieten ist die Koagulationswrkg. am geringsten. (Biochem. Ztschr. 167. 182—94.) HAASE.

T. Kuroda, *Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die antiseptische Wirkung einiger Phenole und aromatischer Säuren*. Es wurde die antisept. Wrkg. des *Phenols*, der drei isomeren *Kresole* u. *Chlorphenole*, des *Thymols*, der *Benzoesäure* u. *Salicylsäure* auf das Wachstum von *Bact. coli* u. *Bac. prodigiosus* u. auf die Gärfähigkeit von Hefe untersucht. Für die Einstellung der $[\text{H}^+]$ (Bereich $\text{pH } 1,4-12,3$) dienten Pufferlsgg. nach SÖRENSEN. Die antisept. Wrkg. der Phenole u. auch der Säuren ist im sauren Gebiet am stärksten, am Neutralpunkt stark abgeschwächt, bei stark alkal. Rk. wieder gut nachweisbar. Neben der direkten Einw. der H- u. OH-Ionen sowie anderer Faktoren scheint die Erhöhung des Teilungskoeffizienten in saurer Lsg. zwischen Lipoiden u. W. eine Rolle zu spielen. Dieser war zwischen wss. $0,5\%$ ig. Carbonsäure u. Olivenöl (1:1) bei 18° u. 16-std. Schütteln bei neutraler Rk. 7,2, bei saurer 8,09. Die Oberflächenspannung wird in saurer Lsg. nicht verändert. (Biochem. Ztschr. 169. 281—91. Berlin, Pharmak. Inst. d. Univ.) LOH.

Ernest Linwood Walker und **Marian A. Sweeney**, *Chemotherapie bakterieller Infektionen*. I. *Wirkung von Acriflavin, Gentianaviolett und Mercurochrom bei experimenteller Infektion mit Bakterien*. *Acriflavin (Trypaflavin), Gentianaviolett* u. *Mercurochrom* hemmen die Infektion mit *Staphylokokken* intraperitoneal infizierter Mäuse, wenn sie kurze Zeit später intraperitoneal injiziert werden. Bei subcutaner Anwendung u. gegen *Streptokokken* u. *Friedländerbacillen* geringe oder gar keine Wrkg. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 26. 461—67. San Francisco, Univ. of California Med. School.) MEIER.

E. Tierchemie.

A. Leulier und **A. Charnot**, *Über das Cholesterin eines gasteropoden Weichtieres: Helix pomatia L.* Das Cholesterin der Weinbergschnecke ist identisch mit dem der Wirbeltiere. (C. r. soc. de biologie 94. 63—64. Lyon.) OPPENHEIMER.

Marcel Abeloos, *Über die Farbstoffe des Integuments der Seesterne*. Die gelben, orangen u. roten Farbstoffe des Hautpigments gehören zu den carotinoiden Pigmenten, die violetten zu den Carotinalbuminen. Die verschiedenen Stoffe können alle bei

einer Tierart (*Asterias rubens* L.) nachgewiesen werden. Der Nachweis wird durch das typ. Verh. gegenüber Lösungsmm. u. Fällungsmitteln usw. erbracht. (C. r. soc. de biologie 94. 19—21. WIMEREUX u. ROSCOFF, Stat. biol.) OPPENHEIMER.

David Landsborough Thomson, *Die Farbstoffe der Schmetterlingsflügel*. I. *Melanargia galatea*. Es konnte ein gelber Farbstoff vom F. 253° (korr.) von den Eigenschaften eines Flavons oder Flavonols isoliert werden. (Biochemical Journ. 20. 73—75. Univ. of Cambridge.) SPIEGEL.

Harold John Channon und **Geoffrey Arthur Harrison**, *Die chemische Natur des Unterhautfettes beim normalen und sklerematischen Kinde*. Sclerema neonatorum ist ein seltener Zustand, charakterisiert durch Auftreten harter Verdickungen des Unterhautgewebes. In Gefrierschnitten solcher Verdickungen zeigten sich zahlreiche Bündel doppelbrechender Krystalle, die zunächst, wahrscheinlich zu Unrecht, für Cholesterin oder Ester desselben gehalten wurden. Es wurden, um Vergleichsmaterial zu erhalten, die analyt. Konstanten des Unterhautfettes von 8 Kindern u. einem Erwachsenen ermittelt. Die J-Zahl war am niedrigsten bei der Geburt u. stieg vom 8. bis 12. Lebensmonat auf den Wert des Erwachsenen; entsprechend sinkt der F. mit dem Alter. Die VZ. ist fast konstant (200). In 4 Scleremafällen erschien das Fett von höherem F. u. etwas niedrigerer J-Zahl als bei n. Kindern gleichen Alters. Das Unterhautgewebe war in diesen Fällen abnorm reich an Cholesterin, Ca u. P. (Biochemical Journ. 20. 84—92. London, Univ. Coll.; Hosp. f. sick children.) SPIEGEL.

Pietro Saccardi, *Über die Natur des Melanogens*. Aus angesäuertem melanot. Urin läßt sich das *Melanogen* leicht mit Ä. oder besser mit Amylalkohol extrahieren. Der äth. Extrakt hinterläßt nach dem Verdampfen einen fl. Rückstand, der mit HCl u. m-Nitrobenzaldehyd intensive Violettfärbung ergibt. Das *Melanogen* selbst ist außerordentlich schwer zu isolieren. Da melanot. Urin die Ehrlichsche Diazok. gibt, wurde der aus dem äth. Extrakt erhaltene Rückstand mit Diazoniumchlorid behandelt; die Azoverb. wurde als rotbraune M. isoliert, F. gegen 113°, l. in A. Ein Pikrat bildet das *Melanogen* nicht. Mit dem von FISCHER u. HEPP dargestellten Bisdiazopyrrol ist das *Melanogen* nicht ident.; allem Anschein nach ist es ein Polymerisationsprod. eines Oxypyrrols. Die Oxydation des Pyrrols erfolgt im Organismus u. nicht durch Fermente des Urins. Bei Zusatz von Pyrrol zu Urin erfolgt nämlich keine *Melanogen*-bildung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 346—49. 1925. Camerino, Univ.) ZAND.

Victor Ross, *Über das Vorhandensein von Insulin in getrocknetem Pankreasbrot*. In bei 40° u. 15 mm Hg getrocknetem Pankreasbrot findet sich annähernd die gleiche Menge Insulin wie in dem frischen Ausgangsmaterial. (Amer. Journ. Physiol. 74. 579—82. 1925. Bloomfield, Plant Research Lab.) MEIER.

R. S. Allen und **John R. Murlin**, *Biuretfreies Insulin*. Methode zur Gewinnung eines blutzuckersenkenden Stoffes, der keine Biuretreaktion gibt, aus der Durchströmungsflüssigkeit von Schweinepankreas. Die Ausbeute ist nicht groß, das Prod. wird leicht unwirksam, unl. in schwachen Säuren u. W., l. in Spuren Alkalien. Aus wss. Extrakten des Pankreas läßt sich dies Prod. nicht gewinnen. (Amer. Journ. Physiol. 75. 131—39. 1925. Rochester, Dep. of Vital Econom. Univ. of Rochester.) MEIER.

Daniel J. Healy und **Alfred M. Peter**, *Die Wasserstoffionenkonzentration und die Basizität von Eigelb und Eiweiß*. p_H des Eigelbs frisch gelegter Eier 6,36, Eigelb p_H 8,24. Die Rk. des Eigelbs bleibt über mehrere Wochen konstant, die des Eiweißes wird mehr alkal. bis ca. p_H 9,6. Dies gilt für befruchtete u. unbefruchtete Eier. Bei Aufenthalt in CO_2 -Atmosphäre steigt die $[H^+]$ des Eiereiweißes an. (Amer. Journ. Physiol. 74. 363—68. 1925. Lexington, Kentucky Agricult. Exp. Station.) MEIER.

A. Blanchetière und **Léon Binet**, *Über den Gehalt verschiedener Organe des Hundes an Glutathion*. Die Organe des Hundes sind reicher an Glutathion als die des Kaninchens oder der Ratte. (Vgl. TUNNICLIFFE, Biochemical Journ. 19. 194;

C. 1925. II. 576.) Am reichsten ist die Leber (215—396 mg pro 100 g Gewebe). Es folgen Niere (264—306 mg), Milz (193—215 mg), Herzmuskel (107—136 mg), Skelettmuskel (58—89 mg) u. Lunge (74—87 mg). Synergist. wirkende Muskeln haben verschiedenen, s. ziemlich den gleichen Gehalt. Narkose mit Chloralose hat keinen merklichen Einfluß. (C. r. soc. de biologie 94. 494—96.) OPPENHEIMER.

Diego D'Amico, *Die Siderose des Augapfels*. Kritik älterer Arbeiten u. neue Verss. über den n. Fe-Gehalt der Bulbusgewebe u. über die Veränderungen durch den Einfluß exogenen Fe. (Ann. di ottalmol. e clin. oculist 53. 289—398. 1925. Rom, Clin. oculist.; Ber. ges. Physiol. 32. 884—86. 1925. Ref. ASCHER.) OPPENHEIMER.

L. Lematte und **L. Beauchamp**, *Beitrag zum Studium der Zusammensetzung des menschlichen Gehirns*. Nach einer eingehenden Beschreibung der Untersuchungsmethoden werden in einer Tafel die Mengen der anorgan. Stoffe, die sich im trockenen, wie im wss. Auszug befanden, zusammengestellt. Die Mengen der einzelnen Stoffe sind in den verschiedenen Lebensaltern in verschieden hohem Maße vorhanden. Den relativ größten Anteil macht stets die Phosphorsäure aus. Mit zunehmendem Alter nimmt der W.-Gehalt ab u. der Gehalt an Phosphorsäure- wie an Na-Salzen zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 578—80. 1925.) HAASE.

Marcel Labbé, **Jean Heitz** und **F. Nepveux**, *Calcium-, Magnesium- und Cholesteringehalt der Arterien in einem Fall atheromatösen Diabetes*. Kasuistik. Die Arterienwände eines Diabetikers zeigten einen auffallend hohen Ca- u. Mg-Gehalt, dem eine Erhöhung des Cholesterins parallel lief. (C. r. soc. de biologie 94. 104—06. Paris.) OPPENHEIMER.

E_g. Tierphysiologie.

K. Bahn, *Zur Frage der spezifisch-dynamischen Eiweißwirkung*. Die spezif.-dynam. Wrkg. ist ein direkt am Zellprotoplasma angreifender Reiz. Seine Intensität wird bestimmt durch die Tonuslage des vegetativen Nervensystems, wobei eine gewisse umgekehrte Proportionalität zwischen Grundumsatz u. spezif.-dynam. Wrkg. besteht. Die Hormone wirken demnach auf dem Umwege über den Grundumsatz in dem Sinne, daß ein erhöhter Grundumsatz die potentielle Energie der Körperzellen bei Eiweißzufuhr herabsetzt u. umgekehrt. Die Hormone ihrerseits sind wieder in ihrer Wirksamkeit abhängig von der Elektrolytverteilung an der Zelle, deren vornehmster Regulator das vegetative Nervensystem ist. (Münch. med. Wchschr. 73. 315—17. Rostock, Univ.) FRANK.

S. Loewe, **F. Lange** und **W. Faure**, *Die Wirksamkeit des Zyklushormons bei peroraler Zuführung*. Zu den Verss. wurde ein selbsthergestelltes Ovarialhormon benutzt. Es zeigte sich, daß das Hormon auch in gewissem Sinne peroral wirksam war, man braucht aber eine etwa 20-mal so große Menge als bei subcutaner Applikation. Bei Prüfung peroral zu verwendender Handelspräparate wurden gelegentlich Zubereitungen angetroffen, die bei quantitativer Auswertung zwar nicht vollkommen hormonfrei waren, der Wirkungswert der besten dieser Präparate erreichte aber nie auch nur 1 Mäuseeinheitswert pro Menschendosis. Ein neuestes, perorales Trockendrüsenträckerpräparat, das für sich den Vorzug in Anspruch nimmt, biolog. geprüft zu sein, enthielt nur $\frac{1}{37}$ des Wirkungswertes der bestwirksamen, nicht im Handel befindlichen Trockendrüsenträckerzubereitungen vom Vf. geprüfter Präparate. Da die therapeut. Dosis bei der Frau sicherlich ein nicht unbeträchtlich Vielfaches derjenigen der Maus betragen muß, ist es erklärlich, warum noch nie ein überzeugender Erfolg erzielt worden ist. Vf. fordert eine biolog. Standardisierung für die Hormonpräparate des Handels so gut wie für Insulin- u. Hypophysenpräparate. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 310—13. Dorpat, Univ.) FRANK.

Benno Hurwitz, *Ein mit „Thyreoid Dispert“ (Krause-Medico) behandelter Fall von echtem Zwergwuchs*. Vf. konnte mit dem standardisierten Präparat „Thyreoid

Disperit“ der Krause-Mediko-Gesellschaft, München, bei einem Fall von Wachstumsstörung rein thyreogener Natur deutliche Erfolge erzielen. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 452—53.) FRANK.

H. Flechtner, *Klinische Erfahrungen ovarieller Substitutionstherapie mit Ovowop (Ovarion), einem neuen, biologisch geprüften Ovarialpräparat*. Bericht über ein neues Ovarialpräparat *Ovowop* (Herst. T e t o w o p, A.-G., Berlin), das nach einem besonders schonenden Trocknungsverf. hergestellt wird. Es bewährte sich bei der Behandlung von hypoplast. Zuständen des inneren Genitalsystems, bei Ausfallserscheinungen u. klimakter. Beschwerden. (Münch. med. Wchschr. 73. 320. Breslau, Univ.) FRANK.

W. Popow, *Zur Frage über das Geschlechtshormon von Manoilow bei einigen endokrinen Erkrankungen*. Die Rk. von MANOILOW (Wratschbnaja Gaseta 1923. No. 15), durch die man fehlerlos das Geschlecht des Menschen bestimmen kann, ist zweifellos vom Geschlechtshormon abhängig. Ihre Veränderung bei innersekretor. Kranken läßt vermuten, daß das Resultat der Reaktion von der Intensität der Oxydationsprozesse abhängt. (Münch. Med. Wchschr. 72. 2139—41. 1925. Petersburg, Chirurg. Klinik der Militärmedizin.) HÜCKEL.

Swale Vincent, *Weitere Beobachtungen über Änderungen in den Nebennieren unter wechselnden Bedingungen*. Wenn weiße Ratten Körperarbeit leisten müssen, so sinkt bei Kälte ihre Körpertemp. u. der Gehalt der Nebennieren an chromaffiner Substanz nimmt ab, während bei hoher Außentemp. ihre Bluttemp. steigt u. die Nebennieren keinen chromaffinen Verlust anzeigen. Bei 18—20° sind Körpertemp. u. Nebennieren unverändert. — Es scheint nur die Abnahme der Körpertemp., nicht die Ermüdung, die Nebennieren zu beeinflussen. — Wenn man zuvor Adrenalin injiziert, tritt bei Kälte u. Ermüdung bis zum Kollaps keine Abnahme der Chromaffinität ein. — Zwischen Nebennierenmark u. „oestrous cycle“ besteht eine bestimmte Beziehung: Im späten Oestrous- u. Post-oestrous-Stadium ist die chromaffine Substanz der Nebennieren stark reduziert. (Journ. of Physiol. 61. III—IV. Middelsex Hosp. School.) MÜLLER.

Albert T. Walker, *Eine Verhinderung der Ovulation des Huhns durch die intraperitoneale Verabfolgung frischer Substanz des Hypophysenvorderlappens*. Durch intraperitoneale Injektion von frischem Hypophysenvorderlappenextrakt wird die Ovulation der Henne (White Leghorus) vollständig gehemmt, dabei Verkleinerung des Ovariums u. degenerative Prozesse in den unreifen Follikeln. Gleiche Verabfolgung von Salzlsgg., Muskelextrakt zeigen die Wrkg. nicht. (Amer. Journ. Physiol. 74. 249—56. 1925. Univ. of California, Dep. of Anatomy.) MEIER.

A. D. Macdonald, *Die Wirkung von Hypophysenextrakten auf die Darmmuskulatur*. Die in der Hypophyse vorhandenen, den Darm stimulierenden Substanzen, deren Spezifität bezweifelt wird, sind I. in A. u. gegen Alkali widerstandsfähiger als andere Extraktivstoffe der Drüse. (Quart. Journ. of exp. physiol. 15. 191—200; Ber. ges. Physiol. 33. 420—21. 1925. Edinburg, Dep. of physiol. Ref. v. VOSS.) OPPENHEIMER.

István Weiss und Albert Telbisz, *Untersuchungen über die Wirkung des Hinterlappens der Hypophyse*. Die Resorption subcutan beigebrachten NaJ wird durch *Pituitrin* beschleunigt. (Magyar orvosi arch. 25. 380—86. 1924; Ber. ges. Physiol. 33. 421. 1925. Ref. WEISS.) OPPENHEIMER.

W. Koskowsky, *Der Einfluß des Histamins auf die Darmsekretion des Hundes*. Subcutane Injektion von Histamin bewirkt Steigerung des Dünndarmsaftes am Fistelhunde mit Erhöhung des Gehalts an Invertase u. Amylase. Das Optimum der [H] für die Invertase liegt bei 10⁻⁶. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 26. 413—19. JOHNS HOPKINS Univ., Pharmacol. Labor.) MEIER.

W. Raab, *Das hormonal-nervöse Regulationssystem des Fettstoffwechsels*. Während 15—20 Stdn. dauerndem Hungern nimmt bei Hunden das Blutfett etwas zu. — Ohne Einfluß auf die Fettmenge im Blut sind subcutane Injektionen von *Thyreoidin*,

Insulin, Keimdrüsensubstanz, *Epiphysenextrakt*. *Pituitrin* (ab 5 ccm) oder *Pituitrin* bewirken eine mehrere Std. andauernde starke Abnahme des Blutfetts. — Pituitrininjektion in die Hirnventrikel wirkt schon in Mengen von 0,18 ccm ab. — Der Effekt fehlt oder ist gering, wenn Infundibulum u. Tuber cinereum mehr oder weniger vollständig zerstört sind; er fehlt nach Durchschneidung des Halsmarks am V.—VI. Segment; er fehlt vorübergehend nach Durchschneidung des Splanchnicus. — Die Pituitrinwrkg. auf das Blutfett wird durch *Adrenalin* u. *Insulin* gestört, nicht durch *Hypophysenvorderlappenpräparate*. — Adrenalin allein bewirkt auch Abnahme des Blutfettes, aber weniger stark u. kürzer dauernd als nach Pituitrin. Nach oben genannten Gehirnverletzungen ist die Adrenalinwrkg. erhalten oder nur verdeckt. Durch Einnahme von Traubenzucker sinkt, auch nach Gehirnverletzungen, das Blutfett stark.

Die Ketonkörper des Blutes steigen im Hungern an, je länger um so höher. Sie bleiben unbeeinflusst durch Thyreoidin, Keimdrüsenpräparate u. Zirbeldrüsenextrakt; sie steigen stark an durch Adrenalin (Senkung durch Zuckerezufuhr), fallen zunächst durch Insulin, aber nehmen dann stark zu; der Anstieg kann durch Zuckerezufuhr verhindert werden. Pituitrin senkt den Anstieg der Ketonkörper stark unter die Norm. — Es besteht kein gesetzmäßiger direkter Zusammenhang zwischen Fett- u. Zuckergehalt des Blutes. — Bei jedem Verlust von Leberglykogen (Hunger, Adrenalin) wird Fett aus den Depots mobilisiert u. in Kohlenhydrate mit Ketonkörpern als Zwischenprod. verwandelt. Diese Fettmenge ist unabhängig vom Fettgehalt der Leber. Insulin hemmt den Verbrauch des Leberglykogens. — Die Hypophyse mit Ausschluß des Vorderlappens beeinflusst den Fettstoffwechsel direkt, indem das Fett in der Leber anders als n. u. nicht zur Kohlenhydratsynthese abgebaut wird. Die Angriffspunkte sind die Zentra des Tuber cinereum u. des Infundibulums mit Bahnen über das Halsmark u. den Splanchnicus. Es bestehen nahe Beziehungen zum Wärmehaushalt. Die hypophysäre intrahepatale Fettverbrennung scheint der Wärmebildung zu dienen, die durch Insulin u. Adrenalin regulierte Form des Fettabbaus der Versorgung der Gewebe mit Zucker. — Pituitrin hemmt die Adrenalin- u. Insulinwrkg. auf die Kohlenhydrate, die für die Umwandlung von Fett in Kohlenhydrat von Bedeutung ist. Adrenalin u. Insulin hemmen die direkte Fettverbrennung. — Schilddrüse, Keimdrüsen, Zirbeldrüsen u. Vorderlappen der Hypophyse wirken nur indirekt auf den Fettstoffwechsel. So regen die Keimdrüsen die Hypophysensekretion an, die Schilddrüse steigert den Eiweißabbau. — Hypophysäre u. cerebrale Fettsucht entstehen infolge mangelhafter Verbrennung des nicht unmittelbar zur Kohlenhydratneubildung nötigen Fettüberschuß. — Wenn die Pituitrinpräparate bei Fettsucht versagen, so ist die Dose entweder zu niedrig, oder die Zentra sind in ihrer Reaktionsfähigkeit gestört. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 49. 179—269. Prag.) MÜLLER.

Estelle E. Hawley und **John R. Murlin**, *Der veränderte Stoffwechsel normaler Tiere unter Insulinbehandlung*. Gleichzeitige Best. des O₂-Verbrauches, CO₂-Abgabe u. der Blutzuckeränderung durch Insulin über mehrere Std. Es besteht keine Parallele zwischen Änderung des respirator. Stoffwechsels u. der Blutzuckeränderung. (Amer. Journ. Physiol. 75. 107—31. 1925. Rochester, Dep. of Vital Econ. Univ. of Rochester.) MEIER.

Edmund Nobel und **Richard Priesel**, *Insulinversuche an Ratten*. Vers., Insulin an weißen Ratten zu eichen. Als Vergleichsdosis wird diejenige genommen, bei der alle gespritzten Tiere sterben. Diese ist für eine Reihe von Präparaten 20 klin. Einheiten. (Phag, Wellcome, Kahlbaum, Chemosan, Norgino). Einzelne, Insulin Gans u. Chemosan R 24, verhielten sich anders, beim ersten starben schon bei 10 Einheiten alle Tiere, beim letzten bei 10 Einheiten keins. Doch war dieses am Menschen ebenso wirksam wie die andern. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 48. 1—5. 1925. Wien, Kinderklinik.) MEIER.

H. Simmich, *Zur Insulinstandardisierung am Phlorizin-Hund*. Versuch, die Insulinwrkg. durch den Einfluß auf die Zuckerausscheidung des Phlorizin diabet. Hundes zu eichen. Ohne u. mit gleichzeitiger Fütterung von Traubenzucker wird durch Insulin kein konstanter Effekt erzielt. Auch die Best. des Verhältnisses Harn N: Dextrose gibt keine eindeutigen Werte. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **48**. 119—25. 1925. Berlin.) MEIER.

D. Adlersberg, *Die antagonistische Wirkung des Insulins und des Hypophysenhormons auf den Wasserhaushalt*. Die antidiuret. Wrkg. des Insulins (SEREBRIJSKI u. VOLLMER, S. 1668) ist nicht immer konstant. (Biochem. Ztschr. **169**. 129—31. Wien, I. med. Univ.-Klin.) OPPENHEIMER.

Richard Wagner, *Insulin in der Behandlung der Säuglingstoxikosen*. Vf. empfiehlt sowohl in Fällen von Toxikosen als auch bei chron. ernährungsgestörten Säuglingen eine kombinierte Zucker-Insulinbehandlung zu versuchen. Vermutlich fördert der Mechanismus der Zuckerverbrennung die W.-Bindung im Gewebe. (Dtsch. med. Wehschr. **52**. 409—10. Wien, Univ.) FRANK.

K. Okashima und **J. Ohkuni**, *Ein Beitrag zum Mechanismus der Insulinwirkung*. Eine elektrokardiographische und biochemische Studie. Mit sinkendem Blutzucker-gehalt nach Insulin wird die T-Zacke im Elektrokardiogramm niedriger, während intravenöse Traubenzuckerinjektion die Zacke nicht erhöhte. Die erwähnte Insulinwrkg. läßt sich durch Adrenalin oder Atropin hemmen. (Journ. of orient. med. **3**. 32—43; Ber. ges. Physiol. **33**. 409. 1925. Kyoto, Kinderklin. Ref. LAQUER.) OPP.

J. Giaja und **X. Chahovitch**, *Wirkung des Insulins auf den „Spitzen-Umsatz“*. Bei Ratten sinkt der Umsatz fast auf die Hälfte durch Insulin. Auch der Effekt von Traubenzucker auf den O₂-Verbrauch nimmt ab. (C. r. soc. de biologie **94**. 224. Belgrad.) MÜLLER.

Horace A. Shonle, *Die Herstellung und Chemie des Insulins*. Sehr klare u. ausführliche Beschreibung der Geschichte der Entdeckung, der Herst. im Fabrikbetriebe mit vielen Einzelheiten u. der Eichung, sowie der chem. Eigenschaften des Insulins. (Journ. Chem. Education **3**. 134—47. Lilly Res. Labb. Indianapolis.) MÜLLER.

André Choay, *Über Konservierung von Insulin*. Aufnehmen des mit 92% ig. A., dann mit Ae. gewaschenen Prod. in $\frac{1}{1000}$ -n. Säure u. Zusatz von 3%₀₀ Trikresol. Nach 2 Jahren trockener Aufbewahrung u. 18 Monaten in Lsg. fand Vf. keine Abweichung der Wrkg. — Dasselbe wurde bei Lsgg. in Ampullen konstatiert. (C. r. soc. d. biologie **94**. 178—79. Paris.) MÜLLER.

J. W. Grott, *Beeinflußt Trypsin den Blutzucker-gehalt?* Auf Trypsininjektion erfolgt Hyperglykämie. Überlegungen werden angestellt, ob das Ergebnis eine Folge der Beseitigung des Insulins durch Trypsin sein kann. (C. r. soc. de biologie **94**. 541—43. Warschau, Clin. méd. Prof. MODRAKOWSKI.) OPPENHEIMER.

Johann Mosonyi, *Zur Magensaftsäurebildung aus den Chloriden des Blutes*. Cl nimmt während der HCl-Sekretion des Magens im Blut ab. Besprechung der Theorien, die sich mit der HCl-B. befassen. (Biochem. Ztschr. **169**. 120—24. Buda-pest, physiol. Inst. d. Univ.) OPPENHEIMER.

Hermann Regelsberger, *Über die Einwirkung des Scopolamins auf das Säure-Basengleichgewicht des Blutes und die Atmungsregulation*. Scopolamin bewirkt beim Gesunden (0,0005 g) u. beim empfindlichen Kranken (Parkinsonismus 0,00025 g) Erhöhung des CO₂-Bindungsvermögens des Blutes mit Verschiebung der Rk. ins Alkal., CO₂-Partialdruck der Alveolarluft dabei meist erniedrigt, manchmal gegen die Norm erhöht, doch nicht genug, um die Alkalose des Blutes zu kompensieren. Atmungsgröße unverändert. Harn ebenfalls alkal. Kombination mit Morphin ist also deswegen vielleicht zweckmäßig, weil bei ähnlicher schlafmachender Wrkg. die im Sinne einer Säuerung der Blutrk. gerichtete Wrkg. von Morphin durch die ent-

gegengesetzte des Scopolamins kompensiert wird. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 150. 208—31. Erlangen, Med. Klinik.) MEIER.

