Chemisches Zentralblatt.

1923 Band III. Nr. 15. 10. Oktober.
(Wiss. Teil.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Torquato Gigli, *Prof. Paolo Emilio Alessandri.* Nachruf auf den am 15. Dezember 1922 zu Mailand verstorbenen italien. Pharmakologen. (Boll. Chim. Farm. **62.** 155—57.) OHLE.

C. R. Platzmann, *Ernst Beckmann*†, Nachruf. Geboren 4. 7. 1853 in Solingen, gesorben 12. 7. 1923. (Chem.-Ztg. **47.** 629.) WILKE.

Eugenio Martinotti, *Arturo Castoldi.* Nachruf auf den am 28. Januar 1923 verstorbenen Chefredakteur des Boll. Chim. Farm. (Boll. Chim. Farm. **62.** 1—4. Turin.) OHLE.

C. Duisberg, *Nachruf auf Dr. Christian Heß.* Rede am Grabe des ehemaligen Lehrers der Chemie u. Physik an der höheren Fachschule für Textilindustrie in Krefeld u. Vorstandsmitgliedes der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. (Ztschr. f. angew. Ch. **36.** 413—14.) JUNG.

W. Jacobs, *Die Konstitution der Materie und der Hylemorphismus.* Vf. legt dar, wie die Anschauungen der modernen Naturwissenschaften mit den Lehren von ARISTOTELES u. den Scholastikern zusammenhängen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. **42.** 609—13. Rolduc.) JOSEPHY.

W. Schottky, *Über die Drehung der Atomachsen in festen Körpern.* (*Mit magnetischen, thermischen und chemischen Beziehungen.*) Die Größenordnung des Energieaufwandes, der mit der Umpolung eines einzelnen Atoms innerhalb eines Krystalles mit geordneten Achsenstellungen der Atome verbunden ist, wird an Hand der Betrachtung eines idealisierten Falles zu $2—4 \cdot 10^{-12}$ Erg oder einigen tausend Grad berechnet. Diese elektrostat. Energieunterschiede bei Umpolung eines Atoms, die Vf. als eine rotoaktive Richtwirkung der Atome aufeinander deutet u. bezeichnet, beruhen jedoch auf einem absol. strengen Synchronismus der Umläufe in v. Atomen. Elemente, deren äußerste Elektronengruppe die Edelgaskonfiguration zeigt, werden weniger rotoaktiv sein wie solche mit unvollständigen äußeren Gruppen. Die ferromagnet. Umwandlungspunkte von *Fe*, *Co*, *Ni* liegen bei 600—1400° absol., entsprechen also größenordnungsmäßig den charakterist. Tempp., die Vf. oben als Maß der elektrostat. Umpolungsenergie im idealisierten Fall festgestellt hat. Aus der Annahme, daß bei tiefen Tempp. nur zwei um 180° verschiedene Achsenrichtungen der Atome möglich sind, die zudem bei allen Atomen gleich angenommen werden, wird ferner das Anfangsgesetz für den Gang der spontanen Magnetisierung mit der Temp. abgeleitet. Damit scheint eine Diskrepanz der Weißschen Magnetisierungstheorie mit der Erfahrung beseitigt zu sein. Man muß unterscheiden zwischen der quantenmäßigen sprunghaften Drehung der Atomachse eines einzelnen Atoms innerhalb seiner geordneten Nachbaratome u. einer durch äußere geordnete Einflüsse erfolgenden Drehung, die alle Atome innerhalb eines endlichen Raumbereiches des Ferromagneticums gleichzeitig ergreift. — Vf. bespricht einige therm. Effekte, die nach seiner Theorie zu erwarten sind. Zum mindesten müßte jeder festen Substanz, die durch ihren dem Curieschen Gesetz folgenden Paramagnetismus eine Variabilität der Lage ihrer Atomachsen im Lenzschen Sinne anzeigt, zwischen $T = 0$ u. dem Temp.-Gebiet des Curieschen Verh. eine Gesamtwärme von der Größenordnung $R\Theta$ (Θ = charakterist. Temp.) zugeführt worden sein. — Im Anschluß an frühere Überlegungen (vgl. Physikal. Ztschr. **23.** 9; C.