K. G. Hancher, Marjorie Hupper, Nathan F. Blau und John Rogers, *Die Änderungen des Blutzuckers im Gefolge experimenteller Schilddrüsenfütterung.* Bei Vergleich der Wrkg. von Schilddrüsenpräparaten auf den Blutzucker des Hundes ergab sich, daß bei oraler Zufuhr ein selbstangefertigter Glycerinauszug frischer Schilddrüse eine weit stärkere blutzuckersteigernde Wrkg. hatte als mehrere Handelspräparate bei gleichem Jodgehalt der verfütterten Menge. Der Glycerinauszug wurde nach Abdampfen des W. durch Zusatz von Kartoffelmehl zu einer festen Masse verarbeitet, nur so bleibt seine Wrkg. längere Zeit konstant. (Amer. Journ. Physiol. 75. 1—5. 1925. New York, Cornell Univers.) MEIER.

Edwin A. Riesenfeld, Anton R. Rose und I. Handelman, *Die Verteilung von anorganischem Phosphor im Blute von Neugeborenen.* (Americ. Journ. of dis. of childr. 29. 611—17; Ber. ges. Physiol. 33. 402. 1925. New York, Pediatr. serv. Harlem hosp. a. dep. of chem. Fordham univ. Ref. KÜRTEŃ.) OPPENHEIMER.

Aurelio Cossu, *Untersuchungen über die Viscosität von Eiweißlösungen unter dem Einfluß von Jod.* Ochsenblut mit steigender Konz. von J-KJ-Lsg. versetzt. Bis zu 0,0035 g-Äquivalenten J pro l geringe Änderung der Viscosität. Zunahme zwischen 0,0035 u. 0,075 g. Darüber hinaus besonders schnelle Zunahme u. Trübung. Grund: durch J bedingte physikal.-chem. Modifikation des Eiweißmoleküls (Übergang des Hydroxols in das Hydrogel). Bei 0,150 g J-Äquivalent Ausflockung u. schnelle Abnahme der Viscosität. Verss. mit A. (95% rein u. mit gel. J) ergeben ähnliche Resultate. Der mit der Ausfällung verbundene Viscositätsumschlag tritt bei alkoh. J-Lsg. früher ein als mit A. allein. Zusatz von J in Substanz veranlaßt Fällung, desto stärker je größer die J-Menge. Viscosität der Fl. (Nd. entfernt) sinkt zunächst, steigt dann wieder, um wieder mit steigendem Zusatz abzunehmen. Es handelt sich dabei um fraktionierte Fällung der verschiedenen Eiweißkörper. (Arch. di fisiol. 22. 399—415; Ber. ges. Physiol. 33. 257—58. 1925. Sassari, Istit. di materia med. e farmacol. sperm. Ref. KAISER.) OPPENHEIMER.

C. M. Wilhelmj und Moyer S. Fleisher, *Die Beziehung der Schilddrüse zur Oberflächenspannung des Blutplasmas. I. Die Wirkung von Schilddrüsenexstirpation. II. Die Wirkung von Schilddrüsenextrakt und Thyroxin.* Bei Meerschweinchen nimmt meist die Oberflächenspannung des Blutplasmas 19—22 Tage lang nach Schilddrüsenexstirpation zu. Sie hält anscheinend dauernd an. — In 20 von 27 Fällen nahm nach Thyroxinfütterung die Oberflächenspannung ab. Nach Schilddrüsenfütterung (10 Tage) trat das gleiche ein. Es scheinen n. vorkommende oberflächenakt. Stoffe infolge gesteigerten Zellstoffwechsels reichlicher als n. im Blut vorhanden zu sein. (Journ. Exp. Med. 43. 179—93. 1925. St. Louis.) MÜLLER.

G. Myhrman, *Über die Pituitrinhyperglykämie und ihre Beeinflussung durch intravenöse Ca- und K-Injektion.* Pituitrin bewirkt beim Kaninchen bei einigen Tieren starke Blutzuckersteigerung, bei anderen nur geringe, der immer eine Senkung nachfolgt. Es kann auch primäre Senkung, folgende Steigerung u. erneute Senkung eintreten. Die Rk. ist bei einzelnen Tieren nicht konstant. Vorherige Injektion von Ca oder K verstärkt die Blutzuckererhöhung. Da Pituitrin eine Hydrämie macht, bleibt offen, ob diese Wrkg. auf einer Vermehrung der absol. Zuckermenge oder Verminderung der Hydrämie beruht. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 48. 166—73. 1925. Eksjö, Militär-Krankenhaus.) MEIER.

V. Calvo-Criado, *Untersuchungen über den Hämoglobinabbau durch Gewebsextrakte.* Hämoglobin wird durch Extrakt aus Leber, Haut, Lunge, Niere, Muskel in der Reihenfolge entsprechender Stärke abgebaut; die Wrkg. des Leberextraktes wird durch Zusatz von Milzextrakt, der selbst wenig wirkt, verstärkt. (Biochem. Ztschr. 164. 61—75. 1925. Bern, Physiol. Inst.) MEIER.

J. T. Irving und H. D. Kay, Die „in vivo“-Permeabilität der roten Blutkörperchen des Kaninchens. Die reduzierenden Stoffe sind zum allergrößten Teil im Blutplasma enthalten, nicht in den Erythrocyten. Zusatz von die Gerinnung hindernden Mitteln, wie Oxalat oder NaF oder *Heparin* zum entnommenen Blut ändert die Permeabilität der roten Blutzellen für reduzierende Stoffe vollkommen. Der Zucker des Plasmas sinkt von 0,17 auf 0,14 u. die reduzierende Substanz der Erythrocyten steigt dementsprechend von 0,045 auf etwa 0,1, während der Gesamtzuckergehalt sich nicht ändert. — Nach Injektion von *Insulin*, durch Hitze oder Alkali inaktiviertem *Insulin* oder *Pepton* nimmt in vivo die reduzierende Substanz der Erythrocyten relativ u. absol. zu. „*Insulin*“ enthält ein thermostabiles Prod., das die Permeabilität der Erythrocyten verändert, aber die Blutzuckersenkung nicht bewirkt. — Es ist fast sicher, daß im Stadium der Krämpfe bei sogenannter „Hypoglykämie“ noch Traubenzucker im Blut des Kaninchens vorhanden ist. (Journ. of Physiol. 61. 112—21. Cambridge.) MÜ.

Julius Förster, Die Wirkung des Luftdrucks auf den Gaswechsel der roten Blutkörperchen. Blut der bei vermindertem Druck lebenden Tiere hat einen wesentlich größeren O₂-Verbrauch als das Blut der unter den atmosphär. Druckbedingungen der Ebene lebenden Tiere, u. zwar vermutlich deshalb, weil es reicher ist an jungen Zellen. (Biochem. Ztschr. 169. 93—99. Budapest, Pázmány-Péter-Univ.) OPPENHEIMER.

Anton Fischer und Heinrich Weiß, Über den Tyrosin- und Tryptophangehalt der Serum-eiweißkörper unter normalen und pathologischen Verhältnissen. Tyrosin-gehalt der mit A. gefällten Plasma-eiweißkörper wurde bei zahlreichen Krankheiten unverändert, freies Tyrosin im Serum nicht gefunden. Tryptophangehalt bei den meisten Krankheiten gleich dem n., bei einigen (darunter besonders Krebskranke) erniedrigt, bei anderen (darunter besonders Lueskranke) erhöht. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 48. 111—18. 1925. Wien, Physiol. Inst.) MEIER.

J. Voigt, Ein Verfahren zum Charakterisieren von Schutzkolloiden und zum Studium feinsten Veränderungen in eiweißhaltigen Flüssigkeiten (Serum, Plasma). Die Teilchenzahl eines geschützten Hydrosols wird erheblich durch das Schutzkolloid beeinflußt. Je weniger Teilchen das Schutzkolloidsol enthält, desto mehr Teilchen des zu schützenden Metallsols werden an einem Schutzkolloidteilchen gebunden, d. h. die Teilchenzahl des Metallsols vermindert. Zur Charakterisierung eines Schutzkolloidsols wird die Veränderung seiner Teilchenzahl durch Salzzusatz ermittelt u. die Teilchenzahl durch Mischen mit einem Goldsol bekannter Teilchenzahl bestimmt. Je weniger Teile vorhanden sind, desto mehr Goldteile werden an eins gebunden, die Zahl der nach Mischung vorhandenen Goldteilchen entspricht derjenigen des Schutzkolloids. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 48. 226—32. 1925. Göttingen.) MEIER.

Corrado Sestini, Über die Menge des Cholesterins und der Fettsäuren und ihr Verhältnis zueinander im Blutserum bei experimentellem Hyperthyroidismus. Geringe Verminderung der Fettsäuren u. deutliche aber inconst. Vermehrung des Cholesterins beim Kaninchen nach kleinen Dosen Schilddrüsen. Auch Cholesterin nimmt ab, wenn Dargebung längere Zeit fortgesetzt oder größere Dosen gegeben werden. Die Verringerung der Fettsäuren kann aber so viel stärker sein als die des Cholesterins, daß von einer Cholesterinämie gesprochen werden kann. (Biochem. e terap. sperim. 12. 293—306. 1925; Ber. ges. Physiol. 33. 882. Florenz, Istit. di patol. med. Ref. KAISER.) OPP.

E. K. Wolff und K. Frankenthal, Über die Verteilung der Lipide im Serum. Ein Beitrag zu den Serumveränderungen bei Syphilis. Im Gegensatz zu n. Scra ist bei syphilit. die Globulinfraktion ärmer, die Albuminfraktion reicher an Lipoiden. (Krankheitsforschung 1. 445—56; Ber. ges. Physiol. 33. 402. 1925. Berlin, Pathol. Inst. Ref. E. K. WOLFF.) OPPENHEIMER.

Francesco Albano, Einfluß der Thyreoidektomie auf den Cholesteringehalt des Blutserums und der Nebennieren. Nach Schilddrüsenentfernung nimmt Cholesterin im

Blut ab, in den Nebennieren zu. (Gazz. internaz. med.-chir. 1925. 185—87; Ber. ges. physiol. 33. 402—03. 1925. Neapel, Istit. di patol. med. Ref. KAISER.) OPP.

Robert E. Mark, *Über den Einfluß von Nahrungsfaktoren auf den Serumeiweißgehalt*. Gleichzeitiger Hunger u. Durst erhöht den Serumeiweißgehalt, Rückgang auf Wasserzufuhr oder Wasser- u. Nahrungszufuhr. Zugabe von Fleisch zu ausreichendem Futter erhöht den Serumeiweißgehalt, Zugabe von Speck erniedrigt ihn, Zucker hat keinen deutlichen Einfluß. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 212. 95—102. Wien, Physiolog. Institut.) MEIER.

Wilhelm Starlinger, *Über das Verteilungsverhältnis der Eiweißkörpergruppen in tertiärsyphilitischen Seren bei positiver Komplementbindungsreaktion*. Nach der früher beschriebenen gravimetr. Methodik (vgl. S. 2817) war in den tertiärsyphilit. Seren im allgemeinen die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Halbsättigungsfraction absolut u. relativ verringert, die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Ganzsättigungsfraction vermehrt. (Biochem. Ztschr. 169. 449—53. Wien, II. med. Univ.-Klinik.) LOHMANN.

Herm. Bennhold, *Über die Adsorptionsfähigkeit der Serumkolloide tubulär Nierenkranker gegenüber Farbstoffen*. Kongorot verschwindet sehr schnell aus dem Blut tubulär Nierenkranker. — Eine 0,045%ig. Lsg. von Naphtholgelb-S diffundiert wss. 4,5-fach schneller in Gelatine als mit Normalserum. Diese Diffusionshemmung ist bei Serum tubulär Nierenkranker unabhängig vom Eiweißgehalt herabgesetzt. Auch in dem letzten Stadium der Schwangerschaft, bei hohem Fieber infolge sept., citriger Prozesse findet man geringe Herabsetzung. — Das Kongorot ist im $\frac{2}{3}$ Blut tubulär Nierenkranker abnorm locker u. unvollständig gebunden. Es wird daher schnell aus der Blutbahn entfernt. — Bei Amyloiderkrankung fängt das Amyloid vital den Farbstoff ab. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 49. 71—94. München.) MÜLLER.

A. H. Roffo und **B. Barbará**, *Aktivierung des Ophidiengiftes durch das Serum von Tumorträgern*. Verss., die serolog. Beziehungen zwischen verschiedenen Schlangengiften u. dem Serum von tumorbehafteten Ratten u. Menschen klarzustellen. (Bol. del inst. de med. exp. 1. 412—16. 1925; Ber. ges. Physiol. 33. 847. Ref. ROFFO.) OPPENHEIMER.

B. Sbarsky, *Zur Kenntnis des Mechanismus der Immunitäterscheinungen*. I. Mitt. *Die Adsorption des Diphtherietoxins durch Meerschweinchen- und Rattenerythrocysten*. Die Adsorption von Toxin durch Blutkörperchen geht mit der Empfindlichkeit der betreffenden Tierart gegen das Toxin parallel. (Biochem. Ztschr. 169. 113—16. Moskau, bioch. Inst. des Kom. f. Volksges.) OPPENHEIMER.

S. Winokurov und **D. Konstantinowskaja**, *Zur Frage der Bedeutung des Acetons in der Pathogenese der periodischen Atmung*. Intravenöse Infusion von Aceton ruft beim Hunde rhythmische Atemstörungen hervor. Doch erst bei Konz. (0,85—2% im Blut), wie sie beim menschlichen Diabetes nicht beobachtet werden. Die Coma-atmung des Diabetikers ist wohl nicht nur auf das Aceton zu beziehen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 48. 47—51. 1925. Odessa, Inst. f. Pathol. Phys.) MEIER.

Oertel und **F. Kieferle**, *Ernährungsversuche mit Silomilch*. Verss. am Meerschweinchen u. am Säugling beweisen die biolog. Hochwertigkeit der Silomilch, welche sicher nicht allein durch das A- u. C-Vitamin, sondern durch einen höheren Gehalt an akzessorischen Nährstoffen überhaupt bedingt ist. (Münch. med. Wchschr. 72. 2097 bis 2100. 1925. München, Kinderklinik.) HÜCKEL.

G. Mouriquand und **A. Leulier**, *Hunger und Cholesterin im Blut und in einigen Organen des Meerschweinchens*. Der Cholesteringehalt von Leber, Lunge, Milz, Nebennieren ist im Hunger im Gegensatz zur Avitaminose (vgl. S. 1838) nicht verändert. Nur das Blut zeigt eine geringe Erhöhung über die Norm. (C. r. soc. de biologie 94. 533—34. Lyon.) OPPENHEIMER.

Alfred F. Hess, *Die antirachitische Aktivierung von Nährstoffen und von Cholesterin durch ultraviolette Strahlen*. (Vgl. S. 1837.) Chem. reines Cholesterin u. Phyto-

sterin, die durch ultraviolette Strahlung im antirachit. Sinne aktiviert werden, müssen chem. einer Umlagerung unterliegen, denn das Absorptionsspektrum ihrer Lsg. in A. zeigt typ. Änderungen. (Journ. of the Americ. med. assoc. 84. 1910—1913. 1925; Ber. ges. Physiol. 33. 855—56. New York, Pathol. laborat. Columbia univ. Ref. GY-ÖRGY.)

OPPENHEIMER.

L. Randoin und E. Lelesz, *Avitaminose B, Glykämie und Glykogenreserven*. Mangel an Vitamin B bringt das Glykogen aus der Leber nicht zum Schwinden. Zahlreiche andere Ergebnisse sind darauf zurückzuführen, daß neben der Avitaminose auch eine kalor. Unterernährung bestand. In den ersten Tagen der Avitaminose tritt eine geringe Hypoglykämie auf, in den späteren Stadien nimmt der Blutzucker zu, wobei der gebundene Zucker im Blut nur um ein Geringes ansteigt. (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 15—29. Paris, Stat. centr. des recherc. sur l'alimentat.)

OPPENHEIMER.

Z. Ernst und Gy. Förster, *Experimentelle Untersuchung über die fördernde Wirkung von Kohlenhydraten auf die Oxydation der Acetessigsäure*. Wie Dextrose die Acetessigsäureoxydation fördert (SHAFFER) so fördern auch andere Monosaccharide, Mannit, Glycerin, Mono- u. Tributyrin. Hemmend wirken ein- u. zweiwertige Alkohole, Aldehyde, Di- u. Polysaccharide. (Magyar orvosi arch. 25. 363—367. 1924; Ber. ges. Physiol. 33. 256. 1925. Autoref.)

OPPENHEIMER.

Paul Mahler, *Über die Wirkung verschiedener Zucker auf die Salzsäuresekretion des Magens*. Galaktose, Glucose, Maltose regen die HCl-Sekretion stärker an als Lactose, Lävulose u. Arabinose. Saccharose nimmt eine Mittelstellung ein, mit ihr schwanken die auch mit den anderen Stoffen ungleichen Ergebnisse am stärksten. (Wien. Arch. f. inn. Med. 10. 549—58; Ber. ges. Physiol. 33. 380—81. 1925. Prag, Med. Klin. R. JAKSCH-WARTENHORST. Ref. DRESEL.)

OPPENHEIMER.

Fusakichi Nakazawa, *Untersuchungen über die Resorption einiger Nährstoffe in den einzelnen Teilen des Verdauungskanales*. Geprüft wurden Glucose, Glykokoll; Fettsäuren, Pepton u. NaCl. Es ergeben sich physiolog. aber auch prakt. wichtige Gesichtspunkte für die Resorption bei Herbivoren u. Carnivoren in den einzelnen Darmabschnitten. (Tohoku journ. f. exp. med. 6. 130—59; Ber. ges. Physiol. 33. 382—83. 1925. Ref. KRZYWANEK.)

OPPENHEIMER.

Helen S. Mitchell, *Eiereiweiß gegen Casein als Eiweißanteil bei der Rattendiät*. Für das Wachstum junger Ratten ist Eiereiweiß von etwas geringerem Werte als Casein. Je höher die prozentuale Eiweißgabe ist, desto mehr fällt dieser Unterschied fort. (Amer. Journ. Physiol. 74. 359—62. 1925. Battle Creek Sanitarium, Nutrition Res. Labor.)

MEIER.

P. Cristol, L. Hedon und A. Puech, *Der Durchgang der im Lauf der Verdauung entstehenden Polypeptide durch den Pfortaderkreislauf und deren Stillstand in der Leber*. Prüfung des N-Gehalts im Pfortaderblut u. im Blut des allgemeinen Kreislaufs (Femorals—Carotis—rechtes Herz—Blut) einmal durch Trichloressigsäure, ein andermal durch Phosphorwolframsäurefällung läßt erkennen, daß die Polypeptide im Pfortaderblut vorhanden sind, die Leber aber nicht verlassen (Hundeverss.). (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 416—18.)

OPPENHEIMER.

Ikutaro Iwanaga, *Experimentelle Untersuchungen über den Eisenstoffwechsel*. Größter Fe-Stapelplatz ist nicht die Milz, sondern die Leber. Bei Fe-Abgabe aus der Leber Aufnahme im Knochenmark u. Milz. Aus anderen Organen wird Fe rasch ans Blut abgegeben. (Mitt. über allgem. Pathol. u. pathol. Anat. Sendai 2. 223—35. 1925; Ber. ges. Physiol. 33. 862—63. Sendai, Inst. of pathol. Ref. KRZYWANEK.)

OPP.

Jacques Irger, *Zur Frage des Eisenstoffwechsels im tierischen Organismus nach der Milzextirpation*. An 2 Hunden wurde der Fe-Gehalt im Urin, Kot, in der Galle u. im Blut vor u. nach der Milzextirpation bei gleichmäßiger reichlicher Fleischfütterung untersucht. Im Gegensatz zu ASHER (vgl. Biochem. Ztschr. 151. 119; C. 1924. II. 2275) wurde nach der Exstirpation in keinem Falle erhöhte Fe-Ausscheidung gefunden.

Demzufolge kann die Milz nicht als Organ des Fe-Stoffwechsels angesprochen werden. Auch der Bilirubingehalt der Galle zeigte keine Veränderung. Im Blut nimmt die Zahl der Erythrocyten u. der Hämoglobingehalt stark ab; die Anämie trat also trotz der Fe-reichen Nahrung auf. (Biochem. Ztschr. 189. 417—26. Berlin, II. med. Klinik d. Charité.)

LOHMANN.

Emile F. Terroine und **Anne-Marie Mendler**, *Einfluß der drei Ernährungsgrundstoffe auf die Größe der Stickstoffretention im Verlauf des Wachstums*. (Vgl. S. 2486.) Stoffwechselferss. an jungen Schweinen, die mit einer Grunddiät aus Milch Zusätze an Fett u. Kohlehydraten erhalten. Die N-Retention wird durch neue Kohlehydratzusätze von einem gewissen Verhältnis der Eiweiß- u. Kohlehydratzufuhr an nicht mehr beeinflusst. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 413—16.)

OPPENHEIMER.

K. S. Hetzel und **C. N. H. Long**, *Der Stoffwechsel von Diabetikern während und nach der Muskelübung*. Der Stoffwechsel von (3 untersuchten) Diabetikern ähnelt bei mäßiger u. etwas stärkerer Anstrengung (Laufen auf der Stelle; 156 u. 220 Schritte pro Min.; Dauer 0,5—8 Min.) in hohem Grade dem normalen Organismus u. besonders dem fetternährten (vgl. FURUSAWA, S. 2214). O₂-Verbrauch. CO₂-Ausatmung u. Milchsäurebildung u. -entfernung im Blut während der Arbeit u. in der Erholungszeit zeigen weitgehende Übereinstimmung. Ein Einfluß von Insulin wurde nicht beobachtet. Der respirator. Quotient war bei den Diabetikern im Durchschnitt in der Ruhe 0,76, der einer Kohlenhydratverbrennung von 18% u. einer Fettverbrennung von 82% entspricht, wobei Eiweiß als Fett gerechnet wurde. Bei einer Insulingabe innerhalb der letzten 17 Std. stieg der respirator. Quotient bei kürzeren Anstrengungen auf 0,99, bei längeren dagegen nur auf 0,85. Bei kurzer Arbeit verbrennen also in Ggw. von Insulin ausschließlich Kohlenhydrate, bei längerer etwa 50% des Gesamtstoffwechsels. Ohne vorhergehende Insulindarreichung betrug der respirator. Quotient, auch bei kurzen Anstrengungen, im Mittel 0,80, einem Kohlenhydratverbrauch von 32% entsprechend. Im allgemeinen werden also im menschlichen Körper durch lange Muskelanstrengung, durch kohlenhydratarme Nahrung u. durch Insulinmangel die verfügbaren Vorräte an Kohlenhydraten gleichmäßig mit dem Erfolg erschöpft, daß andere Substanzen diesen Vorrat zu ergänzen haben. Die Hyperglykämie nach Nahrungsaufnahme nimmt bei Diabetikern durch Muskelarbeit nur bei Ggw. von Insulin stark ab, bei Abwesenheit sinkt der Blutzuckerspiegel in der Ruhe wie bei der Arbeit gleichmäßig langsam. Die Menge der Ketone im Urin ist mit Insulin bei der Arbeit verringert, ohne Insulin vermehrt. Die Verbrennung im Körper ist mit Insulin also eine vollständiger. Unterschiede im N-Gehalt des Urins wurden nicht gefunden. (Proc. Royal Soc. London Serie B 99. 279—306. London, Univ.)

LOHM.

Robert Emlyn Havard und **George Adam Reay**, *Mitteilung über die Ausscheidung von Phosphat während Wasserdiurese*. (Vgl. S. 2817.) Die Größe der Phosphatausscheidung ist unabhängig von der Menge W., selbst wenn infolge sehr starker Diurese die Phosphatkonz. im Harn unter die des Plasmas sinkt. Dies ist unvereinbar mit der Ansicht, wie sie in CUSHNYS Theorie der Nierensekretion auftritt, daß Phosphat eine Substanz ohne Schwellenwert sei, u. muß auch zur Modifikation anderer Theorien führen. (Biochemical Journ. 20. 99—104. Cambridge Biochem. Lab.)

SPIEGEL.

Max Reiß und **Günther Schwoch**, *Über das Verhalten von Kohlehydrat, Fett und Eiweiß in der Leber. I. Im Hungerzustande*. Beim Kaninchen steigt während des Hungers der N der Leber, ebenso wie das Fett. Glykogen nimmt ab, N nimmt zu. Umgekehrt ist es bei gefütterten Tieren. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 49. 270 bis 75. Prag.)

MÜLLER.

Max Reiß und **Robert Weiß**, *Der Einfluß des Insulins auf den Gaswechsel*. (Vgl. vorst. Ref. u. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 38. 496; C. 1924. I. 2445.) Bei mit Urethan tief narkotisierten Kaninchen bewirkt intravenös injiziertes Insulin keine Zunahme

des Grundumsatzes. In leichter Narkose erfolgt nach großen Dosen Steigerung. Der respirator. Quotient steigt immer, als Zeichen gesteigerter Kohlenhydratverbrennung. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 49. 276—93. Prag.) MÜLLER.

Sozo Hirayama, Zuckergehalt der Verdauungssäfte bei dem mit Phlorrhizin vergifteten Hunde. In der Phlorrhizinvergiftung nimmt der Gehalt des Speicheldrüsen-, des Magen-, Darm-, u. Pankreassaftes, wie auch der Galle an reduzierenden Substanzen nicht zu. (Tohoku journ. of exp. med. 6. 168—85; Ber. ges. Physiol. 33. 376. 1925.) OPP.

Jan Paroulek, Anteil der Leber am Purinstoffwechsel. Nachweis, daß Leber Harnsäure synthetisieren kann, aber auch über ein urikolyt. Ferment verfügt, wird erbracht. (Sworník lékařský 26. 1—22; Ber. ges. Physiol. 33. 369—70. 1925.) OPP.

Hans Much, Von Lipoiden und ihrer biologischen Bedeutung. Vf. spricht die Lipide als den wesentlichsten immunbiolog. u. reinbiolog. Bestandteil der Zelle an, ohne das Eiweiß ganz abzulehnen. Bei der Tuberkulose haben die Antifettlipide die Führung, wenn es zur Heilung kommen soll. Vf. hat bei Tuberkulose u. anderen chron. Krankheiten unabgestimmte Lipide in zeldisperser Form mit bestem Erfolge angewandt. Die Lipoidtherapie ist in erster Linie Organismustherapie, wirkt aber auch als Zell- u. Organtherapie. Lipide können einerseits bestimmte Gifte entgiften, andererseits haben bestimmte Lipide die Fähigkeit, die Reaktivität bestimmter Antigene zu steigern. Lipoidreiztherapie zerfällt in die Aufgaben: 1. Lipoidantikörper zu bilden, 2. die allgemeinen Lipoidbewegungen anzuregen und 3. derart sowohl als Organismustherapie wie als Zelltherapie zu wirken. (Münch. med. Wchschr. 72. 2089—91. 2143—47. 1925.) HÜCKEL.