1922. I. 670) läßt sich zeigen, daß bei der Berechnung der Dampfdruckkonstanten zwei verschiedene Quantenzustände des Atoms in der festen Phase auch dann als energet. gleichwertig erscheinen, wenn nur die charakterist. Temp. $\Theta = u/k$ dieser Umwandlung wesentlich unterhalb der Temp. liegt, bei der die Messungen der spezif. Wärme des festen Körpers beginnen. Um aus dem bisherigen experimentellen Material über die numer. Werte der Dampfdruckkonstanten einatomiger Gase (Existenz zweier Gruppen: *A*, *Hg*, *Zn*, *Cd* u. *Na*, *K*, *J*, *Br*) auf das Quantengewicht im festen Körper zu schließen, wird als Quantengewicht im Gaszustand die schon früher für Na u. K gefundene Zahl 2 angenommen. Unter dieser Annahme ergibt sich, daß der Alkali- u. Halogengruppe ein n. Verh. im Sinne des Nernstschen Theorems zuzuschreiben ist. (Physik. Ztschr. **23.** 448—55. 1922. Würzburg.) K. Wolf.

Dan Radulescu, *Atommodelle und die Dynamide von Lenard.* 1. Vf. beschreibt Verss., aus denen er auf die Unmöglichkeit der Bohrschen Modelle im allgemeinen u. des H_2-Modells im besonderen schließt. 2. Es wird ein neues Atommodell beschrieben, das mit der Elektrodynamik nicht im Widerspruch steht. (Bulet. Societaţ de Ştiinte din Cluj **1.** 215—31. 1922.) K. Wolf.

W. Guertler, *Der Durchgang kondensierter ternärer Systeme durch ein nonvariantes Vierphasengleichgewicht bei Temperaturveränderung.* Vf. stellt die beiden Haupttypen der nonvarianten Vierphasengleichgewichte kondensierter ternärer Systeme in 2 Figuren dar u. behandelt nach systemat. Einteilung alle möglichen Fälle. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. **42.** 574—78. Charlottenburg, Techn. Hochschule.) Josephy.

P. N. Pawlow, *Über den molekularen Zustand reiner Flüssigkeiten.* II. (I. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48.** 1008; C. **1923.** III. 880.) Bei gleichen reduzierten Parametern sollen n. Fll. dasselbe Mol.-Vol. haben. Da es nicht der Fall ist, so seien alle Fll. (mit Ausnahme von CCl_4, Ä., Äthylacetat u. Propylformiat) entweder assoziiert oder dissoziiert. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48.** 1175—96. 1916. Odessa.) Bikerman.

James Brierley Firth, *Die Sorption von Jod durch Kohle aus Kohlenhydraten.* (Vgl. Trans. Faraday Soc. **16.** II. 434; C. **1921.** III. 1062.) Die Kohlearten wurden durch Erhitzen auf möglichst niedrige Temp. unter Luftabschluß aus folgenden Kohlehydraten bereitet: *Saccharose*, *Glucose*, *Maltose*, *Lactose*, *Lävulose*, *Weizenstärke*, *Kartoffelstärke*, *Reisstärke*, *Dextrin*, *Inulin* u. *Cellulose*. Der Aschengehalt u. die D. der gereinigten u. ungereinigten Kohlensorten wurden bestimmt. Die aus Reisstärke u. Cellulose gewonnenen waren pyrophor. Die Adsorptionsverss. wurden in Chlf.-Lsg. ausgeführt. Die Absorptionsgeschwindigkeit ist bei Glucosekohle am größten, bei Lävulosekohle am kleinsten, aber der Gleichgewichtszustand ist in allen Fällen nahezu derselbe. Eine Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit oder des Absorptionsvermögens von der D. oder dem Aschengehalt der Kohlen ließ sich nicht erkennen. (Journ. Chem. Soc. London **123.** 323—27. Nottingham.) Ohle.