S. Kaplansky, Über die Autolyse tierischer Organe bei Zimmertemperatur. Die Autolyse von Muskeln u. Leber (Hund), gemessen an der Zunahme des Extraktiv-N des gekochten u. mit Essigsäure enteiweißten Gewebestreifens tritt bei Zimmertemp. erst nach 6—9 Stdn. ein. Die Zunahme des Gesamt-N beträgt nach 24 Stdn. nur 10 bzw. 12,6%. Die Autolyse der Milz ist stärker; der N-Gehalt ist schon nach 3 Stdn. um 2,2%, nach 24 Stdn. um 28,8% vermehrt. Die Zunahme des Aminosäuren-N erfolgt rascher als die des Gesamt-N. Die Werte sind bzw. 15, 33 u. 100%. (Biochem. Ztschr. 169. 245—48. Moskau, Inst. f. allgem. Pathol., 1. Staatsuniv.) LOH.

A. D. Ritchie, Milchsäure und Totenstarre beim Fischmuskel. Während u. nach der Totenstarre war der Milchsäuregehalt verschiedener Fischmuskeln deutlich vermehrt: von zuvor 0,05—0,15% auf 0,06—0,29%. — Nach Lösung der Totenstarre findet man mehr freie Aminosäuren als zuvor. (Journ. of Physiol. 61. IV—V.) MÜ.

Howard Florey, Capillarpermeabilität. Durchströmung von Darmschlingen mit Legg. von Ferricyankalium u. Eisenammonnitrat. Das Berlinerblau fand sich im Protoplasma der Endothelzellen, nicht im Kern. Bei Durchströmung mit Stärkelegg. zeigte sich durch Jod-Formalinfixation ein Nd. in den Endothelzellen, u. zwar spärlicher im Innern als an dem äußeren Teil des Zellprotoplasmas. — Ional-kolloidal-dispers gel. Stoffe können also in die Zellen eintreten u. durch sie hindurchwandern. (Journ. of Physiol. 61. I—III.) MÜLLER.

M. Nikolajew, Über den Einfluß einiger pathogenen Bakterien und ihrer Toxine auf die Funktion der isolierten Nebenniere. (Vgl. S. 1832.) Durchströmung der isolierten Nebenniere mit Lockescher Lsg. bei 38° u. 40—80 cm W.-Druck führt in den ersten 2—3 Stdn. zu gleichmäßiger Absonderung des adrenalinähnlichen Sekrets. Die Konz. fällt erst nach 6—7 Stdn. um das 1½-fache. — Nach Bepinseln der Oberfläche der Nebenniere mit Crotonöl steigt die Absonderung kaum merklich, nach Durchleitung von Cantharidin in Konz. 1 zu 10000—100000 nimmt die Sekretion stark zu, nach Durchleiten von 1 Crotonöl auf 100 cem Lockslg. gleichfalls, aber nur ganz kurze Zeit. Terpentin hemmt. — Agarlsg. steigert sie nur wenig u. nur höchstens 20 Min. lang. Die Sekretion verstärken Suspensionen von Pneumokokken oder Diphtheriebazillen. Pyocyaneus u. Diphtherietoxin (1:100000 bis 50000000) hemmen, Staphyloc-

kokken hemmen nicht immer. Tetaotoxin (1:100000 bis 1000000) steigert die Sekretion. Die Bouillon, die zur Herst. des Diphtherie- oder Tetanustoxins benutzt wird, erzeugt auch geringe u. kurzdauernde Sekretzunahme. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 49. 27—44. Leningrad.) MÜLLER.

H. Rein, *Über die Elektrosmose überlebender menschlicher Haut und ihre Anwendung in der Medizin*. Es handelt sich bei der medicin. Kataphorese um echte elektrosmot. Fl.-Verschiebungen. Die Haut verhält sich wie ein Ampholytoid. Isoelektr. Punkt schwankt je nach Alter der Haut, Durchströmungsdauer u. Stromstärke. Verss. über die Beeinflussung der Durchflußgeschwindigkeit mit *W., A., Elektrolyten, Zucker* usw., über die Änderung des Hautwiderstandes u. zur Besserung der kataphoret. Lokalanästhesie mit *Cocain*. (Verhandl. d. physikal.-med. Ges. 49. 105—08. 1924; Ber. ges. Physiol. 33. 245—46. 1925. Würzburg. Ref. PINKUS.) OPPENHEIMER.

Nobunori Tashiro, *Über Änderungen im Wassergehalte der quergestreiften Muskulatur als Folge der Störungen des Wasserhaushaltes von Kaninchen*. Injektion von hypoton. NaCl-Lsgg. in die Blutbahn bewirkt Zunahme des Wassergehaltes der Muskeln, Injektion von hyperton. Lsgg. von *NaCl, Na₂SO₄, Na₂HPO₄*, u. *Traubenzucker* starke von Harnstoff geringe Abnahme des Wassergehalts. Aderlaß bewirkt an einzelnen Muskeln stärkere Wasserabgabe als bei anderen. *Novasurol* bewirkt erst Erhöhung, dann Abnahme des Wassergehalts. Beim entnierten Kaninchen ergibt sich das gleiche Verh. In der Quantität der Wrkg. zeigen einzelne Muskeln die Quellung, andere die Entquellung deutlicher. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 111. 218—45. Wien, Pharmakol. Institut.) MEIER.

Noël Fiessinger und Henry Walter, *Die Art der Diffusion und Ausscheidung von Rose bengale im menschlichen Organismus*. Die Verteilung des intravenös injizierten Farbstoffs ist individuell sehr verschieden. Auch die Ausscheidung durch die Nieren ist sehr inkonstant, so daß bei der Berechnung der Blutmengen-Best., vor allem kurz nach der Injektion, große Vorsicht am Platze ist. (C. r. soc. de. biologie 94. 510 bis 512.) OPPENHEIMER.

Kurt Leddig, *Beitrag zur Frage der Einwirkung des Alkohols auf die Magentätigkeit*. Alkoholprobetrunken u. Probefrühstück (Tee + Semmel) geben häufig ungleiche Werte der hervorgerufenen Magensaftsekretion. Besonders bei Subaciden werden nach A. höhere HCl-Werte gefunden, bei n. häufig kleinere; bei Superaciden meist Menge u. Dauer vergrößert. Bei Kombination von Tee mit A. meist stärkere Sekretion als bei einem allein. Bei Anwesenheit von A. findet sich bessere Verdauung der Semmel u. meist Verlangsamung der Magenentleerung. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 150. 232—50. Greifswald, Med. Klinik.) MEIER.

Frank C. Mann, Charles Sheard, Jesse L. Bollman und Edward J. Baldes, *Der Sitz der Bilirubinbildung*. (Vgl. S. 433.) Bei spektrophotometr. Vergleich des Bilirubingehaltes des arteriellen u. venösen Blutes verschiedener Organe u. Körperteile fand sich, daß der Gehalt im venösen Blut bei Milz u. Knochenmark größer war als der des zuffließenden arteriellen Blutes. Es wird also außer in der Leber auch in diesen Organen Bilirubin gebildet. (Amer. Journ. Physiol. 74. 497—517. 1925. Mayo Clinic, Rochester, Minnesota.) MEIER.

Ernst Wiechmann, *Über die Bedeutung der Erdalkalien*. Zusammenfassende Darst. der Bedeutung der Erdalkalien für Physiologie u. Pathologie. (Münch. med. Wehschr. 73. 328—31. Köln, Univ.) FRANK.

G. B. Zanda, *Verteilung des Kupfers vom biologischen Gesichtspunkt*. Studien an Hundeorganen nach experimenteller Einführung von Cu-Verbb. ferner an neugeborenen Ratten u. in der Milch. Schlußfolgerungen für das physiolog. V. von Cu, seine biolog. Bedeutung u. für das Schicksal (Speicherung) im Organismus. (Arch. ital. de biol. 74. 184—96; Ber. ges. Physiol. 33. 255. 1925. Cagliari, Inst. de pharmacol. exp. Ref. AMSTER.) OPPENHEIMER.

Luciano Pigorini, *Wirkung des Natriumnitrits auf die quergestreiften Muskeln und die Nervenstämmе des Frosches*. Bis zu einer Verdünnung 1:500 wirkt NaNO_2 lähmend. (Annuario d. R. stag. bacol sperim. 44. 132—45; Ber. ges. Physiol. 33. 342. 1925. Padua.)

OPPENHEIMER.

A. Patta, *Erste pharmakologische Beobachtungen über eine Oxyalkylarsenverbindung (Oxypropyldiarsinsäure)*. Pharmakologisch kommt der *Oxypropyldiarsinsäure*, $\text{CHOH} \cdot (\text{CH}_2\text{AsO}_3\text{H}_2)_2$, eine Stellung zwischen den sehr wirksamen anorgan. Arsenverbb. u. den weniger wirksamen Dimethylarsinaten zu. (Boll. della Soc. Medico-Chirurgica di Pavia 37. 13 Seiten. 1925. Sep. Pavia, Pharmakolog. Institut.)

HÜCKEL.

Charles M. Gruber, *Die Pharmakologie des Benzylalkohols und seiner Ester*. VI. Eine klinische Untersuchung der Wirkung von Natriumbenzylsuccinat „Benzycin“ und Natriumdibenzylphosphat „Benzypfos“ auf den Blutdruck bei arterieller Hypertension. (V. vgl. S. 2377.) Die Ergebnisse waren in Übereinstimmung mit den Tiervers. (l. c.) unbefriedigend. Der Blutdruck blieb unverändert oder stieg noch ein wenig. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 451—53. St. Louis [Mo.])

SPIEGEL.

Anastasios A. Christomanos, *Zur Pharmakologie einiger Benzylalkohole*. *o*-Oxybenzylalkohol (I) wird in 1,8%ig. Lsg. als Lokalanästhetikum verwendet. — Die antisept. Wrkg. der isomeren Alkohole (auf *Bact. coli*) wurde bei I < *m*- (II) < *p*-Oxybenzylalkohol (III) gefunden. Von den Säuren wirkt *o*-Oxybenzoesäure stärker als die *m*- u. die *p*-Verb. Die lokalanästhet. Wrkg. am Auge der Katze u. auf der menschlichen Zunge nimmt von I über II nach III ab, die selbst wirkungslos ist. In Vers. an Fröschen bzw. weißen Mäusen betrug die letale Dosis bei III 1,6 bzw. 2,5 mg pro 10 g Tier, bei II 6 bzw. 4,2 mg, bei I 10 bzw. 4,6 mg. Die Injektionen (in den Brustlymphsack bzw. intraperitoneal) rufen im ganzen eine allgemeine Lähmung mit zentralem Angriffspunkt hervor, der manchmal ein Stadium gesteigerter Reflexerregbarkeit folgt. Der Befund DEVRIENTS (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 90. 242; C. 1921. III. 673), daß vom Menschen I nur zu etwa $\frac{1}{10}$ im Urin als Salicylsäure ausgeschieden wird, wurde bestätigt. Bei Einnahme von I u. III war im Harn die Menge der gepaarten Schwefelsäuren proportional der zugeführten Menge Alkohol vermehrt, dagegen nicht bei Einnahme von 2,6-Dimethyl-*p*-kresol. — II aus *m*-Oxybenzoesäure + Na-Amalgam. F. 67° (unkorr.); mit FeCl_3 veilchenblaue Färbung. — III aus Phenol + Formaldehyd, aus W. Blättchen, F. 110° (unkorr.); Löslichkeit in W. bei 18° 0,13%, in sd. W. bis zu 1%, mit FeCl_3 schwache, blauviolette Färbung. — 2,6-Dimethyl-*p*-kresol, aus *p*-Kresol + Formaldehyd, aus Essigester Nadeln, F. 127,5° (unkorr.); mit FeCl_3 amethystblaue Färbung. (Biochem. Ztschr. 169. 344 bis 351. Berlin, Pharmak. Inst. d. Univ.)

LOHMANN.

A. Fröhlich und **E. Zak**, *Über Beeinflussung von Froschlarven durch Theophyllin*. Vers. an Froschlarven mit *Theophyllin. natrio-acetic.* Es zeigte sich, daß nach 14 Tagen die Kaulquappen in der Theophyllinlsg. an Gewicht prozentual mehr zugenommen hatten als die Kontrolltiere. Ein Teil dieser Tiere wurde dann in W. gebracht, der andere Teil blieb in der Theophyllinlsg. Die größte Zunahme zeigten die in dieser Lsg. verbliebenen, aber auch die in W. gehaltenen Kaulquappen nahmen gegenüber den Kontrolltieren erheblich an Gewicht zu. (Klin. Wchschr. 4. 2303—05. 1925. Wien, Univ.)

FRANK.

A. Fröhlich und **E. Zak**, *Experimenteller Beitrag zur Kenntnis der Gewebswirkung des Theophyllins*. (Vgl. vorst. Ref.) Vers. über die Resorption u. Verteilung von Farbstoffen an Tieren, deren Organismus unter der Einw. von *Theophyllin* stand. Fröschen u. Mäusen war intraperitoneal ein Farbstoffdepot angelegt worden. Es wurde nun der Eintritt u. der Fortschritt der resultierenden Färbung des lebenden Tieres beobachtet, indem man die Kontrolltiere mit den mit *Theophyllin* behandelten Tieren verglich. Unter dem Einfluß des Diuretikums geriet die Gewebsfl. in rascheren Umlauf, die mit *Theophyllin* behandelten Tiere zeigten eine schnellere Verfärbung. Wurde

der Farbstoff subcutan injiziert, so zeigte sich das umgekehrte Verh. wie bei den peritoneal injizierten; die mit Theophyllin vorbehandelten Tiere blieben im zeitlichen Auftreten u. in der Intensität der Färbung hinter den Kontrollen zurück. Vf. bringt die geprüften Stoffe u. diejenigen, deren Verh. bekannt ist, in 2 Gruppen: NaCl, NaJ, $\text{Na}_4(\text{FeCN}_6)$ werden beschleunigt, Indigocarmin, Trypanblau verzögert unter Theophyllin in Bewegung gesetzt. Anscheinend werden die Gewebe durch Theophyllin so beeinflußt, daß leicht diffusible Stoffe rascher, schwerer diffusible langsamer resorbiert bezw. in Bewegung gebracht werden. Bei peritonealer Verabfolgung der obigen Stoffe sind die Resorptionsverhältnisse offenbar so außerordentlich günstige, daß die durch Theophyllin gesteigerte Fl.-Strömung sich bei allen geprüften Substanzen nur in förderndem Sinne geltend macht. (Klin. Wchschr. 4. 2305. 1925. Wien, Univ.)

FRANK.

N. Melczer, *Untersuchungen über die Ausscheidung der harnsauren Salze durch die Schweißdrüsen*. Injizierte Harnsäure (in 10%ig. Piperazinlag.) wird von nephrektomierten Katzen nach Pilocarpininjektion durch die Schweißdrüsen ausgeschieden. Histolog. Nachweis in Form von amorph. Uratsalzen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 150. 75—79. Budapest, Univ.-Klin. f. Haut- u. Geschlechtskrkht.)

OPPENHEIMER.

H. Kämmerer und **H. Weisbecker**, *Über die sensibilisierende Wirkung der Porphyrine, besonders des Fäulnisporphyrins, gegenüber Licht- und Röntgenstrahlen*. Hämatorporphyrin, Mesoporphyrin, Fäulnisporphyrin, Uroporphyrin u. Koproporphyrin sensibilisieren Paramaccien gegen Licht, die beiden letzten am wenigsten, Blutkörperchenhämolyse wird von allen gleichmäßig beeinflußt. Bei Mäusen tritt nur bei Mesoporphyrin keine Lichtsensibilisierung ein. Fäulnisporphyrin wirkt am stärksten. Eine Sensibilisierung gegen Röntgenstrahlen tritt bei allen Porphyrinen an keinem Objekt ein. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 111. 263—80. München, Klin. Inst. der II. med. Klinik.)

MEIER.

Léon Binet und **René Fabre**, *Refraktionsindex der Öle vor und nach Darmpassage*. (Vgl. S. 1841.) Der Refraktometerwert von Oliven-, Arachis-, Leinöl u. Lebertran wird vor der Zufuhr in den Darmkanal eines Hundes bestimmt. Ebenso nach der Zufuhr der Ä.-Extrakt der aus einer Ductus thoracicus-Fistel gewonnenen Lymphe. Die Werte waren unverändert. (C. r. soc. de biologie 94. 517—18. Paris, Lab. de phys. de la Fac. de méd.)

OPPENHEIMER.

G. H. Miller, *Der Einfluß allgemeiner Narkose auf die Muskeltätigkeit des Magen-Darmkanals*. Eine Untersuchung von Äther, Chloroform, Äthylen und Stickoxydul. In Ä.- u. CHCl_3 -Narkose ist die Tätigkeit des Magen-Darmkanals herabgesetzt. Nach Aufhören erholt sich der Magen sehr langsam, Dickdarm u. Dünndarm schnell u. zeigen erhöhte Tätigkeit. Äthylen hat während u. nach der Zuführung geringen Einfluß, N_2O bewirkt während der Narkose vermehrte Tätigkeit, nach Aufhören derselben ist sie herabgesetzt. Die Erscheinungen treten auch am entnervten Darm ein. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 27. 41—59. Iowa, Univ. Dep. of Pharmacol.)

MEIER.

W. Easson Brown und **Velyien E. Henderson**, *Versuche mit anästhesierenden Gasen*. Mit Methan u. Propan läßt sich eine vollkommene Anästhesie nur unter Anwendung hoher Konz. (90—93%) erreichen, wobei schon Blutdrucksenkung u. Herzirregularität eintritt. Bei Pentan liegt die narkot. u. tox. Dosis sehr nahe beieinander. Butylen hat narkot. Wrkg. bei 30—40% in der Atemluft, doch bestehen dabei häufig Muskelspannung u. Bewegungen. Propylen macht bei 50% Narkose (vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 23. 485; C. 1924. II. 1955), keine starke Wrkg. auf Blutdruck u. Herzaktion, keine Änderung des Blut-pH u. der CO_2 -Bindung. Es hat einen weiten Bereich zwischen narkot. u. tox. Dosis, rasche Erholung u. auch bei mehrmaliger Anwendung keine Nachschädigung. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 27. 1—8. Toronto, Univ. Dep. of Pharmacology.)

MEIER.

J. T. Halsey, Chapman Reynolds und W. A. Prout, *Eine Untersuchung über die narkotische Wirkung des Propylens*. Anästhesie u. Narkose wird am Tier u. Mensch leicht hervorgerufen, Unterdrückung der Muskelbewegungen u. Muskelspannung wird häufig nicht erreicht, bei Tieren auch bei fast tödlicher Dosis nicht. Narkot. Dosis: tödliche Dosis = 1:1,67. Tod durch Atmungs- u. Zirkulationslähmung. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 26. 479—90. New Orleans, Tulane Univ. Dep. of Pharmacol.) MEIER.

H. Fühner, *Solanazeen als Berausungsmittel. Eine historisch-ethnologische Studie*. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 111. 281—94. Bonn.) MEIER.

M. Cloetta und E. Brauchli, *Der Einfluß des Morphins auf den Ionengehalt des Blutplasmas*. Während in der Narkose durch aliph. Substanzen stets eine Erhöhung von Ca, Erniedrigung von K u. Herabsetzung der Oberflächenspannung bei unverändertem Na-Gehalt erhalten wird, ist bei *Morphin* zwar Na-Gehalt unverändert u. geringe Herabsetzung der Oberflächenspannung vorhanden, der Ca- u. K-Gehalt unregelmäßig, manchmal Ca erhöht, K erniedrigt u. umgekehrt, oder beide erniedrigt, gegen die Norm geändert. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 111. 254—62. Zürich, Pharmakol. Inst.) MEIER.

V. Nagel, *Über die gute Verträglichkeit des Veramons*. Günstiger klin. Bericht über *Veramon*. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 325. Halle a. S.) FRANK.

Frensdorf, *Übergang von Luminal in die Milch*. Es konnte beobachtet werden, daß der Mutter zugeführtes *Luminal* durch die Milch auf das Kind überging u. dort zu einer kumulierenden Wrkg. führte, die am 4. Tage sich so steigerte, daß das Kind in einen Dämmer Schlaf verfiel, aus dem es nur schwer geweckt werden konnte. (Müneh. med. Wchschr. 73. 322—23. Hildesheim, Heil- u. Pflegeanstalt.) FRANK.

Polixa, *Sedacao, ein neues Beruhigungs- und Schlafmittel*. *Sedacao* (Herst. Chem. Werke Marienfelde), eine Kombination aus Bromcalcium u. Kakao, bewährte sich als Schlaf- u. Beruhigungsmittel. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 325. Hamburg-Hamm.) FRANK.

J. Lackerbauer, *Phanodorm in der Anstaltspraxis*. Phanodorm wird auch für die Anstaltspraxis als gutes u. unschädliches Hypnoticum empfohlen. (Ztschr. f. d. ges. Neurol. u. Psychiatrie 99. 4 Seiten. 1925. Sep. Mainkofen [Bayern], Heil- u. Pflegeanstalt.) HÜCKEL.

William Salant und Henry Washeim, jr., *Der Einfluß von Kalium und Calcium auf die Reaktion des isolierten Froschherzens auf Nikotin*. (Vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 25. 75; C. 1925. II. 480.) Erhöhter K-Gehalt der Ringerlsg. verstärkt die tox. Wrkg. des Nicotins auf das durchströmte Froschherz, ebenso Ca-Mangel. Vermehrter Ca-Gehalt hebt den sonst fördernden Einfluß kleiner Nicotindosen auf u. schwächt die tox. Wrkg. großer Dosen. (Amer. Journ. Physiol. 75. 6—15. 1925. Univ. of Georgia, Med. Department.) MEIER.

William Salant, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Wirkung des Nicotins*. Bei Ä. oder Urethan narkotisierten Hunden u. Katzen wird die herzhemmende Wrkg. (Vagus) durch intravenöse Injektion kleiner Mengen Nicotin (0,025 bis 0,1 mg pro kg) durch vorhergehende Injektion von Säure (HCl, NaH₂PO₄) verstärkt, durch Injektion von NaHCO₃ abgeschwächt oder unterdrückt. Ebenso wird die blutdrucksteigernde Wrkg. des Nicotins beeinflusst, besonders deutlich an Katzen mit beiderseits durchschnittenem Vagus, weniger gut an Hunden. Erklärungsmöglichkeiten werden erörtert. (Amer. Journ. Physiol. 75. 17—26. 1925.) MEIER.

W. Stoß, *Das Campherproblem*. Die dem Campher in ausgesprochenem Maße zugewiesene Stellung als *Analeptikum* wird auf Grund neuer experimenteller Befunde krit. besprochen, u. z. T. abgelehnt; andere Wirkungsgebiete (Lsg. von spast. Zuständen der glatten Muskulatur) als geeignet hervorgehoben. (Umschau 30. 185—88.) MEIER.

W. Leibbrand, *Cibalgin in der psychiatrischen Praxis*. *Cibalgin*, eine Verb. von *Dimethylaminophenyl dimethylpyrazolon* mit Dial, bewährte sich als Heilmittel

bei Migräne u. in der Abstinenzphase der Morfinentziehung. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 240.)

FRANK.

L. Tschapkowitsch, *Über die Chininverteilung im Organismus nach Versuchen an angiostomierten Hunden*. Durch Best. des Chiningehaltes des u. von den Organen abfließenden Blutes wird gezeigt, daß das Chinin in kurzer Zeit aus dem Blute verschwindet u. in den Organen festgehalten wird. In $\frac{1}{10}$ der eingeführten Menge findet sich in hinterer Extremität 1,5 $\frac{1}{10}$, Magendarm 7 $\frac{1}{10}$, Milz 31,5 $\frac{1}{10}$, Leber 42 $\frac{1}{10}$, Niere 28 $\frac{1}{10}$. Ausgeschieden wird ca. 30 $\frac{1}{10}$, d. h. die in den Nieren festgehaltene Menge. (Biochem. Ztschr. 164. 53—60. 1925. Petrograd, Inst. f. experim. Medizin.)

MEIER.

N. Klissunis, *Über experimentelle Colicystitis bei Hunden und ihre Beeinflussung durch Tellurit*. Die Colicystitis, durch Einbringung von Bacillen in die Harnblase hervorgerufen, führt leicht zu allgemeiner Sepsis. Nur in einem Falle wurde mit Tellurit eine Heilung der Cystitis erzielt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 48. 287—90. 1925. Berlin, Pharmakol. Inst.)

MEIER.

Schulz, *Über Trocken-Presojod (eine neue Form der Preglschen Jodlösung)*. Presojod ist nach PREGL (Graz) eine isoton. J-Lsg., die neben etwa 0,035—0,04 $\frac{1}{10}$ freiem J noch Na-Ionen, J-Ionen, Hypojoditionen u. Jodationen enthält. Das Präparat wird außer in fl. Form auch in Tablettenform unter der Bezeichnung „Trocken presojo“ geliefert. Die Reinigung von verschmutzten Wunden erfolgt nach Anwendung von Presojodumschlägen häufig in überraschend schneller Zeit. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 453. Wiesbaden.)

FRANK.

H. Nebert, *Über die Oxyurenbehandlung mit Oxylax*. Günstiger klin. Bericht über das von KOCH angegebene Oxyurenmittel Oxylax. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 240—41. Halle a. S.)

FRANK.

Daijiro Iwasa, *Die antisymphilitische Wirkung von Glutinkupfer*. Glutinkupfer, dessen letale Minimaldosis beim Kaninchen 5—6 mg pro kg Körpergewicht subcutan beträgt, ist, soweit die bisher geringen Vers.-Reihen einen Schluß zulassen, anscheinend ein aussichtsreiches neues Heilmittel gegen Syphilis. (Münch. med. Wchschr. 73. 321. Osaka, Japan.)

FRANK.

Kurt Heymann, *Bekommen wir eine Gold-, Platin- oder Cadmiumtherapie der Syphilis?* LEVADITI, NICOLAU u. NAVARRO-MARTIN stellten Kaninchenverss. bei der spontanen Kaninchenspirochätose mit Cd-Salzen an. Gleichzeitig wurden entsprechende Kontrollverss. mit Bi-Verbb. gemacht. Während die Cd-Wrkg. gleich Null war, heilten die Bi-behandelten Tiere ausnahmslos in 3—4 Tagen. Demgegenüber erscheint eine Au-Therapie der Syphilis aussichtsreicher. LEVADITI, GIRARD u. NICOLAU zeigten, daß das *Sanocrysin* bei experimenteller Kaninchensyphilis u. spontaner Kaninchenspirochätose intravenös u. subcutan u. überraschenderweise auch peroral eine unverkennbare Wrkg. hat. Die Spirochäten verschwanden in 2—5 Tagen, je nach Dosis u. Applikationsweise. Bei Hühnerspirillose genügt 0,01—0,02 g pro kg zur Prävention. Bei gleichen Unterss. mit Pt (Pt-Natriumhyposulfit) war die spirozide Wrkg. erheblich geringer als beim Au, beide stehen jedoch weit unter dem Bi. Die von dän. Seite bereits vermutete Beziehung zwischen At.-Gew. u. therapeut. Wrkg. scheint durch diese Verss. eine neue Bestätigung zu erfahren. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 152—53. Berlin.)

FRANK.

Josef Schumacher, *Warum vermögen schon subtherapeutische Salvarsan- und größere Stovarsoldosen so prompt die Hauterscheinungen der Syphilis therapeutisch zu beeinflussen, nicht aber die Spirochäten?* (Vgl. S. 1232.) Durch den Nachweis der CO₂-Atmung der Haut, der Ggw. von Ca in ihr u. der Anwesenheit von Lipoideiweißverbb., von Lipoproteiden, gerade in den obersten Schichten der Haut, sind die Vorbedingungen dafür gegeben, daß gerade d o r t aus der mit dem Blute herangebrachten Dinatriumphenolatlg. des Salvarsans die Salvarsanbase ausfällt u. fixiert wird. Es findet deshalb auch d o r t eine hochgradige O₂-Entziehung statt u. d o r t fallen die

Spirochäten der Wrkg. der Salvarsanbase anheim. Hierdurch wird es verständlich, warum die Spirochäten bei Verabreichung zu ihrer Abtötung ungenügender Salvarsandosen oder bei mangelnder Lipoproteidlöslichkeit des Umwandlungsprod. eines andern Arsenikale, des p-Oxy-m-aminophenylarsinoxydes, im Falle der *Stovarsol*-Behandlung die Haut verlassen, wodurch sekundär auch die Erscheinungen in der Haut verschwinden, die sie verursacht haben. Gerade im Epithel der Haut wird eine stark reduzierende Wrkg. nach einer Salvarsaninjektion entfaltet. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 148—49. Berlin.) FRANK.

Inosuke Noguchi, *Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Novasurolwirkung*. Zufuhr großer Wassermengen zeigt bei der eintretenden Hydrämie einen stark erhöhten K-Gehalt des Serums. Denselben Einfluß hat Injektion von *Novasurol*. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 111. 295—300. Würzburg, Med. Klinik.) MEIER.

J. Kritschewsky, *Über die Möglichkeit einer Sterilisation der Spirochätosen durch Wismutpräparate*. Zu den Verss. dient eine höchst disperse, 10%₀-Suspension einer komplexen Verb. des Bi mit Weinsäure in Olivenöl („*Bismoverol*“). Im Gegensatz zu den Salvarsanpräparaten können Bi-Präparate nicht spirochätözid, also nicht sterilisierend wirken. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 150. 148—53. Moskau, Mikrobiol. Inst. d. Volksbild.-Kom. u. a. d. Lab. d. Reichsanilintrusts f. Prüf. chemother. Präparate.) OPPENHEIMER.

L. J. Del Baere, *Das Schicksal des Neosalvarsans im menschlichen Körper nach intravenöser Injektion. Die Ausscheidung im Urin und in den Faeces*. I. u. II. Mitt. I. *Die Ausscheidung in den Faeces*. As-Best. in Harn u. Stuhl nach Injektion von Neosalvarsan. Während nach zwei aufeinanderfolgenden Injektionen der gleichen Menge in der Galle ungefähr dieselbe Menge As ausgeschieden wird, finden sich im Kot nach der ersten Gabe erheblich kleinere Mengen als nach der zweiten. Im ersten Falle wird also wahrscheinlich ein größerer Teil des in der Galle ausgeschiedenen As in den unteren Darmabschnitten wieder aufgenommen als im zweiten Fall. Dabei steigt die im Harn erscheinende Menge nicht erheblich an. II. *Über den Konzentrationsabfall des Neosalvarsans im Blute. Die Ausscheidung mit Galle und Darm*. Colorimetr. Best. des Neosalvarsans nach Diazotieren u. Kuppelung mit Phloroglucin im Komparator unter Ausschaltung der Eigenfarbe der Lagg. Als Standard wird eine Mischung von CoSO_4 u. FeCl_3 -Lsg. benutzt. Im nativen Plasma (dieses enthält 50 bis 75%₀ mehr als Oxalatplasma!) finden sich nach 15 Min. ca. 50%₀, nach 1 Stde. 35%₀, nach 2 Stdn. 26%₀, der eingespritzten Menge. In Harn u. Galle sind nach 1 Stde. einige Prozent ausgeschieden. Der Rest ist also in den Geweben zurückgehalten. Ausscheidung im Harn u. Kot mehrere Tage nach primärem Abfall ziemlich konstant. Bei Best. von As u. Neosalvarsan ergibt sich, daß manchmal mehr, manchmal weniger As gefunden wird, als dem Neosalvarsan entspricht. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 48. 24—30. 31—45. 1925.) MEIER.

Gregorius, *Über den Einfluß toxisitätsherabsetzender und desensibilisierender Maßnahmen bei der Salvarsaneinwirkung auf die Spirochäten*. Es wird der Einfluß von *Narkophin*-, Eigenserum-, CaCl_2 - u. *Adrenalin*injektionen, ferner von *Antipyringaben* auf den *Salvarsan*- bzw. *Neosalvarsan*effekt gemessen an dem Vorhandensein lebender Spirochaeten in syphilit. Geschwüren studiert. Ein Einfluß solcher Maßnahmen ist unverkennbar. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 150. 1—15. Jena, Univ. Hautklin.) OPP.

St. K. Mayer, *Pharmakologische Notizen über saponinhaltige Antiluetika*. Histor. Betrachtungen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 150. 26—37. Mainz.) OPPENHEIMER.

Ferdinand C. Lee, *Der Einfluß von Histamin auf den Druck der Cerebrospinalflüssigkeit*. Intravenöse Injektion von Histamin erniedrigt gleichzeitig mit dem Arteriendruck den Druck des Cerebrospinalliquors bei Ä.-narkotisierten Hunden u. Katzen, der venöse Blutdruck kann dabei steigen. Die Gehirncapillaren erweitern

sich nicht. (Amer. Journ. Physiol. 74. 317—25. 1925. John Hopkins University, Anatom. Lab.) MEIER.

M. Ariew, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung des Acetylcholins und des Chlorcholins auf den isolierten Darm der Katze*. Kleine Dosen der Choline (Cholin. Hydrochlor. 1:300000, Acetylcholin 1:500 Millionen) bewirken Verstärkung der Pendelbewegung des isolierten Katzendarms, große Dosen Spasmen eventuell mit Unterdrückung der Pendelbewegung. Wirkt eine schwache Konz. längere Zeit ein, so hören diese Bewegungen auf, um bei Erhöhung der Konz. wieder einzusetzen. Ist auch hier der Darm zum Stillstand gekommen, so kann er durch Herabgehen auf eine niedere Konz. wieder in Tätigkeit versetzt werden. Die n. Bewegungen werden also weniger durch eine konstante Konz. als durch Schwankung derselben beherrscht. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 48. 13—23. 1925. Leningrad, Pharmacol. Lab. Staatsinst.) MEIER.

Melvin Dresbach und Kenneth C. Waddell, *Das Erbrechen nach K-Strophantidin bei Katzen mit entnervten Herzen. Der Angriffspunkt seiner Wirkung*. Das Erbrechen nach Strophantidin wird wahrscheinlich durch zentrale Wrkg. (Breachzentrum), nicht durch Wrkg. auf das Herz bedingt. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 27. 9—39. New York, Albany Medic. College. Physiolog. Labor.) MEIER.

Konrad Schübel, *Gewöhnungsversuche mit Coramin*. Unter Mitarbeit von **Josef Maier**. Ausführliche Darst. der S. 1232 referierten Arbeit. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 48. 593—601. Erlangen, Univ.) FRANK.

K. Kaiser, *Über Cardiazol*. Klin. Bericht über günstige Erfahrungen mit *Cardiazol*, einem in W. II. N-halt. Polymethylen, als Analeptikum, besonders in subcutaner Anwendung. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 236—37. Berlin.) FRANK.

Hinrichs, *Cardiazol*. Gute Erfolge mit *Cardiazol*, besonders in Fällen schwersten Kollapses ohne Nebenerscheinung. (Münch. med. Wchschr. 72. 2102—03. 1925. Neustadt in Holstein, Landesheilanstalt.) HÜCKEL.

Ch. Shookhoff, *Zur Kenntnis der Wirkung von Novocain bzw. Cocain auf das Säugetierherz*. Die Unters. des Elektrokardiogramms des Hundeherzens nach intravenöser Injektion von *Novocain* (2,5 u. 5%/ig. Lsg.) oder *Cocain* bei gleichzeitiger Suspension des Herzens u. Registrierung ergab Leitungsstörungen außer Lähmung der extracardialen Nerven. — Die Erregbarkeit der Reizleitungsfasern wird herabgedrückt oder ihre Refraktärperiode verlängert. — *Novocain* ist ja, ebenso wie *Chinin*, auch ein Muskelgift u. hebt die Möglichkeit der Erzeugung farad. Kammerflimmerns auf. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 49. 110—23. Wien.) MÜLLER.

Julius Förster und Zoltán Benkovics, *Ist die Wirkung des Adrenalins auf Blutdruck und Blutzucker eine dissoziierte?* Man muß die Wrkg. des Adrenalins auf verschiedenem Wege untersuchen, je nachdem man die Wrkg. auf den Blutzucker oder die Steigerung des Blutdrucks als Merkmal benutzen will. Im ersten Fall muß man subcutan, im zweiten intravenös injizieren. Nur Blutzuckeranalysen sind maßgebend, nicht Harnunterss. Die verschiedenartige Äußerung der Wrkg. des Adrenalins, die sogenannte „Dissoziation“ der Wrkg. ist eine Folge falscher Anordnung der Verss. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 49. 1—8. Budapest.) MÜLLER.

F. Schilling, *Unerwünschte Nebenwirkungen des Atophan*. Es werden einige vom Vf. beobachtete unerwünschte Nebenerscheinungen nach Gebrauch von *Atophan* berichtet, die aber nicht die hervorragenden pharmakolog. u. klin. Eigenschaften des *Atophans* beeinträchtigen können. (Münch. med. Wchschr. 73. 362—64. Nürnberg.) FRANK.

E. Berger, *Zur Kenntnis der trypanoziden Wirkung von „Peracrina 303“*. „*Peracrina 303*“ ist eine *Trypaflavin*-Eiweißverb. mit einem *Trypaflavin*gehalt von 10%. Die Wrkg. von „*Peracrina 303*“ ist derjenigen der *Trypaflavin*base unterlegen. 5 mg *Trypaflavin* in Form des *Peracrina* sind keine sicher heilende Dosis bei der experi-

mentellen Nagana der Maus, während von der reinen Trypaflavinbase noch 2,5 mg eine Dauerheilung herbeiführten. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 394—95. Berlin, Institut „Robert Koch“.)

FRANK.

Martin Hartinger, *Meine Erfahrungen mit dem Tuberkuloseheilmittel „Angiolympe“*. Vf. berichtet über 2-mal beobachtete starke Rkk. nach Injektion von „Angiolympe“, einem nach Angabe der herstellenden Firma „Chemothera“ aus unschädlichem Pflanzenauszug bestehendem Tuberkuloseheilmittel. (Münch. med. Wchschr. 78. 288. Pfaffenhausen.)

FRANK.

Felix Klemperer, *Die Sanocrysinbehandlung bei Lungentuberkulose*. Das Møllgaardsche Serum hat vollständig versagt. Die von MÖLLGAARD empfohlenen Sanocrysin-dosen von 0,5 u. 1,0 als Anfangsdosen sind als schädlich u. gefährlich zu wider-raten, unschädlich dagegen sind anfangs kleinere Dosen von 0,1 u. 0,25 g, langsam steigend bis 0,5—1,0 g. In einem Teil der Fälle hilft die Sanocrysinbehandlung, in einem anderen, ebenso häufigen, bleibt sie wirkungslos. Die Wrkg. des Sanocrysin im Körper ist sehr wahrscheinlich nicht eine direkt chemotherapeut., sondern erklärt sich indirekt durch eine Beeinflussung des kranken Gewebes. Sie ist also von der Wrkg. des *Krysolgans* u. *Triphals*, wahrscheinlich auch von der des *Tuberkulins* dem Wesen nach nicht verschieden, eine Überlegenheit über diese Mittel konnte jedenfalls nicht erwiesen werden. (Therapie der Gegenwart 87. 76—80. Dtsch. med. Wchschr. 52. 186—92. Berlin-Reinickendorf, Städt. Krankenh.)

FRANK.

J. H. Gaddum, *Die Wirkung von Adrenalin und Ergotamin auf den Kaninchen-uterus*. In Wellcomes Laboratorien wird die Wirkungstärke der *Secale*-Alkaloide am Kaninchenuterus nach BROOM u. CLARK (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 22. 59; C. 1924. I. 802) bestimmt. (20 ccm Fl., 1 g Gewichtsspannung, Ringerlsg.: NaCl 0,9%, KCl 0,042%, CaCl₂ 0,024%, NaHCO₃ 0,05%, Traubenzucker 0,1%. — 1 cm lange Uterusstückchen, vom Mesenterium sauber befreit.) — *Ergotamin* entfaltet erst nach 20 Min. oder länger seine maximale Wrkg. Zunächst diffundiert es in den Uterusmuskel, dann findet in ihm irgendeine Veränderung statt. — *Ergotamin* bewirkt, daß die Konz. des *Adrenalins*, die für Erzielung einer gewissen Wrkg. erforderlich ist, in bestimmter Proportion vermehrt werden muß. — *Adrenalin* wirkt auf einen bestimmten Teil des Muskels, der zum Teil durch *Ergotamin* blockiert werden kann. (Journ. of Physiol. 61. 141—50. Wellcome Res. Labb. London.) MÜ.

N. Schustrow und **E. Salistowskaja**, *Das Blut bei der Benzinintoxikation*. Einatmung von Bzn. ruft bei Kaninchen Anämie, Leuco- u. Lymphopenie hervor. Die Zerstörung der Blutzellen ist auf Verminderung ihrer Resistenz zurückzuführen, vielleicht durch Herauslösung der Lipoide. Dieser Vorstellung entsprechend ist der Cholesteringehalt des Serums gering (0,3 g statt 0,5—0,75 g pro l). (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 150. 271—76. Moskau, Staatsinst. f. Gewerbekrankheiten.)

MEIER.

N. Schustrow und **E. Salistowskaja**, *Die Benzinangewöhnung*. Nach mehr-facher Einatmung von Bzn.-Dämpfen werden Tiere bedeutend schwerer zu Krämpfen gebracht als anfangs, auch erholen sie sich schneller. Solche Tiere sind sehr fettarm. Da vermutet wurde, daß dadurch die im Körper l. Menge Bzn. abnimmt, wurde ihnen Öl, in dem Lecithin gel. war, injiziert, dadurch wurden sie wieder so empfindlich wie anfangs. Als Symptome der chron. Benzinwrkg. zeigen sich: Abmagerung, Reizbar-keit, Erlöschen des Geschlechtstriebes bei den Tieren. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 150. 277—84. Moskau, Staatsinst. f. Gewerbekrankheiten.)

MEIER.

A. E. Koehler, **H. M. F. Behneman**, **O. E. Benell** und **A. S. Loevenhart**, *Die Ursache des Todes durch Anoxämie*. Bei Entfernung des Sauerstoffs aus der Atemluft wird die Rk. des Blutes zuerst alkal. (durch die vermehrte Austreibung von CO₂ bei forciertem Atmung), u. zwar je vollständiger O₂ fehlt, desto mehr (bis pH 7,84), dann folgt eine Änderung der Rk. ins saure (bis pH = 6,6). Tod kann in der ersten Periode

eintreten, besonders wenn durch Injektion von NaHCO_3 die Alkalose noch verstärkt wird, wahrscheinlich durch die alkal. Rk. allein, in der zweiten Periode dadurch, daß anaerobiot. gebildete Säuren, z. B. Milchsäure nicht mehr oxydiert werden können. Injektion von Alkali in dieser Periode verzögert den Tod. (Amer. Journ. Physiol. **74**. 590 bis 615. 1925. Univ. of Wisconsin, Madison Dep. of Pharmacol. and Physiol.) MEIER.

Rudolf Hofer, *Über die Wirkung von Gasgemischen.* (Potenzierung von Gaswirkungen.) Tödliche Vergiftung wird durch eine Kombination von CO u. H_2S schon erzielt, wenn von jedem Gase Konz. angewandt werden, die unterhalb der tödlichen Konz. des einzelnen liegen, bei Kombination von HCN u. CO dann, wenn von CO ca. 30% u. HCN 50% der tödlichen Konz. des einzelnen in der Atmungsluft vorliegen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **111**. 183—205. Würzburg, Pharmakol. Inst.) MEIER.

Kretschmer und Frieder, *Cholesterinuntersuchungen bei Bleivergiftung.* Cholesteringehalt bei Bleikrankem im Serum n. oder herabgesetzt, im Gesamtblut erhöht; Serumcholesterin < Gesamtblutcholesterin, während n. das umgekehrte Verh. vorliegt. (Biochem. Ztschr. **164**. 44—46. 1925. Berlin, III. med. Klinik.) MEIER.

R. H. Kahn, *Über die zentrale Reizung der Nebennieren und der Paraganlien während der Insulinvergiftung.* Insulinvergiftung bewirkt beim Hunde Abnahme der chromfärbbaren Substanz der Nebenniere u. des Adrenaliningehaltes. Diese Wrkg. tritt aber nur bei intakter Innervation der Nebenniere ein, also zentraler Angriffspunkt. (PLÜGERS Arch. d. Physiol. **212**. 54—63. Prag, Physiolog. Inst. d. deutsch. Univ.) MEIER.

Hans Ullmann, *Cyanvergiftung durch ein Schuhputzmittel.* Durch ein Schuhputzmittel für Brokat- u. Silberschuhe, das von der amerikan. Whittemore Bros. Corporation, Boston, eingeführt wurde, entstanden bei den Angestellten eines Schuhgeschäftes Krankheitserscheinungen, wie Kopfschmerzen, Übelkeit, Appetitlosigkeit u. allgemeines Unbehagen. Die chem. Unters. ergab, daß in dem Präparat freie HCN vorhanden war, u. zwar betrug der Gehalt von 1 cem etwa 0,007 g KCN . Aus der II. Doppelverb. $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$ spaltet sich metall. Ag ab, die Schlemmkreide dient nur zur gleichmäßigen Verteilung u. zum Glänzendmachen des Ag-Nd . auf den Schuhen. Vf. fordert sofortiges Verbot der Einfuhr, Beschlagnahme der vorhandenen Bestände, Aufklärung des Publikums u. internationales Verbot der Herst. derartig giftiger Waren. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 451—52. Berlin, Charité.) FRANK.

Aldo Patta, *Pharmakologische und toxikologische Studien über die Arsenobenzole.* II. *Spätere Beobachtungen über die Toxizität verschiedener Arsenobenzole.* (I. vgl. Boll. Chim. Farm. **64**. 417; C. 1925. II. 1707.) Erwiderung auf die Arbeit von CONTARDI u. CAZZANI (Biochimica e Terapia Sperimentale; C. 1924. II. 2512). (Biochimica e Terapia Sperimentale 1925. 8 Seiten. Sep. Pavia, Pharmakolog. Institut.) HÜ.

Aldo Patta, *Pharmakologische und toxikologische Studien über die Arsenobenzole.* III. *Viscosität und Toxizität von Arsenobenzollösungen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Bei den gekuppelten Arsenobenzolen besteht zwischen dem viscosimetr. Index u. der Toxizität keine Beziehung. (Rivista Biologie Médicale 1925. 8 Seiten. Sep. Pavia, Pharmakolog. Institut.) HÜCKEL.

Aldo Patta, *Pharmakologische und toxikologische Studien über die Arsenobenzole.* IV. *Toxikologisches Verhalten von im Blut oder im Blutsrum gelösten Arsenobenzolen.* (III. vgl. vorst. Ref.) Beim Kaninchen nimmt die Giftigkeit von Arsenobenzolen mit steigender Löslichkeit im Serum zu. (Rivista Biologie Médicale 1925. 10 Seiten. Sep. Pavia, Pharmakolog. Institut.) HÜCKEL.

Otto Dittrich, *Codeinexantheme.* Kasuistik. Aus dem angeführten Falle wird geschlossen, daß Arzneiexantheme mitunter durch vasoneurot. Vorgänge sich erklären lassen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis **150**. 120—22. Kiel, Univ. Hautklin.) OPP.

K. K. Chen, *Die akute Toxizität des Ephedrins.* Von *Ephedrinsulfat* (F. 235 bis 236^b) ist die kleinste tödliche Dosis pro kg Körpergewicht beim Frosch 530—690 mg,

Ratte 135—140 mg, Kaninchen 66—70 mg, Katze u. Hund 70—75 mg, wenn intravenös, beim Frosch in den Lymphsack injiziert. Beim Kaninchen ist es per os nur etwa $\frac{1}{10}$ so wirksam. Der Tod erfolgt durch Herzlähmung u. Atemstillstand unter Krämpfen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 27. 61—76. Peking, Union med. College. Lab. of Pharmacology.) MEIER.

K. K. Chen. *Der Einfluß von wiederholter Zuführung von Ephedrin.* (Vgl. vorst. Ref.) Tägliche Gabe von 25 mg Ephedrinsulfat pro kg Kaninchen ruft keine tox. Erscheinungen hervor. Allgemeinzustand u. anatom. Befund ergibt keinen Anhaltspunkt einer chron. Schädigung. Es tritt keine Gewöhnung oder verstärkte Empfindlichkeit gegen den Stoff ein. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 27. 77—86.) MEIER.

K. K. Chen. *Der Einfluß des Ephedrins auf die Sekretion der Verdauungssäfte.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Sekretion von Speichel u. Magensaft wird durch Ephedrin angeregt, Atropin verhindert die Wrkg. fast vollständig. Sekretion von Pankreassaft, Dünndarmsaft u. Galle wird nicht beeinflusst. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 27. 87—92.) MEIER.

W. Steinbrinck und H. Münch, *Über Knollenblätterschwammvergiftung.* Die Botanik der Knollenblätterschwämme, die Verwechslungsmöglichkeiten u. Giftigkeit der verschiedenen Arten werden eingehend erörtert. Die klin. u. patholog.-anatom. Erscheinungen am Tier u. Mensch werden beschrieben. Pathogenet. besteht die Wrkg. in einer allgemeinen Gefäßblähmung u. in einer Störung des Kohlehydratstoffwechsels besonders der Leber. Die therapeut. Maßnahmen werden besprochen. (Ztschr. f. klin. Med. 103. 108—46. Breslau, Med. Abt. Städt. Krankenh. Allerheiligen.) ME.

G. Analyse. Laboratorium.

Milton T. Hanke und Karl K. Koessler, *Ein bei ermäßigtem Druck mit einem konstanten Flüssigkeitsvolumen arbeitender kontinuierlicher Dialysen- oder Extraktionsapparat* (Fig. 5). (Journ. Biol. Chem. 66. 495 bis 499. 1925. Chicago, OTHO S. A. SPRAGUE Mem. Inst.; Univ. of Chicago.) SPIEGEL.

Futoshi Bito, *Über eine neue Methode der Nisslfärbung.* Färbung mit Carbolthionin, Waschen, Differenzieren mit Anilinalkohol u. weiter mit Brechweinstein- u. Tanninlsg. nach jedesmaligem Waschen. Carbolxylol u. s. f. wie bei histolog. Verf. üblich. (Folia anat. japon. 3. 11—15. 1925; Ber. ges. Physiol. 33. 825. Okayama, Anat. Inst. Ref. PÉTERFI.) OPPENHEIMER.

Vittorio Puntoni, *Darstellung von Azurmethylen mit Hilfe von Ozon und seine Anwendung zur Färbung nach der Methode von Romanowski.* (Vgl. S. 744.) Lsg. von Methyleneblau in W. unter Zusatz von etwas Na_2CO_3 (10,0 g auf 25,0 g Farbstoff u. 1000,0 ccm W.), 24 Stdn. stehen lassen, filtrieren. 48 Stdn. lang ozonhaltige (mit dem Siemensschen Ozonisator gewonnene) Luft durchperlen lassen, abschütten der grünlichen Fl., Behandeln des blauen, am Glase haftenden Nd. (= unl. Azurmethylenbase) mit CO_2 . Man erhält das l. Azurcarbonat als braune, leicht auskratzbare M. Benutzung des Farbstoffs nach der Vorschrift unter Ansatz von 0,3 Azur, 0,15 Methyleneblau u. 0,15 Eosin in 50,0 ccm Glycerin, dem darnach die gleiche Menge Methylalkohol zugesetzt wird. (Annali d'Igiene 36. 24—30; C. r. soc. de biologie 94. 21—23. Rom, Inst. d'hyg.) OPPENHEIMER.

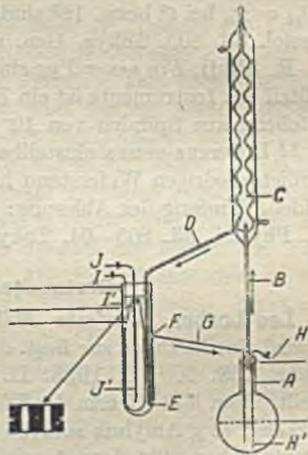


Fig. 5.

Kuranosuke Kumagai, *Neue Aufhellungsverfahren ohne vorhergehende Entwässerung*. Mischungen von Xylol (7,5) + Phenol (2,5) + A. abs. (10,0) oder Origanool (3,0) + Phenol (1,0) + A. abs. (3,0) werden als Aufhellungsfl. zum mkr. Arbeiten empfohlen. (Folia anat. japon. 3. 31—36; Ber. ges. Physiol. 33. 272. 1925. Okayama, Anat. dep. Ref. RÖTHIG.)

OFFENHEIMER.

John R. Baylis, *Turbidimeter für genaue Messungen geringer Trübungen*. Beschreibung eines App. zur Best. der Klarheit von Trinkwasser in durchscheinendem Lichte. Als Vergleichslsgg. dienen Ausschüttelungen von Fullererde von bestimmter Absetzungsdauer. Figuren im Original. (Ind. and Engin. Chem. 18. 311—12. Baltimore [Md.].)

GRIMME.

Carl Leiss, *Über ein verbessertes Ultrarot-Spektrometer und über einen Universal-spektrographen mit Glas- und Quarzoptik*. Beschreibung eines, nach Vorschlägen von Prof. C. SCHÄFER konstruierten Ultrarotspektrometers für Messungen bis etwa 15 μ , bei dem a) zur Verdoppelung der Dispersion auch 2 Prismen angewendet werden können, b) die Drehung des Dispersionssystems durch eine „Schraube ohne Ende“ mit großer Teiltrommel erfolgt u. c) neuartige symmetr. Spalte zur Anwendung gelangen. — Ein Universal-spektrograph mit Quarz- u. Glasoptik für Aufnahmen von Rot (etwa 760 μ) bis zum Ultraviolett von 200 μ , wobei die Prismen schnell gegeneinander ausgewechselt werden können u. als Objektive für beide Fälle Quarzlinen dienen. (Ztschr. f. Physik 36. 60—72. Berlin-Steglitz.)

FRANKENBURGER.

Y. Katsu, *Der Einfluß der Temperatur auf das elektrische Potential der $\frac{1}{10}$ Normal-Kalomel-Elektrode*. Elektrometr. Best. von p_H erfolgt nach der Formel:

$$p_H = (\pi - \pi_0) / 0,0001983 T.$$

π = beobachtete elektromotor. Kraft gegen $\frac{1}{10}$ -n. HgCl-Elektrode, π_0 = Konst. für die HgCl-Elektrode bei gegebener Temp. Das funktionelle Verhältnis von π_0 zur Temp. wird gefunden, indem man $\frac{1}{10}$ -n. Buttersäure als Elektroden-Fl. für die H-Elektrode benutzt u. nach der Formel $(\pi_0)_t = (\pi_0)_{18} - 0,000002 (t^2 + 9t - 489)$, wobei $(\pi_0)_t$ u. $(\pi_0)_{18} = \pi_0$ bei t° bzw. 18° sind, rechnet. (Journ. of biophysics 1. 44. 1924; Ber. ges. Physiol. 33. 803. Tokyo, Gen. meet., physiol. soc. Ref. KATSU.)

OFFENHEIMER.