C. H. Davies, *Liesegangsche Ringe. I. Silberchromat in Gelatine und kolloidales Gold im Kieselsäuregel.* Läßt man eine wss. Lsg. von $AgNO_3$ auf ein $K_2Cr_2O_7$-haltiges Gelatine-Gel einwirken, das in einer Glasröhre eingeschlossen ist, so zeigt sich, daß die Diffusion entgegen der Schwerkraft langsamer verläuft, daß aber der Einfluß der Schwere durch den hydrostat. Druck wieder teilweise ausgeglichen wird. — Zu Beginn der Diffusion beobachtet man in dem oberen Teil der Gelatineröhre die B. einer opaken Zone, die sich aus zahlreichen schmalen Ringen zusammensetzt. Ihre Entstehung ist folgendermaßen zu deuten: Die gemäß der Gleichung: $K_2Cr_2O_7 + H_2O + 4AgNO_3 = 2KNO_3 + 2AgCrO_4 + 2HNO_3$, entstehenden l. Prodd. bewirken in erster Phase eine Peptisation des Gels an der Berührungsfläche. Die Konz. des KNO_3 ist dabei im Augenblick seiner Entstehung so groß, daß es zum großen Teil momentan auskrystallisiert, wodurch seine Konz. gegenüber der gleichzeitig entstandenen HNO_3 wesentlich herabgesetzt wird u. die

letztere daher weit schneller abdiffundiert als das Salz. Diese verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit bedingt nach Vf. die ringförmige Ablagerung des Ag_2CrO_4. — Erzeugt man in einem Gel von Kieselsäure kolloidales Au durch Red. mittels Oxalsäure, so scheidet sich das Au im Dunkeln nicht in Form Liesegangscher Ringe ab. Nur durch abwechselnde Belichtung u. Verdunkelung des Reaktionsgefäßes erhält man eine bandenförmige Abscheidung des Au, deren Eintreten jedoch auch noch von der Oxalsäure- u. $AuCl_3$-Konz. abhängt. Dabei scheidet sich das Au in zwei Formen ab, die als rotes u. blaues Band erscheinen. Die Farbe hängt von der Größe der Partikel ab, welche wiederum bedingt wird durch den Zustand des $AuCl_3$ u. der Nebenprodd. HCl u. CO_2, sowie der Oxalsäure. (Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 2698—2704. 1922. Morgantown [West Virginia] Univ.) Ohle.

C. H. Davies, *Liesegangsche Ringe. II. Rhythmische Streifen vom Farbstoff auf Filterpapier und Baumwolle durch Verdampfung. Das Brechungsvermögen, die Oberflächenspannung, Leitfähigkeit, Viscosität und Brownsche Bewegung der Farbstofflösungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Durch geregelte langsame Verdampfung von Farbstofflsgg., die von Filtrierpapier, Baumwollstreifen oder unglasiertem Porzellan aufgesogen werden, scheidet sich der Farbstoff in Form rhythm. Banden ab. Es wurden 62 Farbstoffe untersucht in Lsgg. von 0,04 u. 0,005 %, jedoch ließen sich keine Zusammenhänge zwischen dieser Eigenschaft u. den physikal. Eigenschaften der Lsgg. erkennen. Für jede der Lsgg. wurden bestimmt: n_D, Oberflächenspannung, Leitfähigkeit, Viscosität, Brownsche Bewegung. Die Resultate sind in einer Tabelle im Original angegeben. Eine konstante Temp. u. eine allmähliche Abnahme der Zuflußgeschwindigkeit der Farbstofflsgg. sind wichtige Faktoren bei der Streifenbildung. Es ist wahrscheinlich, daß ihrer B. die Anlage einer Schicht gerichteter Mol. vorhergeht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 2705—2709. 1922. Morgantown [West Virginia], Univ.) Ohle.

Eugen Schwartz, *Über Ketten mit Nitrobenzol.* Die Richtung des von einer Kette mit Nitrobenzol erzeugten Stromes ist bei rein organ. Substanzen von der Natur dieser Substanzen abhängig. Geprüft wurden *HCl, Ameisensäure, Essigsäure, Monochloressigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Sulfosalicylsäure, Anilin, Trimethylanilin* in verschiedenen Konzz. (Beitr. z. Physiologie **2**. 129—34. Berlin, Tierärztl. Hochsch.) Wolff.