R. Shoji, *Ein neuer Typ eines Potentiometers zum Messen der H-Ionenkonzentration*. Meßteil des Instruments ist ein Feussner-Widerstand (Zeigertyp) von 150 Ω insgesamt, bestehend aus Spiralen von 10^{-1} u. 0,1 Ω . Regulierwiderstand hat 80 Ω , u. ist auf 0,1 Ω Differenz genau einstellbar. Der Zeigertyp ist für das Potentiometer, das doch ziemlich niedrigen Widerstand hat, gewählt, um Beschädigungen des Meßteils zu vermeiden. Umfang der Ablesung: 0,001—1,5 V. (Journ. of biophysics 1. 44. 1924; Ber. ges. Physiol. 33. 803—04. Tokyo, Gen. meet., physiol. soc. Ref. SHOJI.)

OPP.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Leo Lorber, *Einfache Mikro-Diastase-Bestimmung in den Körperflüssigkeiten*. Es wird eine Methode zur Best. der Diastase unter Benutzung der früher (vgl. Biochem. Ztschr. 158. 205; C. 1925. II. 1375) ausgearbeiteten Mikrozuckerbestimmung mitgeteilt. Man läßt 0,5 ccm der Diastaseslg. mit der gleichen Menge W. auf 4 ccm 2%ig. Stärkelsg. (2 g Amylum solubile MERCK in 100 ccm $\frac{1}{100}$ -n. NaCl-Lsg.) eine gemessene Zeit einwirken, gibt dann 1 ccm dieser Mischung zu 2 ccm Fehlingscher Lsg. in einem Zentrifugenglas u. bestimmt die erhaltene Menge Zucker nach der angegebenen Methode (3 Min. kochen!). Als Diastaseeinheit (D) gilt die Menge, welche aus 8 ccm obiger Stärkelsg. in 10 ccm Gesamtvolumen in 1 Stde. soviel reduzierende Substanz bildet, wie 1 mg Cu entspricht. In Körpersäften wird die Einheit auf 1 ccm bezogen. Die Ausführung der Methode für Diastasebest. in Harn, Stuhl, Blut bzw. Serum, Ex- u. Transsudaten, Liquor, Speichel u. Duodenalsaft wird beschrieben. Vf. unterscheidet zwischen der scheinbaren, in der Körperfl. direkt bestimmten u. daher „vom Milieu beeinflussten“ Diastasemenge (D_{ph} , abgeleitet von phaneros) u. der wirk-

lichen Diastasemenge D_d (dikaios), welche vom Milieu nicht beeinflußt ist. D_d wird bestimmt, indem man zunächst D_{ph} ermittelt; „sodann so, daß wir eine bekannte Menge D enthaltende Lsg. hinzugeben; mit wieviel das neue Milieu die Wrkg. der im salzfreien neutralen Medium enthaltenen Diastase (= zugesetzte D) veränderte, mit ebensoviel veränderte das Milieu gleichfalls die Wrkg. der darin ursprünglich vorhandenen Diastase.“ Man bestimmt also D_d so, daß D_{ph} ermittelt wird, dann aus einem bekannten Milieu D hinzufügt u. das gemeinsame D_{ph1} bestimmt. Dann ist:

$$D_d = D \cdot D_{ph} / (D_{ph1} - D_{ph})$$

(vgl. zum Prinzip S. 1242). Als „reine Diastaselsg.“ wird 1:100 verd. Speichel angesehen u. als Vergleichslsg. D hinzugefügt. (Biochem. Ztschr. 163. 480—87. 1925. Budapest, Krankenh. d. jüd. Gem.) HESSE.

Bruno Mendel und Ingeborg Goldscheider, *Eine colorimetrische Mikromethode zur quantitativen Bestimmung der Milchsäure im Blut*. Die Milchsäure wird in einem cem Blut nach Enteiweißung u. Entfernung der Kohlehydrate durch Vergleich der nach H_2SO_4 u. Veratrolzusatz auftretenden Färbung mit einer Standardlg. bestimmt. Gute Resultate (Fehler 3—5%) werden nur unter genauer Einhaltung der Vorschriften erhalten. (Biochem. Ztschr. 164. 163—74. 1925. Berlin, III. Med. Klinik.) MEIER.

B. Pohorecka-Lelesz, *Über eine vereinfachte Mikromethode nach Kjeldahl (Verfahren ohne Destillation.)* (Vgl. S. 2613.) Die Methode schließt sich an die Mikrobes. t. des Harnstoffs u. Ammoniumsalsen durch jodometr. Titrierung alkal. Hypobromits an. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 773; C. 1925. I. 140.) Vorausgehen muß eine Best. der Spuren von NH_4 -Salzen in der konz. H_2SO_4 . (1 cem H_2SO_4 enthielt 0,0745 mg N, eine andere Partie 0,0279 mg.) Der Vorgang ist folgender (Beispiel): 1 cem Harn auf 20 cem verd., Zusatz 1 cem H_2SO_4 u. 1 cem 30% K-Oxalat. Nach beendeter Veraschung, Neutralisation gegen Methylrot mit NaOH, Zusatz von 2 cem 0,1-n. Hypobromit, 0,5 cem KJ u. 2 cem n. HCl. Titrierung mit $\frac{1}{50}$ -n. Na-Hyposulfit. (Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 1038—43. 1925. Poznan, Lab. de chim. physiol.) OPPENHEIMER.

L. Flatow, *Ein neues titrimetrisches Prinzip und seine Anwendung zur Zucker- und Harnsäurebestimmung*. Vf. fand im indigomonosulfosauren Na eine Substanz zur Best. kleinster Mengen $K_3Fe(CN)_6$. Läßt man zu einer sodaalkal. Lsg. dieses Fe-Salzes eine Lsg. von indigosulfosaurem Na hinzufießen, so wird letztere sofort entfärbt. Diese Entfärbung ist aber unvollständig, wenn umgekehrt $Fe(CN)_6K_3$ zu der Indigolsg. tropft. Auf ein Molekül Indigolsg. entfallen 2 Moleküle $K_3Fe(CN)_6$. Durch diese Umwandlung lassen sich sowohl reduktive Prozesse messend verfolgen (Traubenzucker, Harnsäure, H_2O_2) als auch oxydative, welche $K_4Fe(CN)_6$ in saurer oder neutraler Lsg. in $K_3Fe(CN)_6$ umwandeln (Cl, Br, HNO_2). Es werden speziell die Bestst. des Blutzuckers u. die der Harnsäure ausführlich beschrieben. Die Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Münch. med. Wchschr. 72. 2009—11. 1925. München.) FRANK.

Kurt Samson, *Phosphorsäurebestimmungen in kleinen Substanzmengen*. Angabe einer titimetr. Mikrophosphorsäurebest. im Serum u. im Liquor cerebrospinalis mittels NH_4MgPO_4 in 10%ig. HNO_3 -Lsg. Zur Best. des anorgan. P im Serum wird dasselbe vorher mit Trichloressigsäure enteiweißt, nach dem Veraschen des Eiweißnd. kann auch der organ. P mit ziemlicher Genauigkeit bestimmt werden. (Biochem. Ztschr. 164. 288—94. 1925. Dortmund, Städt. Krankenanstalten.) FRANK.

K. Samson, *Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Mastixreaktion*. Man nimmt zurzeit an, daß die Ausfällung der Mastixsuspension durch Sensibilisierung seitens des Eiweiß erfolge. — Die Fällung durch Salze ist eine Funktion der $[H^+]$ des Mediums. Gegen $(NH_4)_2SO_4$ verhält sich Mastix-Serumgemisch genau wie reines Serum. Eine Sensibilisierung ist demnach auszuschließen. — Die Mastixteilchen mit Eiweißumhüllung haben je nach Verdünnung des Liquors, Änderung der pH oder des Salzgehalts verschiedene Fällungspunkte. — Eine sichere Erklärung der Grundlagen

der Mastixrk. konnte noch nicht gefunden werden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 49. 95—109. Hamburg.)

MÜLLER.

Eugen Enriques und **Rudolf Sivó**, *Neues Verfahren zur Bestimmung des Bilirubingehaltes von Seren und Duodenalssäften*. Die Methode vermeidet die colorimetr. Schwierigkeiten des Verf. von VAN DEN BERGH, die Adsorption von Bilirubin bei der A.-Fällung u. erhöht die Empfindlichkeit der Best. durch Verwendung von Coffein-Na-benzoicum (bezw. salicylicum), das nach bestimmten Serumengen u. entsprechenden Mengen Diazoreagens unmittelbar in den Trog zum Farbvergleich gebracht wird. (Biochem. Ztschr. 169. 152—60. Budapest, III. med. Univ.-Klin.)

Richard Foit, *Eine einfache Methode zur raschen und verlässlichen Bestimmung des Stickstoffs im Harn und Blute*. Beschreibung eines Verf., bei dem die zu untersuchende Fl. ohne Katalysator nur mit kleinen Mengen H_2SO_4 u. darauffolgenden tropfenweisem Zusatz von H_2O_2 verbrannt u. N in Ammonsalz übergeführt wird. Die N-Best. geschieht in einem besonderen Rohr auf volumetr. Wege durch Einw. von Bromlauge auf das entstandene $(NH_4)_2SO_4$. (Biochem. Ztschr. 169. 161—68. Prag, med.-chem. Inst. d. Karls-Univ.)

OPPENHEIMER.

Charles Alfred Hill, *Die Bestimmung kleiner Mengen Wismut im Urin*. Colorimetr. Methode nach Zerstörung der organ. Bestandteile. (Lancet 209. 1281. 1925.)

R. Goiffon und **F. Nepveux**, *Bestimmung des Ammoniak und der freien Aminosäuren im Stuhl*. Zu 50 ccm 10%₀ig. Aufschwemmung von Faeces kommen 1 ccm konz. Lsg. von $AlCl_3$ + einige Tropfen Phenolphthalein. Nach 5 Min. 2—3 g $Ca(OH)_2$ bis zu deutlicher alkal. Rk. Zu 25 ccm Filtrat weitere Tropfen Phenolphthalein u. verd. HCl bis zu schwach Rosafärbung. Nach Zusatz von 5 ccm Formol, mit gleichen Teilen W. verd., mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH titriert. Man erhält so freies u. gebundenes NH_3 u. freie Aminosäuren. (Arch. des maladies de l'appar. dig. et de la nutrit. 15. 478—79; Ber. ges. Physiol. 33. 385. 1925. Paris, Soc. de gastro-enterol. Ref. FR. N. SCHULZ.)

Edward J. Baldes und **S. Franklin Adams**, *Spektrophotometrische Analyse des Handelsinsulins*. Insulinlsgg. zeigen zwischen Wellenlänge 480—680 $\mu\mu$ eine Absorption, die wahrscheinlich von einem beigemischten gelben Farbstoff herrührt. Wird eine Eichkurve eines Präparats bekannten Insulingehalts aufgenommen, so kann durch Spektrophotometrie unbekannter Lsgg. desselben Präparats der Insulingehalt derselben ermittelt werden. (Amer. Journ. Physiol. 74. 309—13. 1925. Rochester, Minnesota, Mayo Clinic.)

MEIER.

W. Kolle, *Die experimentellen Grundlagen der biologischen Prüfung und der Heilwertbestimmung der Salvarsanpräparate*. Prinzipiell wichtig für die deutschen Richtlinien ist ein auf Antrag des Vf.s eingeführtes *Standardsalvarsan*, das auch die Standardisierungskommission des Völkerbundes in die internationalen Prüfungsvorschriften aufgenommen hat. Das Standardsalvarsan soll nicht nur bei der Beurteilung der Toxizität, sondern auch bei der Heilwertermittlung als Vergleichsmaßstab dienen. Die chem. Prüfung erstreckt sich auf die Feststellung der chem.-physikal. u. chem. Eigenschaften der Arsenobenzolderivv., insbesondere auf die Feststellung der Löslichkeit sowie auf die Best. des Gehaltes an den wichtigsten Elementen der Moleküle, für welche Grenzwerte festgesetzt sind, ferner auf Angaben über die Ausführung der Analyse u. bietet die Möglichkeit, Fälschungen der Salvarsane auch chem. zu erkennen. Die Prüfung auf Giftigkeit erfolgt an Mäusen u. Ratten. Es werden von 3 verschiedenen Prüfern aus einer Anzahl Röhrchen (etwa 6) einer jeden Operationsnummer bestimmte Dosen in geeigneter Verdünnung 3 Serien von je 10 Mäusen intravenös injiziert. Von den so behandelten Mäusen sollen während 2 Tagen etwa 60%₀ munter u. am Leben bleiben. Die gleiche Prüfung erfolgt bei Ratten. Es soll nicht nur die Ungiftigkeit der Präparate hierdurch garantiert werden, sondern auch eine gewisse Giftigkeit, wie sie charakterist. ist für solche Salvarsane, die auf Grund prakt. Erfahrungen eine optimale Wrkg. beim Menschen entfalten u. die als Charakteristikum für ein

Normal-(Standard)Salvarsan gelten kann. Für die Ermittlung des Heilwertes dient wieder ein Standardsalvarsan. Es wird dabei nicht eine absol. Dosis als Kennzeichen für eine genügende Heilwrkg. bezeichnet, sondern der Heilwert der zu prüfenden Herstellungsnummern wird mit dem in jeder Infektionsserie gleichzeitig ausgewerteten Standardsalvarsan verglichen. Ein Präparat gilt als genügend wirksam, wenn es sich bei Verwendung abgestufter Mengen ebenso verhält wie das in der mit demselben Material infizierten Parallelreihe mitverwendete entsprechende Standardpräparat. Endlich werden alle durch die chem. u. biolog. Prüfungen als einwandfrei erkannten Operationsnummern in staatlich anerkannten öffentlichen Krankenanstalten auf klin. Brauchbarkeit, namentlich auf das Fehlen von Nebenerscheinungen untersucht. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 431—33. Frankfurt a. M., Staatsinst. f. experim. Therapie u. GEORG SPEYER-Haus.) FRANK.

Floyd De Eds, *Eine einfache Methode zur Messung von Veränderungen der Oberflächenspannung reiner und biologischer Flüssigkeiten*. Für die Best. in biolog. Fl. eignet sich die Ermittlung der capillaren Steighöhe besser als die stalagmometr. Methode. Vf. hat den App. von RICHARDS, SPEYERS u. CARVER (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1196; C. 1924. II. 1667) u. die Technik der Messungen vereinfacht (Abb. u. Beschreibung des App. im Original) u. berichtet über sehr befriedigende Ergebnisse. (Journ. Lab. Clin. Medicine 11. 464—67. San Francisco [Cal.]) SPIEGEL.

G. C. E. Burger und J. G. Dusser de Barenne, *Ein Apparat zur graphischen Bestimmung des Gesamtgaswechsels beim Menschen*. Durch Kombination eines großen Kroghschen Spirometers, aus dem atmosphär. Luft eingeatmet wird, mit einem Glockenspirometer, der in einer festen Außenhülle steckt, wird die Best. von O₂, CO₂, Atmungsform u. respirator. Quotient auf graph. Wege ohne Gasanalyse möglich. — Die Kurve zeigt zunächst außer den Atemzügen gemeinsam den O₂-Verbrauch u. die B. von CO₂, nach Absorption von CO₂ in KOH mittels 2 Absorptionsflaschen auf einem Wagebalken außerdem die CO₂-Abgabe u. als Gesamtabnahme den gesamten O₂-Verbrauch. — Angeblich bietet der App. keinen Widerstand beim Atmen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 49. 130—46. Utrecht.) MÜLLER.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

George K. Burgess, *Die Organisation und Arbeitsweise des United States Bureau of Standards*. (Journ. Chem. Education 3. 7—28. Washington D. C., Director, U. S. Bureau of Standards.) BEHRLE.

Carl G. Schwalbe, *Die Versuchsstation für Holz- und Zellstoffchemie in Eberswalde, ein Außeninstitut der Technischen Hochschule Berlin*. Die Einrichtungen der Station u. ihr Arbeitsgebiet — Harz-, Holz- u. Zellstoffstudien, Verkohlung von Holz — werden besprochen. (Wchbl. f. Papierfabr. 57. 205—11.) SÜVERN.

B. Liebing, *Die Verwendung des Gußeisens und des säurebeständigen Emails im Apparatebau*. (Vgl. S. 776.) Mit steigendem Si-Gehalt nimmt die Säurewiderstandsfähigkeit des Gußeisens zu, doch vermindert sich Festigkeit u. Elastizität, folglich auch der Hitzwiderstand. Form- u. Gießbarkeit werden erschwert, die Bearbeitbarkeit beschränkt sich auf das Schleifen. Wegen der schwierigen Formgebung ist die Verwendung hochsilizierter Gußeisensorten für kompliziertere säurebeständige Apparate ausgeschlossen. An Säurebeständigkeit mindestens gleichwertig, bzgl. Festigkeit, Hitzebeständigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen Korrosionen u. Erosionen überlegen sind Si-freie Fe-Legierungen mit ca. 1% Ni (mit u. ohne Cr u. Mn). Auch Mo- oder Co-Zusätze erhöhen die chemische Widerstandskraft des Gußeisens. Infolge

ihres hohen Preises haben die Ni-Legierungen das hochsiliziierte Fe im Apparatebau noch nicht verdrängen können. (Apparatebau 38. 49—50. München.) ASCHER.

Justin F. Wait, *Das geschlossene kontinuierliche Filter*. Beschreibung einer prakt. Filterpresse mit einem Arbeitsdruck bis zu 14 Atm., welche sich auch bei leicht brennbaren Fl. bewährt hat. Figuren im Original. (Ind. and Engin. Chem. 18. 295 bis 97. New York [N. Y.]) GRIMME.

T. S. Carswell, *Berechnung von Fraktionierkolonnen. Zusammenhänge zwischen Höhe der theoretischen Wirksamkeit, Radius der Packringe und Natur der Flüssigkeiten bei der Destillation in gepackten Fraktionierkolonnen*. Gleichungen zur Berechnung der Wirksamkeit von Fraktionierkolonnen. (Ind. and Engin. Chem. 18. 294—95. Lansdowne [P. A.]) GRIMME.

A. J. V. Underwood, *Verdampfer mit Brüdenkompression. Prinzip, Zweck und Leistung*. Zusammenfassende Darst. der Heizung durch Kompression des Brüdens beim Eindampfen u. Trocknen mit Literaturübersicht. (Chem. Trade Journ. 78. 153—54. 217—19. 283—84. 315—16.) JUNG.

H. F. Pierce, *Eine bewegliche Gefrieranlage*. Beschreibung einer elektr. Gefrieranlage für Laboratoriumsgebrauch. Figuren im Original. (Ind. and Engin. Chem. 18. 270—71. New York [N. Y.]) GRIMME.

Meredith Daniel Avery, V. St. A., *Reinigen von Flüssigkeiten*. Die zu reinigende Fl. wird zwischen Elektrodenplatten in kreisförmiger Bewegung hindurchgeführt. (F. P. 601 031 vom 22/6. 1925, ausg. 20/2. 1926.) KAUSCH.

Hans Edler, Gelsenkirchen, *Apparat zur elektrischen Gasreinigung mit Stäben ringförmigen Querschnitts als Sammelelektroden u. flachen Bändern als Sprüh-elektroden*. (A. P. 1 574 237 vom 9/2. 1925, ausg. 23/2. 1926.) KAUSCH.

Arthur Seligmann, Bremen, *Gastrennung unter Verflüssigung*. Die ganze Menge des in der Verflüssigungs- u. Trennapparatur zirkulierenden Gases wird erst im Gegenstrom gekühlt, dann teilweise in einer Maschine zur Expansion gebracht, nochmals im Gegenstrom gekühlt u. dann völlig zur Expansion gebracht. (A. P. 1 574 119 vom 21/2. 1924, ausg. 23/2. 1926.) KAUSCH.

V. Anorganische Industrie.

Edmund O. von Lippmann, *Zur ehemaligen Gewinnung des Salpeters*. Das von HILDEBRANDT (S. 2034) erwähnte Edikt ist bereits in dem Werk von THIELE, „Salpeterwirtschaft u. Salpeterpolitik“ (Tübingen 1905) gewürdigt. Ein 1419 ertheiltes Privilegium erwähnte Vf. in seinem Aufsatz („Abhandlungen u. Vorträge I“, 125, Leipzig 1906). (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 401.) JUNG.

J. H. Frydender, *Das Hyperol oder das feste Wasserstoffsperoxyd*. Es (vgl. BOER, S. 1005) wird jetzt in England als eine Neuheit auf den Markt gebracht, ist aber bereits von TANATAR (Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 40. 376; C. 1903. II. 583) u. nach ihm von anderen beschrieben worden. Vf. beschreibt seine Eigenschaften u. die Vorteile seiner Anwendung als Oxydationsmittel. (Rev. des produits chim. 29. 115 bis 16.) RÜHLE.

C. A. Silberrad, *Thionylchlorid*. Kurze Übersicht über Darst. u. Rkk. mit ausführlichem Literaturnachweis. (Chemistry and Ind. 45. 36—38. 55—57.) BEHRLE.

Albert Hutin, *Die moderne Schwefelnatriumherstellung*. Nach einem Artikel der „Canadian Chemistry and Metallurgy“ haben eingehende Verss. der „Shawinigan Falls“ (Dep. Quebec) zu einem elektr. Verf. der Schwefelnatriumherst. geführt, bei welchem ein 90% Na₂S enthaltendes Prod. erhalten werden soll. Das anfangs fl., oberhalb 1000° aber fest werdende Gemisch von Na₂SO₄ u. C wird durch ganz geringe Zusätze von K₂SO₄ wieder fl., wonach die Rk. fast quantitativ unter B. von Na₂S verläuft. (Le Cuir Technique 17. 306. 1925.) RIESS.

R. B. Moore, *Technische Herstellung von Radium, Mesothorium und Helium*. Sammelbericht über bewährte Verff. zu techn. Herst. von Ra, Mesothorium u. He. (Ind. and Engin. Chem. 18. 198—211.) GRIMME.

Union Sulphur Co., New Jersey, übert. von: **Carl Marx**, Wyoming, N. J., *Gereinigter Schwefel*. Flüchtigen S enthaltende Erze werden unter hohem Vakuum dest. u. die Dämpfe kondensiert. (A. P. 1574 987 vom 19/12. 1922, ausg. 2/3. 1926.) KAUSCH.

Union Sulphur Co., New Jersey, übert. von: **Carl Marx**, Wyoming, N. J., *Gereinigter Schwefel*. Man erhitzt elementaren S enthaltende Materialien in einem hohen Vakuum, bis kein S mehr verdampft, worauf man die Dämpfe kondensiert. (A. P. 1574 988 vom 19/12. 1922, ausg. 2/3. 1926.) KAUSCH.

H. A. Humphrey und Synthetic Ammonia & Nitrates, Ltd., Stocton-on-Tees, *Gasmischung für die Ammoniaksynthese*. Brennstoff wird, bei sehr hoher Temp., z. B. 1300°, mittels überhitzten Dampfes u. Luft verbrannt, u. es wird das entstandene CO mit Dampf unter Vermittelung eines Katalysators zur Umsetzung gebracht. Die Hitze der Erzeugnisse wird zum Vorwärmen benutzt. (E. P. 243 122 vom 24/9. 1924, ausg. 17/12. 1925.) KÜHLING.

H. Lohmann, Johannisthal b. Berlin, *Metallcarbide*. Feste Körper aus Wo- od. dgl. Carbiden erhält man durch Erhitzen der entsprechenden Säureanhydride oder der stark reduzierten pulverigen Metalloxyde oder der Metalle selbst in Ggw. geringer Mengen Th, Ur, Ta, Mo o. dgl. in Kohletiegeln mit anliegenden Formen, in die die fl. Reaktionsmasse einfließt. (E. P. 246 487 vom 21/1. 1926, Auszug veröff. 24/3. 1924. Prior. 24/1. 1925.) KAUSCH.

Celite Co., Los Angeles, Californ., übert. von: **Robert Calvert**, Lompoc, Californ., *Erdalkalisilicat*. Man erhitzt ein Gemisch von fein verteilter Kieselgur, einem Erdalkalihydroxyd u. W. (A. P. 1574 363 vom 1/12. 1923, ausg. 23/2. 1926.) KA.

O. Lederer und W. Stanczak, Prag, *Aluminiumsalze*. Ton u. dgl. wird unter Druck in einem Autoklaven mit Na_2CO_3 -Lsg. erhitzt u. dann abgekühlt vor Öffnen des Autoklaven. (E. P. 246 512 vom 23/1. 1926, Auszug veröff. 24/3. 1926. Prior. 24/1. 1925.) KAUSCH.

River Smelting and Refining Co., St. Louis, übert. von: **Howard H. Utley** und **Jean McCallum**, Florence, Colorado, *Zinkoxyd*. Zinkkonzentrat (Gemisch von ZnO u. PbSO_4 , sowie ZnSO_4) wird mit NaCl gemischt, dann auf etwa 800—1000° 2 oder mehr Stdn. erhitzt. Es verdampft dann PbCl_2 , die Zn-Verbb. bleiben unverändert. Die PbCl_2 -Dämpfe werden verdichtet. (A. P. 1574 317 vom 7/6. 1923, ausg. 23/2. 1926.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

P. H. Bates, *Die Verwendung von Schwefel, um Zementrohre gegen den Angriff von Alkali widerstandsfähig zu machen*. Imprägnierung von Zementrohren mit geschmolzenem Schwefel erhöht ihre Haltbarkeit u. verringert die Absorptionsfähigkeit, ist jedoch ohne Einfluß auf die Alkalibeständigkeit. (Ind. and Engin. Chem. 18. 309 bis 10. Washington [D. C.]) GRIMME.

Frank H. Riddle und Albert B. Peck, *Versuche von 18 Monate Dauer über feuerfeste Stoffe*. Einige feuerfeste Körper wurden vor der Inbetriebsetzung eines Dressler-Tunnelofens an verschiedenen Stellen eingesetzt u. 18 Monate lang darin gelassen. Höchsttemp. 17—18 SK. SiC wird unter oxydierenden Bedingungen bis zu 600° hinab angegriffen. Bei niederen Temp. tritt Oxydation zu Christobalit unter großer Ausdehnung ein, bei hohen Temp. überwiegt die Verflüchtigung. Im Ofen verteilte Elektrodenhalter aus glasiertem Porzellan scheinen bis 1200° ihre Mikrostruktur nicht zu ändern. Bei höheren Temp. ist das Wachstum der Mullitkristalle verhältnismäßig

gering. Korund wurde auch bei den höchsten Temp. nicht gebildet, Formveränderung trat nicht ein, obgleich die Glasur bei höchster Temp. aufgesaugt oder verflüchtigt war. Pyrometerrohre zeigten dieselbe krystall. Zus., aber nicht gleiche Beständigkeit gegen das Krystallwachstum. Die Feuerfestigkeit war geringer u. die Neigung zu Blasen- u. Rissbildung größer geworden. Silicasteine der heißesten Zone zeigten die bei diesen Temp. zu erwartenden Veränderungen der Mikrostruktur. Kieselsäurehaltige Mörtel bewährten sich besser wie Ton oder Chromit enthaltende. Ein in der heißesten Zone verwandter SiC-Mörtel zeigte Oxydation zu Christobalit bei starker Dehnung. 3 neu gebildete künstliche Mineralien wurden aufgefunden: In der W.-Verdampfungszone hatte sich Kieselsäureglas gebildet, offenbar aus der heißen Zone verflüchtigt u. in Berührung mit den W.-Dämpfen niedergeschlagen. In der Kühlzone fanden sich Krystalle, die aus einer Mischung von Fe_3O_4 u. Fe_2O_3 bestanden u. eine niedrigere Diss.-Temp. von Fe_2O_3 vermuten lassen als gewöhnlich angenommen wird. Durch Oxydation von SiC hatte sich in den Muffeln der h. Zone oft Christobalit gebildet. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 9. 1—22. Champion Porcel. Co.) SALMANG.

Bernhard Kleinschmidt, *Ein neuer hochfeuerfester Stoff*. Über „Refrax“ u. „Carbofrax“, zwei Formen des Carborundums u. ihre Verwendung als feuerfestes Material. (Centralbl. d. Hütten- u. Walz. 30. 79—81. Düsseldorf-Reißholz.) WECKE.

Allgemeine Elektrizitäts-Ges., Berlin, *Verbinden von Glas mit Metall*. Nach dem Zusammenschmelzen von Glas- u. Metallrohren werden die Berührungsflächen auf verschiedene Temp. gebracht, die von den verschiedenen Expansionskoeffizienten der beiden Stoffe abhängen. (E. P. 243 553 vom 2/1. 1925, ausg. 24/12. 1925.) KA.

A. Grote, Köln a. Rh., *Verwertung häuslicher und industrieller Abfälle* zur Herst. von Glaswaren durch Sintern der aus den Rückständen abgeriebenen SiO_2 -haltigen Stoffe, worauf diese mit dem Klinker von der Verbrennung der größeren Anteile geschmolzen werden. (E. P. 244 358 vom 16/7. 1925, ausg. 7/1. 1926.) KAUSCH.

Adolph Herscovitch, Montreal, Canada, *Kunstmarmor*. Man vermischt MgCl_2 -Lsg. mit MgO u. setzt behufs B. einer plast. M. Marmorstaub hinzu, worauf die M. geformt wird. (Can. P. 251 868 vom 31/7. 1924, ausg. 21/7. 1925.) KAUSCH.

Harbinson-Walker Refractories Co., übert. von: **William F. Rochow**, Pittsburgh, Pennsylvan., *Neutraller Zement*, bestehend aus einer innigen Mischung von gepulvertem Al_2O_3 u. Na_2SiO_3 . (Can. P. 250 556 vom 2/6. 1924, ausg. 9/6. 1925.) KA.

John A. Rice, Berkeley, Californ., *Zellenzement*, bestehend aus einem Gemisch von Zementmaterial u. zähem, stabilem Schaum (einer gelatinösen M.). (Can. P. 252 546 vom 13/6. 1924, ausg. 11/8. 1925.) KAUSCH.

Hartford-Empire Co., Hartford, Conn., übert. von: **Paul G. Willetts**, Berlin, Conn., *Hochtemperaturbindemittel*, enthaltend BaSO_4 , SiO_2 u. Na_2SiO_3 -Lsg. (A. P. 1 573 888 vom 13/11. 1925, ausg. 23/2. 1926.) KAUSCH.

August Benson, Chicago, Ill., *Überzugsmasse*, bestehend aus einer gepulverten M., die aus gleichen Teilen *Magnesit*, SiO_2 u. *Kieselgur*, die miteinander verschmolzen sind, u. einer MgCl_2 -Lsg. besteht. (A. P. 1 574 862 vom 19/7. 1924, ausg. 2/3. 1926.) KA.

U. S. Metals Refining Co., Carteret, N. J., übert. von: **A. Marks**, Carteret, *Feuerbeständiges Material*. Calciniertes Magnesit wird mit einem organ. Öl gemischt, die Mischung geformt u. gebrannt. (E. P. 244 391 vom 21/1. 1925. Auszug veröff. 3/2. 1926. Prior. 10/12. 1924.) KAUSCH.

Gustav A. Nelson, New York, *Reinigungsmittel für Stein*, Marmor usw., bestehend aus techn. NH_4F , Oxalsäure u. W. (A. P. 1 574 406 vom 12/6. 1923, ausg. 23/2. 1926.) KAUSCH.

Gustav A. Nelson, New York, *Reinigungsmittel für Granit, Stein usw.*, bestehend aus 75% NH_4F , 10% Oxalsäure, 15% Na_2CO_3 u. W. (A. P. 1 574 407 vom 12/6. 1923, ausg. 23/2. 1926.) KAUSCH.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Julius Stoklasa, *Über den physiologischen Wert der Phosphorsäure in den Superphosphaten und verschiedenen Phosphaten*. 1. Orthophosphorsäure wirkt auf Sand-, Lehm- u. Kalkböden besser als Monocalciumphosphat, letzteres ist dagegen auf Humusböden überlegen. 2. Die wasserlösliche Phosphorsäure der „Superphosphate“ ist pflanzenphysiolog. allen wasserunl. Phosphaten überlegen, weil die Keimlinge die P_2O_5 sofort assimilierbar vorfinden. 3. Auf sauren Böden wird man, besonders für Leguminosen, Neutralphosphat u. Thomasmehl anwenden. 4. P dient auch zum Aufbau des Chlorophylls u. spielt neben K u. Mg in den photosynthet. Prozessen eine große Rolle. (Internat. Agrikultur-wissenschaftl. Rundschau 1925. 22. Seiten. Sep.) TRÉNEL.

J. M. Dobrescu-Cluy, *Die Dynamik der Kaliassimilation kalihaltiger Silicatminerale*. Das Studium der Löslichkeit von Nährstoffen kann nur vergleichbare Ergebnisse liefern, wenn chem.-dynam. Methoden angewendet werden. Die logarithm. Funktion der Geschwindigkeit monomolekularer Rkk. zeigt, daß der Faktor C — nicht der Faktor S von MITSCHERLICH — das Kriterium zur Beurteilung der Lösungsgeschwindigkeit ist. Das Studium nur eines Lösungsm. gibt keinen sicheren Anhalt über die Nährstoffe, die den Pflanzen zugänglich sind. CO_2 -haltiges W. ist für das Studium der P_2O_5 -Assimilation, nicht aber für die Aufnahme von K geeignet. Die Aufnahme von K aus dem Boden steht im engen Zusammenhang mit dem Verwitterungsgrad der Bodenminerale. (Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 55. 115—17.) TRÉNEL.

E. Bottini, *Über „Promoloid Asahi“*. Es handelt sich um ein gel. kolloidales Mg-Silicat mit 88% W., 2,03% MgO u. 6,94% SiO_2 . Es soll als Bodenverbesserungsmittel, vor allem bei der Absorption von N-Salzen dienen. Verss. ergaben, daß auf Sandböden die Bindigkeit u. Kapillarität verbessert wird, auf den anderen Bodenarten verbessert es die Kapillarität. NH_4Cl wird gut, $NaNO_3$ schlecht absorbiert. Außerdem wirkt es säurebindend. (Annali Chim. Appl. 16. 29—39. Turin.) GRIMME.

E. Parisi, *Denitrifikation in oxydierendem Medium*. Die Verss. ergaben, daß im oxydierenden Medium N-Verluste eintreten können infolge sekundärer Rkk. zwischen HNO_2 u. Aminosäuren. (Annali Chim. Appl. 16. 40—45. Bologna.) GRIMME.

J. Weigert, *Über den derzeitigen Stand und die bisherigen Erfahrungen bei der Gärdüngerbereitung*. Bei Mineralvoldüngung wurde durch Gärstattdünger bei Kartoffeln ein Mehrertrag von 65,4% gegenüber 47,4% durch Stalldünger erzielt. Die Nachwrg. zu Hafer verhielt sich ohne Beidüngung wie 6,2:10,5% zugunsten des Gärstattdüngers. Die Analyse ergab, daß in der Gärstatt der Verlust an Trockensubst. größer, an Mineralstoffen jedoch kleiner war als auf der gewöhnlichen Düngerstätte. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B 5. 145—61.) TRÉNEL.

O. Lemmermann, *Das Verfahren der sogenannten Heißvergärung des Stalldüngers*. Krit. Stellungnahme zum „Gärstattverf.“ von KRANTZ. Um ein sicheres Urteil über den Wert des neuen Verf. zu gewinnen, ist es notwendig, den „Gärstattdünger“ mit gutem Stalldünger zu vergleichen. Die Verss. sprechen nicht zugunsten einer CO_2 -Wrg. des Stalldüngers. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B 5. 162 bis 168.) TRÉNEL.

O. F. Jensen, *Die Anwendung von künstlichen Düngemitteln bei Kartoffeln*. Vorschläge für die landwirtschaftliche Praxis. (Amer. Fertilizer 64. No. 6. 34—35.) TRÉ.

D. J. Hissink, *Die Beziehungen zwischen p_H , V und S (Humus) von Humusböden. S (Humus) und V dieser Böden bei p_H 7. Das Äquivalentgewicht der Humussubstanz, p_H , V (Sättigungsgrad der Böden) u. S (Humus) (d. i. Milligrammäquivalente austauschbarer Basen auf 100 g Humus. D. Ref.) sind — mit Ausnahmen — proportionale Größen. Das Äquivalentgewicht der Humussubst. wurde vorläufig zwischen 155 u. 194 ermittelt. (Vgl. auch Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A 4. 137;*

C. 1925. I. 2037.) (Proc. of the second Commission of the internat. Soc. of Soil Science 1926. 10 Seiten. Sep.)

TRÉNEL.

Antonin Nemeč, *Über die Humifizierung der abgestorbenen Decke von Waldböden*. Analysen u. [H⁺] von böhm. Waldböden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 590 bis 592.)

TRÉNEL.

M. Trénel, *Ist die Bodenreaktion auch für die praktische Landwirtschaft von Bedeutung?* II. Mitt. (I. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B 4. 340; C. 1925. II. 1711.) In enger Zusammenarbeit mit prakt. Landwirten wird gezeigt, daß die mit dem „Acidimeter“ des Vf. gewonnenen Bodenrk.-Karten Spiegelbilder der Wachstumsfreudigkeit von folgenden „säureempfindlichen“ Kulturpflanzen sind: Zuckerrüben, Gerste, Klee, Luzerne, Erbsen u. Bohnen. Sobald die [H⁺] in KCl-haltigen Bodensuspensionen saurer als p_H 6 war, zeigten sich diese Pflanzen geschädigt u. im Ertrag herabgesetzt. Hafer u. Weizen ergaben noch bei einer sauren Rk. von p_H 5,2 Höchstertträge; bei p_H 4,3 war auch Hafer geschädigt. Die Kartoffel ist bis p_H 4,2 gegen saure Rk. unempfindlich, was durch Ertragsangaben nachgewiesen wird. Roggen ist gleichgültig gegen Rk.-Schwankungen innerhalb p_H 4,2—7,6. Die Unters. des Untergrundes ist von großer Bedeutung, andernfalls Fehlschlüsse unvermeidlich sind. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B 5. 169—81.) TRÉ.

J. S. Mc Hargue, *Mangan und Pflanzenwachstum*. Mn wirkt günstig auf die Chlorophyllbildung u. somit auf die Assimilation. Man verwendet es deshalb mit Vorteil als Zusatz bei Kulturverss. in Sandkulturen (2 g MnCO₃ je 8 kg Sand). (Ind. and Engin. Chem. 18. 172—75. Lexington [Ky.].)

GRIMME.

Wolfgang Schnellbach, *Ein neues Ungeziefervertilgungsmittel*. Bericht über Unterss. mit *Aulin* in Vergleich zu *Nissez* u. *Cuprez*. *Aulin* ist eine gelbliche, ölige Fl., bestehend aus *Bisäthylxanthogen* gel. in organ. Lösungsmm. Sowohl im Tauch- u. Tropfverf. gegen Läuse als auch bei Körpertemp. gegen Nisse zeigte sich die gute Wirksamkeit, wobei noch hervorgehoben werden muß, daß *Aulin* nicht brennbar ist. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 64. 99—101. Bern.)

GRIMME.

G. P. Gray und **E. R. de Ong**, *Insektenvertilgungsmittel aus kalifornischem Petroleum. Laboratoriums- und Feldversuche*. Die Verss. ergaben, daß die insektizide Wrkg. der Fraktionen steigt mit dem Gehalte an ungesätt. Verb., so daß die H₂SO₄-Probe (%ig. Löslichkeit des Öles in 37-n. H₂SO₄) einen guten Maßstab für die Wirksamkeit bildet. (Ind. and Engin. Chem. 18. 175—80. Berkeley [Calif.].)

GRIMME.

R. Hanne, *Die Vernichtung von Ratten und Mäusen mit „Zelio“*. Vf. bespricht die Vergiftung von Ratten u. Mäusen mit Tl₂(SO₄)₃ („Zelio“, Farbenfabriken vorm. BAYER & Co.). Haustieren sind Zeliopaste u. -körner nur in größeren Mengen schädlich. (Der prakt. Desinfektor 18. 53—56. Hamburg.)

JUNG.

G. Hilgendorff, *Über die Verwendung einiger Quecksilberbeizmittel in der wiederholten Tauchbeize*. Die Ergebnisse der Best. des Entgiftungsgrades von *Uspulun*, *Germisan* u. *Uraniabeize* sind mit den daraus berechneten Konz. der Nachfüllsg. in einer Tabelle zusammengestellt. Die Werte weichen teilweise von den Kraußschen Zahlen (S. 1021) ab. Bei einfachem Ausfällen des Hg mit H₂S werden durch Mitausfallen von in Lsg. gegangenen Bestandteilen des Getreides unsichere Werte erhalten. Die Lsg. wurde daher mit HCl u. KClO₃ gekocht, Hg mit H₂S gefällt, das HgS mit H₂SO₄ u. H₂O₂ oxydiert u. nach Zerstörung des H₂O₂ mit KMnO₄ Hg entweder nach RUPP (Chem.-Ztg. 32. 1077; C. 1908. I. 45) titriert oder mit H₂S gefällt. Der gewichtsanalyt. Wert lag meist um ein Geringes über dem titrimetrischen. Temperaturunterschiede der Beizlg. vermögen den Entgiftungsgrad im allgemeinen nur unwesentlich zu beeinflussen. Durch zunehmenden Gehalt der Lsgg. an Extraktstoffen aus dem Getreide wird die Adsorption von Hg-Salzen verringert u. allmählich gänzlich verhindert. Es ist anzunehmen, daß die gel. Stoffe einen Teil der Hg-Verbb. für sich binden. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 377—79. Berlin-Dahlem.)

JUNG.

Margarete Bayer, *Die hygienische Bedeutung der Ameisen und die Bekämpfung der Wohnungsameisen*. Zusammenfassender Bericht mit ausführlichen Literaturangaben. (Der prakt. Desinfektor 17. 77—83. 116—20.) ROJAHN.

A. Mouquet, *Die Anwendung der Gelatine in der Aufzucht*. Zusatz von Gelatino zu Milch empfiehlt sich bei der Aufzucht von Haustieren. (Bull. de la soc. scien. d'hyg. alim. 13. 338—41; Ber. ges. Physiol. 33. 362. 1925.) OPPENHEIMER.

J. Zaykowsky, *Über den Einfluß des Calciums und der Phosphorsäure auf die Milch*. Nach allgemeineren Überlegungen über die Notwendigkeit von Stoffwechsellverss., die die Rolle u. Bedeutung der Salze für die Viehwirtschaft zu erfassen suchen, Mitteilung über Verss. an Kühen, die CaO- u. P₂O₅-Zulagen zu verschiedenen Diätformen erhalten. Fettgehalt, D., Gerinnungsgeschwindigkeit werden sowohl durch Ca wie P₂O₄ beeinflusst. (Biochem. Ztschr. 169. 67—76. Leningrad, Agronom. Inst.) OPP.

Stephan Weiser, *Der Nährstoffgehalt von brandsporenhaltigen und brandsporenfrei Koppereistauben*. Die Stoffwechselverss. ergeben, daß brandsporenhaltiger Koppstaub die Kleie für Schweine ungenießbar macht. Der Nährwert wird erheblich herabgesetzt. Die Brandsporen werden im Verdauungstrakt gel. u. können ev. tox. wirken. (Fortschr. d. Landwirtschaft 1. 169—71.) TRÉNEL.

M. Trénel, *Die Bedeutung der Bodenreaktion für die künstliche Düngung*. Zusammenfassender Vortrag über Falsches u. Richtiges in der „Bodenaciditätsfrage“ u. über die günstigen bzw. ungünstigen Wrkgg. der Kalkung. (Ill. Landw.-Zeit. 1925. 633.) TRÉNEL.

D. J. Hissink und Jac. van der Spek, *Die p_H-Bestimmung des Bodens nach der Bülmannschen Chinhydrinmethode*. Unters. über den Einfluß der Zeit, Verhältnis Boden zu Wasser, KCl-Zusatz. Die endgültige Ablesung kann erst nach 6—10 Min. erfolgen; die Bodensuspension soll möglichst konzentriert sein, KCl wird besser nicht zugegeben. (Verhdlg. d. zweiten Kommission d. internat. bodenkundl. Ges. 1926. 12 Seiten. Sep.) TRÉNEL.

D. J. Hissink, *Über Titrationskurven von Humusböden*. Bei der Best. des Kalkbedarfs der Böden mit Hilfe der potentiometr. Titration wurde das Gleichgewicht nach etwa 3 Tagen erreicht. Die Titration mit NaOH ergab andere Kurven als die mit Ca(OH)₂. Der Titration mit Kalk ist der Vorzug zu geben, weil mit NaOH der Kalkbedarf viel zu niedrig gefunden wird. Titriert wurde auf den Neutralpunkt, nicht auf Äquivalenz. (Verhdlg. d. zweiten Kommission d. internat. bodenkundl. Ges. 1926. 20 Seiten. Sep.) TRÉNEL.

A. C. Hyde, London, *Superphosphat*. Fein gemahlene Ca₃(PO₄)₂ wird gemeinschaftlich mit H₂SO₄ verstäubt. Mit H₂SO₄ von 1,84 D. wird meist ein Erzeugnis erhalten, welches unmittelbar verpackt werden kann, bei Verwendung schwächerer Säure ist Trocknen erforderlich. (E. P. 243 192 vom 19/1. 1925, ausg. 17/12. 1925.) KÜHLING.

A. Baumgarten-Crusius, Dresden, *Dünger*. Organ. Rückstände läßt man unter künstlicher Belüftung bei einer über 50° liegenden Temp. vergären. (E. P. 246 484 vom 21/1. 1926. Auszug veröff. 24/3. 1926. Prior. 21/1. 1925.) KAUSCH.

Robert S. Otto, V. St. A., *Bekämpfung von Pflanzenschädlingen*. Unter die Rinde oder durch die Wurzeln wird in das Innere der zu schützenden Pflanzen Saft oder wss. Auszug von Pflanzen eingeführt, welche von den Schädlingen nicht befallen werden. Zur Gewinnung der Säfte oder Auszüge dienen vornehmlich Pflanzen, welche Alkaloide, Glukoside, Saponin, Amarin, Phenole, Gerbstoffe u. dgl. enthalten (vgl. Schwz. P. 109831; C. 1926 I. 2620). (F. P. 577 377 vom 14/4. 1923, ausg. 4/9. 1924.) KÜHL.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Herbert Lang, *Studien über die Schlackenbildung*. Es wird die Schlackenbildung in Pyritöfen besprochen. Die Stärke der Sauerstoffzufuhr hat keinen großen Einfluß auf die Art der Schlacke. Fe ist das edelste Metall, welches in dieselbe geht, während Cu nur in geringer Menge in die Schlacke übergeht. Die Sulfide sind bis zu einem gewissen Grade l., auch wird fast immer Magnetit in derselben angetroffen. Die Konverterschlacke hat mit der Pyritofenschlacke große Ähnlichkeit. (Eng. Mining Journ.-Press 121. 485—90. Berkeley, Calif.) ENSZLIN.

W. Stahl, *Bemerkungen zur Generatorgasfeuerung im Kupferraffinierbetrieb*. Die Vermeidung der Fehler im Kupferraffinierbetrieb mit Generatorgasfeuerung wird besprochen. Solche entstehen durch einen Überschuß von O₂ im Gas, wodurch zu hohe Oxydation eintritt, oder durch einen Mangel an O₂, wobei das Cu H₂, CO u. S absorbiert. SO₂ wird in beiden Fällen aufgenommen, weshalb dasselbe aus dem Gas tunlichst zu entfernen ist. KW-stoffe u. CO₂ werden vom Cu nicht absorbiert. (Metall u. Erz 23. 117—18.) ENSZLIN.

L. Vielhaber, *Flußpat in Emails*. (Vgl. S. 776.) Vf. führt aus, daß man Flußpat in Emailversätzen nicht nur anwenden darf, sondern sogar zweckmäßig anwenden soll. (Keram. Rdsch. 34. 144—45.) WECKE.

Fredk. Braby and Co., Ltd. (per **Ken. D. Mac Kenzie**), *Galvanisieren*. Vf. weist die Behauptung, daß weicher Stahl in geschmolzenem Zink mehrere Male schneller angegriffen wird als *Gußeisen*, zurück u. beweist durch seine Verss. das Gegenteil. Zu den Verss. diente weicher Stahl mit 0,64% Verunreinigung u. ein *Gußeisen* mit nur 0,15% Verunreinigung; nach 21 Tagen bei einer Temp. von ungefähr 461° zeigte sich, daß das *Gußeisen* sehr stark korrodiert worden war, der weiche Stahl dagegen nicht. Es scheint nach Ansicht des Vfs. der Fall zu sein, daß gerade die Verunreinigungen des Stahls es sind, die die Widerstandsfähigkeit dieses Stoffes erhöhen. (Chemistry and Ind. 45. 186—87.) HAASE.

Barrett Co., New York, übert. von: **F. G. Moses**, New York, und **E. J. Canavan**, West-Hoboken, N. J., *Erzkonzentration*. Man benutzt zum Flottieren der Erze *Teeröle* u. geschwefelte Teersäuren. (E. P. 243 383 vom 21/11. 1925, Auszug veröff. 20/1. 1926. Prior. 22/11. 1924.) KAUSCH.

George E. Gail, **Harry A. Sibley** und **George A. Brown**, Pontiac, Mich., *Metallspänebriketts* erhält man durch Mischen der Späne mit einem Bindemittel (Wasserglas) u. Komprimieren des Gemisches. (A. P. 1574 878 vom 2/2. 1925, ausg. 2/3. 1926.) KAUSCH.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, *Erhöhung des Ohmwidertandes von Eisenkörpern*. Man fügt dem Fe auf chem. Wege Si, B o. dgl. zu. (E. P. 245 753 vom 21/12. 1925, Auszug veröff. 3/3. 1926. Prior. 9/1. 1925.) KAUSCH.

Driver-Harris Co., Harrison, N. J., übert. von: **John Clifton Henderson**, New York, *Gußeisen*. Man bringt eine Legierung von Ni, Cr u. Fe, das hohen C-Gehalt aufweist u. einen verhältnismäßig niedrigen F. besitzt, in fester Form u. geschmolzenes Fe in eine Schöpfkelle ein. (A. P. 1573 937 vom 22/4. 1925, ausg. 23/2. 1926.) KAUSCH.

K. Emmel und Thyssen & Co., Akt.-Ges., Mülheim, Ruhr, *Gußeisen*. Man schmilzt ein Gemisch von 50% oder mehr kohlenstoffarmes Fe (z. B. Stahl) u. kohlenstoffreicheres Fe in einem Cupolofen. (E. P. 244 405 vom 11/6. 1925. Auszug veröff. 3/3. 1926. Prior. 9/12. 1924.) KAUSCH.

C. H. Wills, Detroit, Mich., übert. von: **J. K. Smith**, Worksop, Nottinghamshire, *Stahlerzeugung*. Man stellt Stahl aus fest erzeugtem Fe in einem offenen Herd-

ofen her. (E. P. 245 715 vom 5/5. 1925, Auszug veröff. 3/3. 1926. Prior. 10/1. 1925.) KAUSCH.

C. H. Wills, Detroit, Mich., übert. von: J. K. Smith, Worksop, Nottinghamshire, *Stahlerzeugung*. Fest erzeugtes Fe, d. i. Fe ohne Schmelzen aus Erzen gewonnen, wird in einem Tiegel geschmolzen, worauf nach Entfernung der Schlacke u. des Fe₂O₃ das reine Fe brikettiert wird. (E. P. 245 716 vom 5/5. 1925, Auszug veröff. 3/3. 1926. Prior. 10/1. 1925.) KAUSCH.

C. H. Wills, Detroit, Mich., übert. von: J. K. Smith, Worksop, Nottinghamshire, *Stahlerzeugung*. Fest erzeugtes Fe wird während seiner Behandlung in einem offenen Herdofen durch Einführen von Eisengans oder Ferrosilicium in die Charge vor Oxydation geschützt. (E. P. 245 717 vom 5/5. 1925, Auszug veröff. 3/3. 1926. Prior. 10/1. 1925.) KAUSCH.

W. Tafel, Breslau, *Eisen und Stahl*. Flußeisen oder -stahl wird im Tiegel oder der Form mittels Zusatz einer Si-haltigen Schlacke enthaltend ein Gemisch von Fe-, Oxyden, SiO₂ u. Oxyden des P, Mn, Ca, Mg u. Al, desoxydiert. (E. P. 245 486 vom 18/9. 1924, ausg. 4/2. 1926.) KAUSCH.

Fr. Krupp Akt.-Ges., Essen, *Metallartikel* werden durch Verb. mit N₂ gehärtet in ihren Randlagen. Verwendet werden z. B. Stahllegierungen, die 0,52% Al, bis zu 0,6% C u. 0,54% Gesamtgehalt an Si, Mn, Ni, Cr, Mo, Wo, Vd, Ti u. Zr aufweisen. (E. P. 243 613 vom 16/5. 1925, ausg. 24/12. 1925.) KAUSCH.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, *Überführung von Quecksilber in ein anderes Element*. Das Hg wird der Einw. elektr. Entladungen, insbesondere dunkler elektr. Entladungen ausgesetzt. (E. P. 243 670 vom 12/6. 1925, Auszug veröff. 20/1. 1926. Prior. 28/11. 1924.) KAUSCH.

General Electric Co., Ltd., London, übert. von: Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen, Berlin, *Wolframdraht*. Man unterwirft feinen, durch Ziehen erhaltenen W-Draht 1—2 Min. oder weniger einer sehr starken u. schnellen Ätzung. (E. P. 246 406 vom 17/9. 1925, Auszug veröff. 17/3. 1926. Prior. 16/5. 1925.) KAUSCH.

Vere B. Browne, Brackenridge, Pennsylvan., *Magnetische Legierungen*. Man raffiniert Fe, indem man den C in einem Schmelzbade durch Eisenerzzusatz vermindert, worauf man Ferrosilicium zwecks Gewinnung der notwendigen Wärme für die Schmelze hinzugibt, alsdann bringt man das Metall in einen Bessemerconverter u. entfernt in diesem das Si u. den C. Schließlich führt man das Metall in ein Schöpfgefäß über u. setzt ihm das erforderliche SiO₂ zu. (A. P. 1 574 550 vom 2/4. 1925, ausg. 23/2. 1926.) KAUSCH.

Lee S. Smith & Son Manufacturing Co., Pittsburgh, Pennsylvan., übert. von: Clarence C. Vogt, Pittsburgh, *Legierung für zahnärztliche Zwecke*, enthaltend Ag u. Sn u. wenig Cr, Vd, Mn, Mo, W oder Ta. (A. P. 1 574 714 vom 26/12. 1922, ausg. 23/2. 1926.) KAUSCH.