Franz Rother, *Über Elektronenentladungen bei kleinen Elektrodenabständen.* Vf. stellt sich die Aufgabe, eine Vorr. zu bauen, die gestattet, im höchsten zurzeit erreichbaren Vakuum zwei metall. Elektroden gegeneinander zu bewegen u. einzustellen u. deren Abstand mit höchster Genauigkeit zu messen. Zur Erreichung diesss Zieles wurden zwei Wege benutzt: die Magnetostriktion u. die Durchbiegung einer Membran. Die Beschreibung des *Hochvakuuminterferometers* wird durch drei Abbildungen veranschaulicht. — Versuchsbeispiel: Zwei Kontakte aus Pt. Krümmungsradien der sphärischen Flächen 20 mm. Angelegtes Potential 190 Volt. Übergehender Strom von der Größenordnung $5 \cdot 10^{-14}$ Amp. Kontaktabstand 250 $\mu\mu$. Dabei stieg der Strom mit zunehmender Spannung sehr stark an. Vf. nimmt an, daß der von ihm schon 1911 beobachtete u. nun auch im Hochvakuum nachgewiesene Effekt sich nur quantitativ von dem „Aeona"-Effekt Lilienfelds unterscheidet. (Physikal. Ztschr. **23**. 423—26. 1922. Leipzig.) K. Wolf.

H. Busch, *Eine neue Methode zur e/m-Bestimmung.* Die Methode zur Best. der spezif. Elektronenladung beruht auf der gleichzeitigen Messung des Entladungspotentials u. der magnet. Ablenkung. Die Best. wird an Kathodenstrahlen ausgeführt, die in einer Braunschen Röhre erzeugt werden. Die Methode setzt voraus, daß die Kathodenstrahlen vom Diaphragma aus divergent austreten, und zwar unter einem ziemlich großen Öffnungswinkel. Es ist Genauigkeit von der Größenordnung 1 ‰ zu erzielen. Wesentliche Vorteile: einfache App., einfache u. genaue Berech-

nung des Magnetfeldes aus Stromstärke u. Spulendimensionen, Streuung der Kathodenstrahlen stört nicht, ist vielmehr nützlich u. notwendig. (Physikal. Ztschr. 23. 438—41. Jena.) K. WOLF.

Hikoo Saegusa, *Weitere Studien über dielektrische Hysteresis und verwandte Erscheinungen.* II. Teil. (I. vgl. The science reports of the Tôhoku imp. univ. I. 10. 437; C. **1922**. III. 1074.) Analog der 1. Mitteilung untersucht Vf. den zeitlichen Potentialabfall, die Restladung u. die dielektr. Hysteresis am Fluorit, Turmalin, Barit u. Scheelit. Es zeigt sich dabei, daß der zeitliche Potentialabfall u. die Restladung bei dem hexagonalen Turmalin gegenüber den anderen Mineralien besonders stark ist. Bei dem tetragonalen Scheelit sind die genannten Erscheinungen am wenigsten ausgeprägt. Dielektrica zeigen einen großen zeitlichen Abfall, eine große Restladung u. einen großen Hysteresisschluß. Die letztere ist für jeden Krystall eine charakterist. Konstante. (The science reports of the Tôhoku imp. univ. I. 11. 463—69. 1922.) BECKER.

D. Holde, *Über die beim Strömen in Röhren erzeugte elektrische Erregbarkeit von Benzin.* In Fortsetzung früherer Verss. (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 195; C. **1916**. II. 615) wird festgestellt, daß die beim Strömen von Bzn. unter 1,5—2 at Druck in ein isoliertes Gefäß auftretenden elektr. Ladungen von der Reibung an den Wänden, nicht vom „Wasserfalleffekt" (LENARD, Ann. d. Physik. [4] **47**. 463; C. **1915**. II. 301) herrühren. Das ausfließende Bzn. gibt trotz seiner geringen Leitfähigkeit die Ladung sofort an die Gefäßwände ab. Für ihre Entstehung ist hohe Lufttrockenheit von wesentlicher, die Temp. nur von geringer Bedeutung. Für die fl. Isolatoren gilt die Ansicht, daß der geriebene Isolator seine Ladung nur an metall. Umkleidung abgibt, nicht. (Arb. a. d. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin 12. 49—56. 1921; Ber. ges. Phys. **19**. 138—39. Ref. BEUTNER.) SPIEGEL.