W. B. B. Penniman und E. J. Shackelford, Baltimore, *Legierungen*. Cr-Erze werden reduziert, das Cr wird in ein geschmolzenes Fe-Bad eingebracht u. das Prod. entkohlt u. desoxydiert. (E. P. 244 413 vom 3/9. 1925, Auszug veröff. 3/2. 1926. Prior. 11/12. 1924.) KAUSCH.

Tannie Lewin und William Lewin, St. Louis, Miss., *Trennung und Gewinnung von Kupfer, Zinn und Blei aus Erzen oder Bronze*. Das Erz, bezw. die Rückstände werden von Fe, den nichtmetallischen u. anderen Verunreinigungen befreit, dann in Anodenformen gegossen, worauf die darin enthaltenen Anoden in einem elektrolyt. Bade verwendet werden, wodurch das Cu ausgezogen u. auf den Kathoden niederschlagen wird. (A. P. 1 574 043 vom 24/8. 1925, ausg. 23/2. 1926.) KAUSCH.

American Magnesium Corporation, Niagara Falls, N. J., übert. von: Lewis J. Keeler, Niagara Falls, *Schutzüberzug für Magnesiummetall und -legierungen*. Man

bringt das Mg mit naszierendem F in Berührung (wss. Lsg. von HF). (A. P. 1 574 289 vom 22/1. 1923, ausg. 23/2. 1926.) KAUSCH.

American Magnesium Corporation, Niagara Falls, N. J., übert. von: **Lewis J. Keeler**, Niagara Falls, *Schutzüberzug für Magnesiummetall und -legierungen*. Man elektrolysiert eine Lsg. eines Alkalichromates mit Mg-Anoden. (A. P. 1 574 290 vom 22/1. 1923, ausg. 23/2. 1926.) KAUSCH.

Madsenell Corporation, New York, *Elektrolyse*. Bei der elektrolyt. Niederschlagung von Ni, Co u. Ni-Legierungen wird dem Bade nach anfänglicher Oxydation mit Cl₂ H₂O₂ zugesetzt. (E. P. 244 166 vom 11/9. 1924, ausg. 7/1. 1926.) KAUSCH.

Madsenell Corporation, New York, *Elektrolyse*. Bei der elektrolyt. Abscheidung von Ni, Co u. Ni-Legierungen werden Elektrolyte verwendet, die Hydrochinon als Reduktionsmittel enthalten. (E. P. 244 167 vom 11/9. 1924, ausg. 7/1. 1926.) KA.

Blasius Bart, East Orange, N. J., *Abscheiden von Silber*. Man zerstäubt eine Ag-Salzlsg. unter Luftabschluß in einer Kammer, gleichzeitig eine Lsg. eines Reduktionsmittels für das Ag-Salz, u. bestäubt alsdann mit dem Gemisch die Oberfläche des zu versilbernden Gegenstandes in Ggw. von Luft. (A. P. 1 574 544 vom 23/9. 1921, ausg. 23/2. 1926.) KAUSCH.

G. Le Bris, Levallois-Perret, Frankreich, *Elektrolytische Chromabscheidung* unter Verwendung eines Elektrolyten, den man durch Kochen von Cr₂O₃·2 H₂O mit einer Lsg. von CrO₃ erhält. (E. P. 243 667 vom 15/5. 1925, Auszug veröff. 20/1. 1926. Prior. 1/12. 1924.) KAUSCH.

Samuel T. G. Smith, St. Louis, Miss., *Stahl-, Eisen- oder sonstige Metallplatten*. Um der Adhäsion der Platten vorzubeugen, bringt man auf ihre Oberfläche gepulverten Baryt. (A. P. 1 574 131 vom 1/6. 1925, ausg. 23/2. 1926.) KAUSCH.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

John D. Carter, *Lösliche Silicate. Ihr Einfluß auf die Hypochloritbleiche*. Die eingehenden Verss. ergaben, daß Na-Silicate genau so wie bei der Peroxydbleiche die Wirksamkeit der Hypochloritbleiche erhöht. Die Vorteile liegen vor allem bei der Baumwoll- u. Celluloseindustrie. Das Optimum liegt bei 1% des lufttrockenen Bleichgutes. (Ind. and. Engin. Chem. 18. 248—52. Philadelphia [P. A.].) GRIMME.

Georg Rudolph, *Farbstoffe für Viscose- und Kupferseide*. Die geeigneten bas., substantiven, auch mit CH₂O nachzubehandelnden substantiven, Azo-, S- u. Küpenfarbstoffe werden besprochen. (Kunstseide 8. 59—60.) SÜVERN.

D. H. Peacock, *Die Verwendung von Nitrobenzylcelluloseäthern beim Färben von Baumwolle*. *m-Nitroleukotrop* wurde durch Kondensieren von *m-Nitrobenzylchlorid* mit Dimethylanilin hergestellt, Kochen mit Baumwolle ergab den Celluloseester. Er wurde mittels Hydrosulfit reduziert, diazotiert u. mit bekannten Azofarbstoffkomponenten gekuppelt. Die erzielten Färbungen sind nicht zu unterscheiden von denen, die über das bekannte *p-Nitrobenzylphenyldimethylammoniumchlorid* gewonnen wurden. Die Färbungen zeichnen sich durch Waschechtheit aus, die Lichtechtheit entspricht der der meisten Azofarbstoffe. (Journ. Soc. Dyers Colourists 42. 53.) SÜ.

Robert G. Dort, *Überfärben von Celanese-garn mit verschiedenen anderen Fasern*. Teil III. *S. R. A.-Farbstoffe für Celanese-garne, -gewebe und -kleider*. Das Färben der verschiedensten Fasermischungen ist beschrieben. Vorschriften für gangbare Töne. (Chemicals 25. 22—26. 39.) SÜVERN.

René Clavel, *Färben von Celluloseacetaten*. Die Erzeugung schwarzer Färbungen mittels Diphenylschwarzbase in Ggw. einer oder mehrerer aliphat. Carbonsäuren mit oder ohne I. Chloride u. mit oder ohne Schutzkolloide gemäß A. P. 1547789 (vgl. E. P. 194840; C. 1923. IV. 208) ist näher beschrieben. (Chemicals 25. 20—21.) SÜ.

M. N. Conklin, *Ricinusölprodukte in der Textilindustrie*. Die Herst. u. Beurteilung

von *Türkischrotöl* u. seine Verwendung beim Bleichen, Beizen u. Färben ist beschrieben. (Chemicals 25. 34—35.) SÜVERN.

W. A., *Appreturöle*. Wesentlich ist, daß die Öle große CaO-, MgO- u. Säurebestandigkeit aufweisen u. beim Mischen mit anderen Füllmitteln keine Ausscheidungen geben. Führend sind *Avirol*, *Monopolbrillantöl* u. *Universalöl*. (Ztschr. f. ges. Textilind. 29. 90.) SÜVERN.

A. Eibner, *Zur Zinkweißunechtheit*. (Vgl. TÄUBER, S. 2844.) Beim Arbeiten unter Glas mit Farbpasten erwies sich wurtzit. ZnS im Lichte der Quarzlampe von HANAU dann als absolut lichtecht, wenn es nach dem Verf. des Vf. frei von fremden Schwermetallen gemacht ist. Es ergab sich ferner ein enormer Unterschied in der graduellen u. qualitativen Wrkg. stetiger kurzweiliger künstlicher Strahlungen gegenüber den natürlichen unbetetigen des Sonnenlichts. Arbeitet man mit trocknen Aufstrichen u. nicht unter Glas, so treten diese Wrkgg. nicht auf. (Farben-Ztg. 31. 1353 bis 1354.) SÜVERN.

William B. Nanson, *Beizenfarbstoffe auf Baumwollgarn*. Kurze Angaben über das Färben mit Alizarinfarbstoffen. (Chemicals 25. 27.) SÜVERN.

A. Foulon, *Das Spektroskop im Dienste der Farbstoffuntersuchung*. Der Farbstoffnachweis ist geschildert. (Ztschr. f. ges. Textilind. 29. 106—08.) SÜVERN.

Michihiko Tsubata, Tachibana-Gori, Japan, *Anstrichmittel*, das mit Öl oder W. verwendet werden kann. Durch Trocknen u. Pulverisieren erhaltene M. aus Farbstoffen für trocknende Öle, Gelatine, CH₂O u. A. (A. P. 1574 854 vom 24/7. 1923, ausg. 2/3. 1926.) KAUSCH.

H. M. Mines, Liverpool, *Leuchtmischungen*, bestehend aus den Carbonaten des Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Li u. Ru im Gemisch mit kohlenstoffhaltigen Stoffen (Stärke), S u. geringen Mengen eines oder mehrerer Verbb. des Th, Tl, Ur, Bi, Ag oder Ni, zusammen mit einer oder mehreren Verbb. des Na, K, Mn, Ba oder Ca. (E. P. 245 612 vom 18/5. 1925, ausg. 4/2. 1926.) KAUSCH.

XV. Gärungsgewerbe.

Marc H. van Laer, *Die Bedeutung der Reaktion des Milieus bei den industriellen Gärungen*. Übersichtsreferat. (Ann. et bull. de la soc. roy. des sciences méd. et natur. de Bruxelles 1925. 43—55; Ber. ges. Physiol. 32. 820. 1925. Ref. GOTTSCHALK.) OPP.

Oskar Ludwig, *Über den Wachstumsverlauf von Hefe in Würze*. Verss. über das Wachstum von Froberghefen wurden in der Weise ausgeführt, daß die jeweilig in einem emm enthaltenen Hefezellen gezählt wurden. Nach Ansicht des Vfs. kommt man zu besseren Ergebnissen, wenn man sich eine Hefekonz. durch Verdünnen so herstellt, daß diese 1 cem entspricht, als wenn man u. Mk. einzelne Quadrate auszählt. — Es konnte festgestellt werden, daß die Hefe im Verlaufe der Zeit unregelmäßig wächst; das Wachstum durchläuft einige Maxima, von denen das zweite stets höher als das erste war. Als Erklärung hierfür gibt der Vf. an, daß es eine Folge autolyt. Vorgänge sein könnte. Eine Anwendung der Robertsonschen Wachstumsformel sei auf den Gesamtverlauf des Wachstums einer Hefekultur nicht anzuwenden. (Biochem. Ztschr. 167. 384—94.) HAASF.

H. Claaßen, *Die Assimilierbarkeit des Stickstoffs aus Nährstoffen durch die Hefe beim Lüftungsverfahren*. Als assimilierbar ist nicht nur, wie bisher üblich, der bei einem Gärvers. in der Hefe verbliebene N anzusehen, sondern der unter günstigsten Bedingungen, gegebenenfalls bei wiederholter Vergärung insgesamt aufgenommene N einschl. des durch den Stoffwechsel wieder ausgeschiedenen. Nach Verss. von **J. Weber** werden für (NH₄)₂SO₄, Asparaginsäure, Asparagin, Harnstoff, Betain, KNO₃, Malzkeimauszug u. Melasse als Nährmittel die entsprechenden Zahlen (in % des vorhandenen N) mitgeteilt. Die Unterschiede zwischen den bisher üblichen Angaben

u. den jetzigen Ermittlungen sind bei Malzkeimauszug u. Melasse groß. (Brennereiztg. 43. 35; Ztschr. f. angew. Ch. 39. 443—47. Dormagen.) HAHN.

E. Ehrich, *Die Mürbigkeit des Malzes und der Unterschied zwischen Feinmehl- und Grobschrotausbeute*. Nach Verss. an 100 Malzen ist dieser Unterschied für die Feststellung der Mürbigkeit, d. h. des Verhältnisses der Glasigkeit des Malzes zur Auflösung des Mehlkörpers in Mehl u. feinen Grieß, nicht geeignet, die Reib-, die Beiß- oder die Schnittprobe zu ersetzen. Auf Grund der Best. des tatsächlichen Extraktgehalts in 8 von diesen Malzen nach dem Weichverf. des Vf. erscheint es so, als ob der Unterschied zwischen Extraktgehalt u. Grobschrotausbeute ein besseres Merkmal sei. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 49. 36—40. Worms a. Rh., Brauereiakad. u. Vers.-Stat. f. Brauerei u. Mälzerei.) HAHN.

Giovanni Issoglio, *Über einen 100 Jahre alten Wein*. Der Wein, ursprünglich ein Weißwein, war infolge der langen Lagerung goldgelb geworden u. erinnerte in Geruch u. Geschmack an Chablis. Er enthielt 13,63% (Vol.) A., 31,48% Extrakt, 9,45% Glycerin, 6,90% Säuren, 0,68% Ester u. 2,76% Asche. Bemerkenswert ist, daß die Weinsäure zugunsten von Apfel-, Milch- u. Bernsteinsäure fast vollkommen zurückgetreten ist. (Giorn. Farm. Chim. 75. 31—35. Turin.) GRIMME.

Fred D. Weidman und **Walter Freeman**, *Indische Tusche als Hilfsmittel zum Studium der mikroskopischen Struktur von Hefezellen*. (Proc. of the pathol. soc. of Philadelphia 26. 51—52. 1924; Ber. ges. Physiol. 33. 272. 1925. Ref. KRAUSPE.) OPP.

F. R. Georgia und **Rita Morales**, *Nachweis von Methylalkohol in alkoholischen Getränken*. 5 ccm der auf einen Gehalt von 5 Vol.-% A. eingestellten Fl. werden 10 Min. lang mit 2 ccm einer Lsg. von 3 g KMnO_4 u. 15 ccm 85%ig. H_3PO_4 auf 100 ccm oxydiert, darauf wird der Überschuß von KMnO_4 zerstört durch Zusatz von 2 ccm einer Lsg. von 5 g Oxalsäure in 100 ccm H_2SO_4 (1:1). Zugeben von 5 ccm modifiziertem Schiffschens Reagens u. gebildeten Formaldehyd nach 10 Minuten colorimetr. bestimmen. Das Reagens stellt man her durch Lsg. von 0,2 g Rosanilinhydrochlorid KAHLBAUM in 120 ccm h. W., nach dem Abkühlen Zugeben von 2 g wasserfreiem Na_2SO_3 gel. in 20 ccm W., darauf von 2 ccm konz. HCl u. Auffüllen auf 200 ccm. — Es gibt eine ganze Reihe von Substanzen, welche den Ausfall der Rk. ungünstig beeinflussen. Folgende Methoden zur Entfernung werden empfohlen: 1. *Formaldehyd*: 1 g Pyrogallol gel. in 10 ccm W., zugeben zu 10 ccm der auf 5 Vol.-% eingestellten Fl., Ansäuern mit 5 ccm konz. H_2SO_4 , 10 Minuten unter Verschuß u. öfterem Umschütteln stehen lassen. 10 ccm abdest. u. 5 ccm zur Rk. benutzen. — 2. *Amylalkohol, äth. Öle (mit Ausnahme von Angelicöl), Fluidextrakte von Arnica u. Ipecacuanha*. 10 ccm der Verdünnung (5 Vol.-%) mit 40 ccm W. u. 14 g NaCl versetzen. Mit 25 ccm PAe. ausschütteln, äth. Lsg. zweimal mit gesätt. NaCl-Lsg. ausschütteln, Salzlg. dest. u. die ersten 10 ccm, welche den A. enthalten, zur Rk. verwenden. — 3. *Cinchonin, Glycerin, Glycerrhizin, Methylviolett, Chininsulfat, Resorcin, Strychninsulfat, Gerbsäure*. Bleiben bei der Dest. im Rückstand. — 4. *Anilin*. Dest. über H_2SO_4 . — 5. *Phenole*. Dest. über NaOH. — 6. *Acetaldehyd, Benzaldehyd*. Zugeben von H_2SO_4 vor Versetzen mit dem Reagens. — 7. *Methylacetat, Angelicöl u. Pektinstoffe* lassen sich nicht entfernen. (Ind. and Engin. Chem. 18. 304—06. Ithaca [N. Y.]) GRIMME.

Dresdener Preßhefen- & Kornspiritus-Fabrik sonst **J. L. Bramsch**, Dresden, *Klären von angesäuerten Melasselösungen für die Hefefabrikation* unter Verwendung von Sandfiltern, dad. gek., daß man die zweckmäßig auf etwa 20—50° erwärmte, angesäuerte Melasselsg., insbesondere die Lsgg. von dunklen, an ausfällbaren Stoffen reichen Melassen, ohne vorheriges Absetzenlassen unmittelbar durch die angefeuchteten Sandfilter filtriert. — Gegenüber dem früher üblichen Verfahren, bei denen ein vorheriges Absetzenlassen u. Keimfreimachen nötig war, wird eine wesentliche Ver-

einfachung u. Abkürzung an Arbeitszeit erzielt. (D. R. P. 424168 Kl. 6b vom 4/7. 1922, ausg. 19/1. 1926.)

OELKER.

Ulrich Wegener, Berlin-Steglitz, *Konservieren von Hefe*. Die Hefe wird in eine fein krystallin. M. von Invertzucker eingebettet. Zu diesem Zweck vermischt man die Hefe mit geschmolzenem Invertzucker u. impft die Mischung mit Invertzuckerkrystallen. Der Zuckergehalt der ganzen M. soll wenigstens 65% betragen. (A. P. 1570418 vom 21/3. 1925, ausg. 19/1. 1926.)

OELKER.

Jacques Auguste Vasseux, Frankreich, *Verwendung des Produkts der Runkelrübendestillation* als Nährmittel bei der Herst. von *Lufthe* aus Melasse o. dgl. (F. P. 597135 vom 5/8. 1924, ausg. 13/11. 1925.)

KAUSCH.

Henry C. Fuller, Washington, Col., V. St. A., *Denaturierter Alkohol*, welcher aus gewöhnlichem A. u. einem ein Halogen enthaltenden Ester des Glycerins, z. B. einem Chloressigsäureester des Glycerins, zusammengesetzt ist. (A. P. 1573697 vom 6/6. 1921, ausg. 16/2. 1926.)

OELKER.

Union Carbide and Carbon Research Laboratories, Inc., Long Island City, N. Y., übert. von: **Henry C. Fuller**, Washington, Col., V. St. A., *Denaturierter Alkohol*, welcher dadurch erhalten wird, daß man dem A. einen Chlorfettsäureester eines mehrwertigen Alkohols, z. B. den Chloressigsäureester des Äthylenglycols zusetzt. (A. P. 1573698 vom 21/6. 1922, ausg. 16/2. 1926.)

OELKER.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

A. Stieltjes, *Die mechanische Behandlung der Früchte der Ölpalme*. Um wenig saure Öle zu erhalten, sterilisiert man die Früchte, möglichst bald nach der Ernte, entweder durch Kochen in W. während 30—40 Min. oder durch Erhitzen im Autoklaven mit 2 at Manteldampf. Beschreibung mehrerer Konstruktionen zur Trennung der Kerne von der Pülpe. Extraktion, zumal in Zentrifugalextraktoren, verläuft jedoch besser in Ggw. der Kerne. — Das Pressen soll bei 70° u. 25—30 at geschehen, wobei die Ausbeute 10—11% beträgt. Andersonspinn befriedigen in keinem Fall. Dagegen liefert die (näher beschriebene) Zentrifugalextraktion bis zu 90% des Ölgehaltes, allerdings in drei Operationen. — Die Extraktion mit Tri ist bisher dadurch benachteiligt, daß sie beim Abtreiben des Lösungsm. zu braunen Verfärbungen führt. Sie kommt vielleicht für die Preßrückstände in Betracht. — Bleichung des Öles geschieht zweckmäßig am Erzeugungsort. Es werden weitere Vorschläge zur Verbesserung der Fabrikation im Ursprungslande gemacht. (Bull. Matières Grasses 1925. 275—83. Marseille, Institut Colonial.)

HELLER.

D. R. Sperry, *Ölfiltration*. Vf. beschreibt das Klären von Öl durch Filtration durch Filterpressen an Hand dreier Abbildungen solcher App. zum Zwecke der Klärung allein oder der gleichzeitigen Entfernung von im Öl aufgeschwemmten Stoffen (z. B. Fullers Erde) bei erhöhter oder erniedrigter Temp. (z. B. Abscheidung von Stearin aus Baumwollsamöl) oder zum Zwecke der Änderung des physikal. Zustandes des Öls, z. B. Überführen einer Öl-Wasseremulsion durch Filtration in Öl u. W., beide getrennt. (Journ. Oil Fat. Ind. 3. 43—47.)

RÜHLE.

Maximilian Toch, *Untersuchung von chinesischem Holzöle* (S. 1324). Es wird an Hand von Tabellen gezeigt, wie die D., der Refraktionsindex u. die Dispersion des Holzöls durch Zugabe verschiedener fremder Öle beeinflußt werden, was zum Nachweise von Verfälschungen dienen kann. Die Erhitzungsprobe, sowie des Verf. von WORSTALL werden beschrieben, u. es wird gezeigt, daß beide auch zum Nachweise von Verfälschungen des chines. Holzöles dienen können. (Journ. Oil Fat. Ind. 3. 52—59.) RÜ.

Kurt Täufel und **Javier G. Sarria**, *Beitrag zur Analyse und Kenntnis der Konstitution des Olivenöls*. Die Konstanten des spanischen Olivenöls sind: D_{18.5} 0,914 bis 0,918, Säurezahl 0,62 mg KOH pro 1 g Öl, Verseifungszahl 192,6, Jodzahl 75,3

bis 94,7, Reichert-Meißl-Zahl 0,13. Der F. der Säuren liegt bei 28,2°. Der Gehalt an unverseifbarer Substanz beträgt 0,77 bis 1,15%. Die im Öl enthaltenen Säuren sind: 2,27% Stearinsäure, 7,55% Palmitinsäure, 83,94% Ölsäure u. 0,51% Linolsäure. Glycerin ist nach den Berechnungen der Autoren mit 4,44% vorhanden. Durch Fraktionieren des Öls in Aceton bei niedriger Temp. gelang es den Vff., das *Triolein* in fast reinem Zustand zu isolieren. Durch fraktionierte Krystallisation des reduzierten Olivenöls erhielten Vff. *Tristearin* u. schließen daraus auf die Existenz von *Triolein* im Olivenöl. Bei diesem Verf. fanden Vff. in einer Fraktion α -*Palmitodistearin*, woraus hervorgeht, daß in der Originalsubstanz α -*Palmitodiolein* vorhanden war. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 24. 25—40. München, Deutsche Forschungsanst. f. Lebensmittelchemie.)

HANTKE.

H. Pomeranz, *Die Seife als Waschmittel in der Färberei und im Zeugdruck*. Sie muß neutral oder sogar überfettet sein. Wegen der leichteren Löslichkeit finden K-Seifen immer mehr Verwendung. Gehalt an Oxyfettsäuren ist ohne Nachteil, da es sich nicht um Kernseifen handelt. Die Verwendung entfetteter Trane hängt vom Preis ab. Schilderung der allgemeinen Waschmethoden, besonders rücksichtlich der Behandlung farbiger Stoffe. (Seifensieder-Ztg. 53. 185—86.)

HELLER.

A. Stiel, *Ein Fall aus der Praxis der Schmierseifenfabrikation*. Leinöl mit 0,22% Asche, wahrscheinlich von Bleicherde herrührend, lieferte trübe Schmierseifen. Erst Verschnitt mit 50% eines einwandfreien Öles lieferte Transparenz. Leinölfettsäure mit Resten von BaCO₃ u. BaSO₄ ergab ebenfalls verschleierete Seifen. (Seifensieder-Ztg. 53. 169.)

HELLER.

Robert M. Chapin, *Methode zur Vergleichung der reinigenden Wirkungen von Seifen*. (Seifensieder-Ztg. 53. 203—05. 221—23. — C. 1925. II. 701.)

HELLER.

A. Clever, *Flüssige Spezialseifen*. Bringt man 50 g einer guten Leinöl-K-Schmierseife mit 100 cem dest. W. u. der gleichen Menge Spiritus (oder Methyl- bzw. Propylalkohol) unter Erwärmen in Lsg., so lassen sich dieser Lsg. große Mengen chlorierter KW-stoffe, Bzl. usw. ohne Auftreten einer Trübung einverleiben. Selbst in 30-facher Verdünnung ist die Wrkg. solcher Lsgg. noch sehr groß. (Seifensieder-Ztg. 53. 206.)

HELLER.

G. de Belsunce, *Parfümierte Marseiller Seifen. Über das Verhalten einiger Chemikalien und Parfümerien in Marseiller Seifen auf Cocosölgrundlage*. Im Jahre 1923 parfümierte 72%ig. Marseiller Seife auf Cocosöl-Erdnußölgrundlage wurde nach ca. dreijährigem Lagern an offener Luft in einem gewöhnlichen Zimmer bei Temp. zwischen 0° u. 33° auf ihre geruchlichen Eigenschaften untersucht. Aus einer Tabelle geht hervor, daß die meisten Düfte verändert in Erscheinung traten, doch genügten durchweg geringere Mengen zum Verdecken des Cocosparfüms als unmittelbar nach Herst. der Seife. Eine Anzahl Kompositionen sowie zahlreiche Duftstoffe werden hinsichtlich ihrer Beständigkeit besprochen. (Bull. Matières Grasses 1925. 288—93. Marseille, Institut Colonial.)

HELLER.

H. Heller, *Zur Deklaration von Fettsäuren*. Der tschecho-slowakische Zolltarif gestattet nur die zollfreie Einfuhr von Fettsäuren mit einem Gehalt von „unter 50% freier Säure“. Die zollamtliche Analysenvorschrift läßt jedoch alle Waren mit mehr als ca. 33% freier Säure bereits zollpflichtig erscheinen, da sie nicht exakt ist. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 46. 148.)

HELLER.

B. M. Margosches und **Eduard Neufeld**, *Über eine Halbmikro-Ausführungsform der Jodzahlschnellmethode*. (Vgl. MARGOSCHES, HINNER u. FRIEDMANN, Ztschr. f. angew. Ch. 37. 982; C. 1925. I. 792 u. S. 791). Bei der Halbmikroausführung ist Einwage auf die Hälfte verringert. (Chem.-Ztg. 50. 210—11. Brünn, Deutsche Techn. Hochsch.)

JUNG.

XVIII. Faser- und Spinnstoffe; Papier; Cellulose; Kunststoffe.

R. O. Herzog, *Fortschritte in der Erkenntnis der Faserstoffe*. (Vgl. S. 1901.) Physikal. u. chem. Erkenntnis vermag zur Synthese von Fasern mit geforderten Eigenschaften zu führen. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papierchemiker u. -Ingenieure 137—42.) SÜVERN.

Walter Bruckhaus, *Imprägnierung von Geweben unter Verwendung von diversen Cellulosepräparaten*. Das Wasserdichtmachen durch Pergamentieren, unter Verwendung von Kupferoxydammoniakcelluloselsg. u. mittels Nitrocellulose ist beschrieben. (Kunstseide 8. 66.) SÜVERN.