L. C. Jackson und **H. Kammerlingh Onnes**, *Die magnetischen Eigenschaften des ätherschwefelsauren Gadoliniums bei tiefen Temperaturen.* Die Unters. des ein Krystallpulver darstellenden $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ hat ergeben, daß das stark paramagnet. Salz dem Curieschen Gesetz bis zu der tiefsten Temp. (1,9° K.) folgt, u. daß seine Susceptibilität von der Feldstärke unabhängig ist, außer bei den tiefsten Tempp., bei denen Sättigungserscheinungen auftreten. Der Umstand, daß die Verb. das Curiesche Gesetz befolgt, ist wahrscheinlich die Folge der magnet. Verdünnung, insofern als der paramagnet. Teil des Mol. (die Gd-Atome) klein ist im Vergleich zu dem magnet. indifferenten (SO_4'', H_2O). Da $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ im monoklinen System krystallisiert, war es von Interesse, die Abhängigkeit der drei Haupt-Susceptibilitäten von der Temp. zu untersuchen. Da jedoch keine genügend großen Krystalle zur Verfügung standen, wurde das Gd-Salz der Ätherschwefelsäure, $Gd(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, dessen magnet. Verd. mehr als das Doppelte von derjenigen des Sulfats ist, von der gewöhnlichen Temp. bis zu 14° K. untersucht. Die Messungen ergaben, daß auch dieses Salz dem Curieschen Gesetz folgt, u. daß die Susceptibilität von der Feldstärke unabhängig ist. Die aus der Curieschen Konstante abgeleitete Anzahl von Magnetonen ist 37,3 (für Gd_2O_3 ist sie zu 37,91 u. für das Sulfat zu 39,3 bestimmt worden). Theoret. Erwägungen führen die Vff. zu dem Ergebnis, daß Krystalle, die dem Curieschen Gesetz folgen, in magnet. Beziehung isotrop sein müssen, auch wenn sie nicht dem regulären System angehören. Diese Folgerungen konnten an den Krystallen des $Gd_2(C_2H_5SO_4) \cdot 9H_2O$ bestätigt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 154—58.) BÖTTGER.

Rudolf Wegscheider, *Beiträge zur photochemischen Kinetik.* (Vgl. Ztschr. f. Physik **35**. 513. [1900].) 1. Es werden die Gesetze der photochem. Kinetik auf Grund der Annahme der Dunkelkinetik entwickelt. Beschränkt man sich zweckmäßigerweise auf einseitig verlaufende Rkk., so ergeben sich die Gesetze des photochem. Gleichgewichts aus dem Superpositionsprinzip. Die kinet. Behandlung photo-

chem. Rkk. unterscheidet sich dann von der Dunkelrk. nur dadurch, daß der Einfluß der Lichtintensität eingeführt werden muß, u. ferner dadurch, daß die Lichtrk. immer eine Rk. in einem inhomogenen System ist. Das van't Hoffsche Gesetz von der Proportionalität des chem. Umsatzes mit der absorbierten Lichtmenge gilt, wenn die freiwillige Rückverwandlung der akt. Form in die inakt. zu vernachlässigen ist u. alle anderen Teilvorgänge in der Gesamtreaktion prakt. unendlich rasch verlaufen. Das Einsteinsche Äquivalentgesetz bestimmt bei arbeitspeichernden Rkk. die Geschwindigkeitskonstante in der van't Hoffschen Formel oder gibt wenigstens einen Grenzwert für die Gesamtrk. 2. Es wird die Interpretation der Geschwindigkeitsgleichungen unter Annahme des van't Hoffschen Gesetzes u. eines parallelen homogenen Lichtbündels für ein System durchgeführt, welches fortwährend stark gerührt wird u. in dem das Licht entweder von einer durch die Rk. verschwindenden Molekelart oder von einem Sensibilisator absorbiert wird. Bezüglich der bei Lichtabsorption durch einen der Reaktionsteilnehmer erörterten Fälle sei auf das Original verwiesen. 3. Ist das Licht inhomogen, so sind die Wrkgg. der einzelnen Lichtarten als Nebenrkk. zu behandeln. Die Geschwindigkeiten addieren sich; aber die Gesamtwrkg. des heterogenen Lichts in endlicher Zeit ist in der Regel kleiner als die Summe der Wrkgg., welche die einzelnen Lichtarten allein ausüben würden. Nur bei völliger Absorption oder bei Sensibilisatoren von unveränderlicher Konz. kann die Wrkg. des inhomogenen Lichts additiv sein. 4. Wenn an einer Rk. zwei lichtempfindliche Molekelarten beteiligt sind, ist nicht zu erwarten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dem Produkt der absorbierten Lichtmengen proportional sei. (Ztschr. f. phys. Ch. **103**. 273—306. 1922. Wien, Univ.) K. Wolf.