Edmund Knecht und Eric F. Muller, *Vergleich der Wirkungen einer Oxydation vor und nach dem Mercerisieren von Baumwollfaser*. Mercerisierte Garne sind leichter oxydierbar als unbehandelte Baumwolle. Die Cu-Zahlen der Prodd. sind höher als die gewöhnlicher oxydierter Baumwolle, auch bei gleicher Oxydation. Die Steigerung in den Cu-Zahlen, nach Abzug der durch das Mercerisieren bedingten Beträge, ist für Garne, die mit NaOH-Lsg. u. mit HNO₃ von günstigster Mercerisierwrkg. mercerisiert sind, dieselbe. Mercerisieren oxydierten Garns mit NaOH-Lsg. schwächt das Garn u. setzt die Cu-Zahl herab, entspricht die Oxydation weniger als 0,0064 O-Atom mol., so erhöht die Mercerisation die Stärke u. erniedrigt die Cu-Zahl des Garns. Mit NaOH-Lsg. mercerisierte Garne, die im Vakuum oxydiert wurden, haben dieselbe Cu-Zahl wie gewöhnliche, im Vakuum oxydierte Baumwolle. Mit NaOH-Lsg. wechselnder Stärke mercerisierte u. dann oxydierte Baumwollgarne zeigen mit der abfallenden Stärke der Lauge sinkende Cu-Zahlen. Sowohl beim Mercerisieren mit NaOH-Lsg. als auch mit HNO₃ tritt deutliche Steigerung der Temp. auf. Zur Erzielung vollkommen mercerisierten Garns ist eine bestimmte Stärke der Mercerisierlauge nötig. Die in vollkommen mercerisiertem Garn zurückgehaltene Feuchtigkeitsmenge entspricht dem Verhältnis 2 Mol. Cellulose: 1 Mol. W. Halbmercerisiertes Garn enthält weniger Feuchtigkeit u. hat geringere Affinität zu O₂ als vollmercerisiertes. Auch die Reaktionswärme ist geringer. Es kann wohl geschlossen werden, daß getrocknetes, wasserfreies mercerisiertes Garn seine Affinität zu O₂ verliert u. daß auf physikal. Wege feucht gehaltene Garne keine erhöhte Affinität zu O₂ haben. Gefärbte mercerisierte Garne verschießen leichter als gewöhnliche gefärbte. Mit NaOH-Lsg. mercerisierte Garne tun dies leichter als mit HNO₃ mercerisierte. (Journ. Soc. Dyers Colourists 42. 46—53.) SÜVERN.

E. Belani, *Das Siemens-Billiterverfahren im Dienste der Zellstoff- und Papierindustrie*. (Vgl. auch S. 1902.) Das elektrolyt. Zerlegen von Chloralkalien nach SIEMENS-BILLITER ist beschrieben. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papierchemiker u. -Ingenieure 143—45. Villach.) SÜVERN.

S. Hilpert, *Neues über die Verwertung der Sulfitablauge*. Die Verwendung chlorierter Sulfitablauge als Desinfektionsmittel ist besprochen. Der wesentliche Bestandteil der chlorierten Sulfitablauge sind gechlorte Chinone, die sich jedenfalls zum großen Teil von mehrkernigen KW-stoffen ableiten. Sie schlagen sich gleichzeitig mit der Sulfo Säure auf der Oberfläche des angegriffenen Organismus nieder u. in dieser Zone tritt nun Säure erhöhter Konz. auf. Diese lokale Säurewrkg. verursacht den Tod des Organismus. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papierchemiker u. -Ingenieure 145—48. Berlin.) SÜVERN.

Artisetus, *Wirtschaftliche Betrachtungen über den gegenwärtigen Stand der deutschen Kunstseideindustrie und ihre Zukunftsaussichten*. Die Produktion der einzelnen Fabriken wird besprochen. Neue Absatzgebiete sind China, Indien u. Lateinamerika, Stapelfaser, Vistra u. Sniafil kommen außer der Kunstseide in Betracht. (Kunstseide 8. 60—63.) SÜVERN.

M. Halama, *Bau und Anlage von Kunstseidefabriken*. Die Einrichtungen für die Herst. von Viscoseseide werden kurz besprochen. (Kunstseide 8. 30—32.) SÜ.

J. D'Ans und **A. Jäger**, *Das Reifen der Viscoselösungen*. Durch Titrieren mit J₂ kann man die Anzahl der an Cellulose gebundenen Thiocarbonatgruppen direkt bestimmen u. ihre Veränderung mit der Zeit ermitteln. Der Xanthogenatgehalt nimmt regelmäßig ab, die Abspaltung der Xanthogenatgruppen erfolgt um so rascher, je höher die Temp. ist. Aller an Cellulose gebundene CS₂ reagiert mit J₂. Die Empfindlichkeit der Viscoselsg. gegenüber Elektrolyten hängt ab vom Abbaugrad der Cellulose als solche, von der Zahl der an Cellulose noch haftenden Xanthogengruppen, von der Menge an Elektrolyten, die in der Viscoselsg. stets enthalten sind, vom Gehalt an freiem NaOH u. von der Temp. Bei der Best. der NH₄Cl-Reife ist der Gehalt an NaOH wesentlich. Die NH₄Cl-Reife vermag das Eintreten der freiwilligen Gerinnung der Viscoselsg. nicht scharf anzuzeigen. Bisher fehlen Anhaltspunkte für eine genauere Auffassung der Größe des Cellulosexanthogenatmoleküls. Es erscheint nicht richtig, bei der Abspaltung der CS₂-Gruppe irgendwie Veränderung der Molekülgröße des Cellulosekomplexes annehmen zu müssen. Viscositätsbestst. sind bei Viscoselsgg. möglichst mit der unverd. Viscoselsg. vorzunehmen. Viscositätsmessungen mit dem Kochiusschen Viscosimeter u. unverd. Viscoselsgg. ergaben für techn. Zwecke Übereinstimmung mit Messungen in einem einfachen Auslaufviscosimeter bei Viscoselsgg., die auf das dreifache Vol. verd. wurden. Paralleler Verlauf der Viscositäten ergab sich aber nicht, wenn der NaOH-Gehalt wesentlich niedriger oder höher als der techn. Viscoselsgg. ist. Die üblichen Bestst. für den Zustand der Viscoselsg., Viscosität u. NH₄Cl-Reife ergeben unter bestimmten Bedingungen wohl vergleichbare Zahlen, man muß aber dabei die Zus. der Lsgg. mit berücksichtigen. Bei frischen Viscoselsgg. läßt sich in den meisten Fällen in der mit NH₄Cl gemischten Lsg. noch ein Gehalt an freiem Ätzalkali berechnen, der um so größer wird, je älter die Viscoselsg. ist. Bei ganz frischen Viscoselsgg. mit geringem Alkaligehalt findet man dagegen, daß beim Koagulierungsunkt ein Überschuß an freiem Alkali in der Lsg. nicht mehr vorhanden ist, sondern im Gegenteil ein solcher an NH₄Cl. Bei höherem Alkaligehalt der Viscoselsg. ist die Menge an NH₄Cl, die durch die doppelte Umsetzung verbraucht wird, so groß, daß in der Lsg. sich eine solche Elektrolytkonz. ansammelt, daß eine Ausfällung des Cellulosekomplexes bereits in einer noch Alkali enthaltenden Fl. eintritt. Verstärkte Xanthogenierung erhöht etwas die Beständigkeit der Viscoselsg. gegen Gerinnung. Bei der NH₄Cl-Reife hat die Xanthogenierung stärkeren Einfluß als der NaOH-Gehalt der Lsg., bei frischen Viscoselsgg. ist der Unterschied viel größer als bei stark gereiften. Die NaOH-reichere Lsg. ergibt bei gleicher Xanthogenierung eine scheinbar geringere NH₄Cl-Reife, bei sehr weitgehend gereiften Viscoselsgg., die schon beinahe freiwillig koagulieren, ist der Unterschied in der Xanthogenierung in bezug auf die NH₄Cl-Reife fast ganz verwischt. Der Gehalt der Viscoselsgg. an Cellulosexanthogenat, der durch Titrieren mit J₂ faßbar ist, hängt von der Xanthogenierung ab, man erhält um so höhere Xanthogenatzahlen, je mehr CS₂ man verwendet hat. (Kunstseide 8. 17—19. 43—46. 57—59. Berlin.) SÜVERN.

A. P., *Die Behandlung der Kunstseide vor der Verarbeitung in der Wirkwarenindustrie*. Eine dem Schlichten der Baumwollgarne entsprechende Behandlung kann mit dem Spulen verbunden werden oder man präpariert erst u. spult dann trocken. Die verwendete Fl. muß neutral sein, als Emulsion genügend lange haltbar, sie muß das Rosten der Platinen verhindern, den Faden gleichmäßig netzen u. schließen u. sich nachher leicht u. restlos auswaschen lassen, ohne daß die Faser leidet. Zu vermeiden sind Paraffin u. Mineralöl, ferner Wollfette wegen des hohen Gehalts an Unverseifbarem, empfohlen wird Monopoleiseife, Monopolbrillantöl, Türkonöl usw. u. besonders Glykom der Chem. Fabrik STOCKHAUSEN u. Co., Krefeld. (Ztschr. f. ges. Textilind. 29. 99—100.) SÜVERN.

Winter, Die Herstellung von Buntgeweben. Die Herst. aus Baumwolle oder Kunstseide, aus tier. Fasern, aus gemischten Faserstoffen u. die Erzielung verschiedener Bunteffekte ist nach den Vorschlägen der Patentliteratur besprochen. (Ztschr. f. ges. Textilind. 29. 100—104.) SÜVERN.

R. G. Parker und D. N. Jackman, Einige Wirkungen der Feuchtigkeit auf Gewebe, mit besonderer Bezugnahme auf die Kontrolle der Feuchtigkeit während der Festigkeitsprüfungen. Bei Baumwolle, Leinen, Wolle, Naturseide u. Acetat- sowie Viscose-seide wurde die Wiederaufnahme von Feuchtigkeit in Proben bestimmt, die 5 Tage über P_2O_5 getrocknet waren, u. zwar bei Feuchtigkeiten von 50—80%. Geringe Mengen Feuchtigkeit, 1—2%, werden von den Fasern hartnäckig zurückgehalten. Bei Celanese ergab sich ein Feuchtigkeitsrest von 0,1%. Die Kurven für die Wiederaufnahme von Feuchtigkeit ähnelten sich bei allen Fasern, im allgemeinen steigt der Feuchtigkeitsgehalt mit wachsender Schnelligkeit entsprechend der Raumfeuchtigkeit. Bei Untersch. der Schnelligkeit, mit der Feuchtigkeitsgleichgewicht eintritt, ergaben sich rasche Änderungen zu Anfang, beim Conditionieren ist daher darauf zu achten, daß bei möglichst konstant bleibenden Verhältnissen gearbeitet wird. Es ist ferner wesentlich, daß man die Eigenschaften von Geweben nur vergleicht, wenn sie aus demselben Zustand konditioniert sind, entweder aus nassem oder aus trockenem. Feuchtigkeitsgehalt macht Wolle schwächer, Baumwolle u. mercerisierte Baumwolle zeigen mit steigender Feuchtigkeit etwas höhere Reißfestigkeit, feuchtes Leinen wird um mehr als 25% fester. Seide zeigt nur den halben Festigkeitsverlust von Viscose, Celanese u. Wolle stehen zwischen Seide u. Viscose. In allen Fällen scheint die Festigkeitsveränderung sehr schnell einzutreten. Netzen führt zu unmittelbarem Festigkeitsabfall, längeres Tauchen in k. W. oder k. Seifenslg. ergibt keine weitere Festigkeitsabnahme. 1%ig. Na-Oleatlg. ergab bei 60° merkliche weitere Festigkeitsabnahme bei Seide u. Wolle, beeinflusste aber die Kunstseiden nicht. Viscoseseidewebe verlor stark an Festigkeit sofort nach Eintauchen in k. dest. W., keine andere Behandlung wirkte so, die anderen Stoffe litten mehr durch 1-std. Kochen in W. als durch Tauchen in k. W. Alle Stoffe außer Wolle zeigten denselben Festigkeitsverlust nach Kochen in 1%ig. Na-Oleatlg. wie nach Kochen in W., Wolle verlor beträchtlich an Festigkeit, auch bei 60°. Kochen mit 1%ig. Sodalslg. setzte die Festigkeit nicht so stark herab. (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T. 47—54.) SÜVERN.

W. F. Edwards, Prüfen und Normieren in den Baumwollindustrien. Auf die Wichtigkeit der Best. der Feuchtigkeit wird hingewiesen. Die zur Reißfestigkeits- u. Dehnbarkeitsbest. benutzten Methoden geben keine übereinstimmenden Resultate, bei der Unters. mit dem Serigraph kommt es auf den Abstand zwischen den Klemmen an. (Cotton 90. 226—30.) SÜVERN.

—, *Beschreibung und Gebrauch von Crugers Micro-Analyser.* Die Vorr. gestattet, Gewebe u. Fasern unter Beleuchtung von unten oder oben mit einem Leitzschen Binokularmikroskop zu betrachten. Bilder untersuchter Gewebe sind beigelegt. (Amer. Dyestuff Reporter 15. 96—99.) SÜVERN.

Wolf J. Müller und Wilh. Herrmann, Zur Ligninbestimmung in Holz- und Holzstoffstoffen. Zum Absaugen des durch Aufschluß nach WILLSTÄTTER-KRULL oder KÖNIG u. BECKER erhaltenen Lignins benutzten Vf. ein auf einem Glas- oder Porzellanfiltertiegel hergestelltes Naphthalinpolster. Sie erhalten dies, indem sie den Schaum, der beim Eingießen von 10—40 cem einer 5%ig. alkoh. Lsg. von reinstem Naphthalin in die doppelte Menge H_2O entsteht, auf das Filter bringen u. mit einem Glaspistill leicht zusammendrücken. Nach dem Fortsublimieren des Naphthalins wird das Lignin als solches gewogen. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. Ingenieure. 185. Anorg. Lab. der I. G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen.) BRAUNS.

Wood Products & By Products Corporation, Nevada, übert. von: **Frederick K. Fish, jr.**, Windsor Mills, Canada, *Papierstoff*. Pflanzenstoffe werden der Einw. einer erhitzten Fl., die die flüchtigen Extraktivstoffe der Pflanzen enthält, ausgesetzt u. dann mit einer besonderen chem. Lsg. behandelt. (A. P. 1574 026 vom 5/11. 1920, ausg. 23/2. 1926.) KAUSCH.

J. C. Hartogs, Arnhem, Holland, *Kunstseide*. Man verwendet eine Lsg. von K-Viscose, der man Kaliseife oder eine solche bildende Fettsäure zugesetzt hat. (E. P. 246 423 vom 9/11. 1925, ausg. 18/2. 1926.) KAUSCH.

Sté. Anonyme La Cellophane, Paris, *Vorrichtung zum Trocknen von Cellulosehäuten*. (D. R. P. 424 686 Kl. 39a vom 7/2. 1924, ausg. 29/1. 1926. F. Prior. 12/2. 1923. — C. 1926. I. 2267.) FRANZ.

Eastman Kodak Company, übert. von: **Stewart J. Carroll**, Rochester, New York, V. St. A., *Celluloseacetatfilme*. Zum Gießen des Filmes verwendet man ein Gemisch von 100 Gewichtsteilen in Aceton l. Celluloseacetat, 10—35 Gewichtsteilen *Tributyrin* u. die erforderliche Menge eines flüchtigen Lösungsm.; die hiermit hergestellten Filme bleiben auch nach monatelangem Erhitzen auf 65° biegsam. (A. P. 1572 232 vom 22/4. 1925, ausg. 9/2. 1926.) FRANZ.

Eastman Kodak Company, übert. von: **Leonard E. Branchen**, Rochester, V. St. A., *Verringerung der Viscosität von Nitrocellulose*. Man behandelt die gelatinierte Nitrocellulose, wie Filmabfälle, mit einem Erweichungsmittel, verd. CH₃OH. unterbricht die Behandlung, bevor die Nitrocellulose gel. ist, u. behandelt dann mit verd. Alkalien, 5%ig. NaOH, 2%ig. Na₂CO₃, denen zum Bleichen Cl₂ zugesetzt werden kann. (A. P. 1572 266 vom 13/5. 1925, ausg. 9/2. 1926.) FRANZ.

Eastman Kodak Company, übert. von: **Samuel E. Sheppard** und **Leon W. Eberlin**, Rochester, New York, *Verringerung der Viscosität von Nitrocellulose*. Man setzt gelatinierte Nitrocellulose, insbesondere Filmabfälle bei gewöhnlicher Temp. u. Druck der Einw. von gasförmigen *Stickstoffperoxyden* aus. (A. P. 1572 248 vom 15/6. 1925, ausg. 9/2. 1926.) FRANZ.

Eastman Kodak Company, übert. von: **Samuel E. Sheppard** und **Leon W. Eberlin**, Rochester, New York, V. St. A., *Verringerung der Viscosität von Nitrocellulose*. Man behandelt gelatinierte Nitrocellulose, insbesondere Filmabfälle, mit der Lsg. eines Peroxydes, H₂O₂. (A. P. 1572 249 vom 15/6. 1925, ausg. 9/2. 1926.) FR.

Société Chimique des Usines du Rhône, Seine, Frankreich, *Trocknen von plastischen Massen, insbesondere aus Celluloseacetat*. Man trocknet Gegenstände aus Celluloseacetat in einer mit den Lösungsmitteldämpfen beladenen Atmosphäre; hierbei kann sich nicht eine trockne äußere Haut bilden, die das Verdunsten der im Inneren befindlichen Lösungsm. verhindert; man bringt die zu trocknenden Gegenstände in einen Raum, in den die erwärmten mit Lösungsmitteldämpfen angereicherten Gase, wie Luft oder N₂, eingeleitet werden; die mit den Lösungsmitteldämpfen gesätt. Gase gehen durch einen Kondensator u. von dort durch eine Heizvorr. wieder in den Trockenraum. (F. P. 601 221 vom 27/10. 1924, ausg. 25/2. 1926.) FRANZ.

Pathé Cinéma (Anciens Etablissements Pathé frères), Seine, Frankreich, *Lösungsmittel für Nitrocellulosen*. Als Lösungsm. verwendet man Mischungen von absol. A. mit Aceton oder den Essigsäure- oder Ameisensäureestern der Alkohole; man verwendet z. B. ein Gemisch von 80 Raumteilen absol. A. u. 20 Raumteilen reinem Aceton, oder 80 Teilen wasserfreiem Amylalkohol u. 20 Teilen Amylacetat; die Lsgg. dienen zur Herst. von *Kunstfäden, Filmen, Lacken, Kunstleder* usw. (F. P. 601 546 vom 30/10. 1924, ausg. 3/3. 1926.) FRANZ.

Pathé Cinéma (Anciens Etablissements Pathé frères), Seine, Frankreich, *Lösungsmittel für Celluloseacetat*. Als Lösungsm. für Celluloseacetat verwendet man ein Gemisch von gleichen Teilen absol. A. u. reinem Aceton; an Stelle des Acetons kann man auch die Ameisen- oder Essigsäureester der Alkohole verwenden; die Lsgg.

dienen zur Herst. von *Filmen, Kunstsfäden, Lacken* usw. (F. P. 601 547 von 30/10. 1924, ausg. 3/3. 1926.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Osw. Peischer, *Über Ergebnisse neuerer stetig betriebener Vertikalkammerofenanlagen*. Von zwei Vertikalkammer-Koksöfenanlagen, die im übrigen gleich waren, besaß die eine Eisenverankerung, bei der anderen war der feuerechte Teil des Ofenbauwerks von einer Eisenbetonverankerung umfaßt u. in eine 10 cm starke Betonhülle eingeschlossen. Infolgedessen erforderte die letztere weniger Unterfeuerung u. zeigte im Laufe des Betriebes keine Undichtheiten der Wandung. — Bei dem Vergleiche der aus stetigem oder period. Vertikalkammerofenbetriebe erhaltenen Koksausbeuten ergibt sich, daß der Koks aus dem stetigen Betriebe an Güte in keiner Weise dem aus dem period. Betriebe erhaltenen nachsteht u. daß die Beschaffenheit der Kohle in erster Linie für die des Koks maßgebend ist, aus einer minder gut backenden Kohle in keinem der beiden Ofensysteme ein guter Koks zu erhalten ist. (Gas- u. Wasserfach 68. 596—97. 1925. Essen.) BÖRNSTEIN.

R. Kattwinkel, *Neue Geräte für die Überwachung des Kokereibetriebes*. Beschreibung geeigneter App. zur Best. von Bzl. im Gase, von W. im Bzl.-Waschöl, der freien Säure im NH₃-Salz u. im Sättiger u. zur Probenahme von fl. Brennstoffen. (Glückauf 62. 205—08. Gelsenkirchen.) BÖRNSTEIN.

Joseph D. Davis und **John F. Byrne**, *Einfluß von Feuchtigkeit auf die Selbsterhitzung von Kohle*. Laboratoriumsverss. ergaben, daß absol. trockne Kohlen in absol. trockenem O₂ sich weniger leicht erhitzen als in Ggw. von gewissen Mengen W. Bei Zimmertemp. mit Wasserdampf gesätt. O₂ begünstigt die Selbsterhitzung entsprechend der O₂-Zirkulation u. der bestehenden Höhe der W.-Verdampfung. Es wurde als Gefahrzone die Temp. von 70—97° festgestellt. (Ind. and Engin. Chem. 18. 233—36. Pittsburgh [P. A.]) GRIMME.

G. Stadnikow, **N. Gawrilow** und **W. Rakowsky**, *Über die Entschwefelung von Kresolen und sauren Fraktionen verschiedener Kohleenteere*. Für die Beseitigung alkalischer S-Verbb. aus sauren (phenol.) Ölen, für die es bisher keinen Weg gab, bedienen sich Vff. der Kondensation mit Aldehyd (Formalin) oder Glucosesyrup unter Mitwirkung von Naphthasulfosäuren („Kontakt“ nach PETROFF), der die S-Verbb. rascher unterliegen als die O-Verbb. So ergaben z. B. 100 g Kresol aus dem Donetzkiegebiete mit 2,25% S nach 15-std. Erhitzen mit 1 g Formalin u. 1 g Kontakt im Autoklav auf 120° bei folgender Dest. im Vakuum eine Ausbeute von 85 g mit 0,02% S. Während die Rk. so befriedigend bei Steinkohlenteerölen verläuft, ist sie bei Braunkohlölen weniger erfolgreich, infolge der Beimischung von neutralen Ölen, die die Löslichkeit der Reagentien u. daher die Geschwindigkeit der Kondensation verringern. Die prakt. völlige Entfernung des S gelingt nur bei einem Gehalt von nicht mehr als 10—15% Neutralölen, versagt bei einem solchen über 50%. (Brennstoffchemie 7. 65—68. Moskau, Chem. Laboratorium des Hydrotorfs.) BÖRNSTEIN.

Faber, *Die Doppelgasanlage, Bauart Tully*. Der einfache u. wenig umfangreiche App. vergast Magerkohle allein oder in Mischung mit Gaskohle abwechselnd durch Luft u. W.-Dampf. Ein App. liefert bis zu 21000 cbm Gas von 5,2% CO₂, 30% CO, 8% CH₄, 50% H₂ u. 2% schwere KW-stoffe pro Tag. (Gas- u. Wasserfach 68. 592—93. 1925.) BÖRNSTEIN.

E. Berl und **W. Schmid**, *Zur Kenntnis des Karwendelölschiefers*. Unters. des 10—24% Bitumen enthaltenden Schiefers u. der durch Schwelen daraus dargestellten S-reichen Öle u. Gase. (Brennstoffchemie 7. 49—54. Darmstadt, Chem.-techn. u. elektrochem. Inst. der Techn. Hochschule.) BÖRNSTEIN.

N. Dănăilă, *Zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der rumänischen Erd-*

öle. Mittlg. von Analysenmethoden u. Ergebnissen. (Petroleum 22. 209—10. Bukarest, Chem.-techn. Inst.) REINER.

Ulick D. Watson, *Über Schmieröle. Kennzeichnung der Schmieröle rumänischen Ursprungs. Zusammenstellung der rumän. Schmieröle mit Analysendaten.* (Le Pétrole 16. 615.) REINER.

Julius Swoboda, *Über Maschinenschmieröle.* Besprechung der einzelnen Maschinenschmieröle u. Bedingungen. (Petroleum 22. 247—53. Hamburg.) REINER.

D. J. W. Kreulen, *Die Bedeutung der Verbrennlichkeit des Koks für die Verfeuerung fester Brennstoffe auf dem Rost. Eine neue Heiztheorie.* Auf mathemat. Wege läßt sich ableiten, daß innerhalb der Brennstoffschicht auf dem Roste bei konstantem Brennstoffverbrauche u. unter sonst gleichen Umständen die Temp. um so höher ist, je geringer die Höhe des brennenden, aus der Kohle entstandenen Koks ist. Die Höhe dieser Koksschicht ist um so geringer, je größer die Verbrennlichkeit des Koks ist u. diese nimmt mit zunehmender Porosität u. Aktivität des Koks zu, mit wachsender Korngröße u. steigendem Aschengehalt ab. Der Wert einer Kohle für Feuerungsanlagen ist also vollständig bestimmt, wenn von ihr folgende Größen ermittelt sind: W., Asche, Ausbeute u. Verbrennlichkeit des aus der Kohle gebildeten Koks; der bisher bestimmte Heizwert gibt keine weitere Auskunft. Dadurch lassen sich die oft beobachteten Verschiedenheiten im Wirkungsgrade verschiedener Kohlsorten erklären, die der Analyse nach gleich zusammengesetzt sind. (Brennstoffchemie 7. 54—57.) BÖRNSTEIN.

M. Dolch, *Die Bestimmung des Treibgrades backender Steinkohlen im Gang der gewöhnlichen Kohlenuntersuchung.* Unter Abänderung früher angegebener Methoden zur Best. des Vol. von Koksprodd. unter Verwendung von festen Füllmaterialien als Verdrängungsfl. u. Einstellung des größtmöglichen Stauungsgrades wird ein kleiner App. angegeben, in dem unter Verwendung von feinstem Pb-Schrot in kürzester Frist das Vol. der Kohlen- bzw. Koksproben bestimmt werden kann. Der Quotient beider Zahlen gibt den Treibgrad. Die Frage, ob ein Stück gewachsener oder gepulverter Kohle der Verkokung zugrunde zu legen ist, läßt Vf. unentschieden. (Brennstoffchemie 7. 69—73.) BÖRNSTEIN.

Robert M. Crawford, *Entfernung und Nachweis von Phenolen bei rohen Ammoniakflüssigkeiten.* Vf. beschreibt eine Apparatur für den Großbetrieb, bei der vorhandene Phenole aus roher NH₃-Fl. mit Bzl. ausgelaugt werden. Die benzol. Lsg. wird mit NaOH behandelt u. schließlich die Phenolalkalilsg. mit H₂SO₄ oder CO₂ zers. Figuren im Original. (Ind. and Engin. Chem. 18. 313—15. Pittsburg [P. A.]) GRI.

Lucien Liais, Frankreich, *Brennstoffbriketts usw.* Man mischt dem Bindemittel NaHCO₃ in Krystallform oder Lsg. bei. (F. P. 597 483 vom 30/4. 1925, ausg. 21/11. 1925.) KAUSCH.

Julien Petitpas, Frankreich, *Einführung und Verteilung von Bindemitteln in zu agglomerierende Absorptionsstoffe, wie Sägespäne u. dgl.* Man verteilt ein gelatinöses Bindemittel in der Absorptionsmittelmasse u. behandelt die M. dann weiter. (F. P. 601 979 vom 10/11. 1924, ausg. 10/3. 1926.) KAUSCH.

Soc. L'Air Liquide, Soc. Anon. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés G. Claude, Paris, *Destillation von Kohle* unter Verdrängung der Gase gegen Ende der Erhitzung durch N₂, Luft oder Verbrennungsprodd. in den Retorten, so daß der H₂ u. das CH₄ aus dem Koks ausgetrieben wird. (E. P. 243 665 vom 2/4. 1925, Auszug veröff. 20/1. 1926. Prior. 28/11. 1924.) KAUSCH.