M. Baltruschat und **H. Starke**, *Über sekundäre Kathodenstrahlung.* Vff. haben sich die Aufgabe gestellt, das Sekundärstrahlungsvermögen einer Anzahl von Metallen zu ermitteln, gleichzeitig auch über die Geschwindigkeitsverteilung in der Rückstrahlung eines metall. Reflektors Aufschluß zu gewinnen. Es wird damit die Frage erörtert, welcher Bruchteil solcher Rückstrahlung bei verschiedenen Geschwindigkeiten der auffallenden Primärstrahlen aus zerstreuter u. welcher Bruchteil aus sekundär ausgesandter Strahlung besteht. Die von Vff. mit den neuen Hilfsmitteln der modernen Elektronik ausgeführten Experimentalunterss. bezwecken vor allem eine Widerlegung der Lenardschen Einwände. (Vgl. Elektrotechn. Ztschr. **40**. 103; C. **1919**. I. 588.) Es zeigt sich, daß Messungen mit Influenzmaschine u. Gasentladung gleiche Resultate für das Sekundärstrahlungsvermögen (SV.) geben wie Messungen in Extremvakuum mit Glühkathode u. Hochspannungsakkumulator oder -maschine. Das SV. von *Al*, *Cu*, *Zn*, *Sn*, *Mo*, *Ta*, *Bi*, *Pb*, *W*, *Pt* u. *Ruß* wird für einen größeren Bereich von Primärgeschwindigkeiten ermittelt. Erst bei negat. Reflektoraufladung erhält man das wahre SV., da ohne solche die ganz langsame Strahlung am Reflektor zurückgehalten wird. Die Messung der Geschwindigkeitsverteilung in der Sekundärstrahlung ergibt, daß bis zu Primärspannungen von ca. 6000 Volt fast ausschließlich langsame Strahlung von wenigen Volt Geschwindigkeit vorhanden ist. Bei höherer Primärspannung tritt ein mit dieser wachsender Prozentsatz viel schnellerer Strahlung auf, die als zerstreute Strahlung anzusehen ist. Der Betrag an langsamer Sekundärstrahlung tritt bei höher werdender Primärgeschwindigkeit immer mehr zurück. (Physikal. Ztschr. **23**. 403—16. 1922. Aachen, Physikal. Inst. d. T. H.) K. Wolf.

W. Bothe, *Verzweigungen und Knicke an β-Strahlenbahnen.* Nach der Wilsonschen Nebelmethode wurden Stereoskopaufnahmen von β-Strahlenbahnen gemacht. Acht von den erhaltenen Bahnen zeigten deutliche Verzweigungen. Beide Zweige waren unverkennbar vom β-Strahlentypus; der stärker abgelenkte Zweig war stets kürzer u. dichter als der andere. Es handelt sich demnach bei den hier beobach-

teten sekund. Strahlen um die Ausstoßung eines Elektrons aus der Elektronenhülle, mit anderen Worten um die Auslösung sehr schneller δ-Strahlen. — Es wurde das Analogon der an den α-Strahlen bekannten Erscheinung der Einzelstreuung gefunden. Ein Unterschied gegen die Einzelstreuung der α-Strahlen besteht darin, daß ein β-Teilchen bei der Ablenkung nicht merklich an Energie verliert, während ein in Luft stark abgelenktes α-Teilchen sehr bald stecken bleibt. Auch fehlen selbst bei den schärfsten β-Strahlenknicken (bis 130°) die kleinen Ansätze, welche bei α-Strahlen das gestoßene Atom hervorbringt. Beide Unterschiede erklären sich aus der viel kleineren Masse des β-Teilchens. (Physikal. Ztschr. **23**. 416. 1922. Charlottenburg.) K. Wolf.

S. Goudsmit, *Die Dubletts im sichtbaren Spektrum.* (Vgl. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien, 2. Aufl. 5. Kap.) Vf. stellt sich, ausgehend von der Übereinstimmung des *Li*-Dubletts mit dem *H*-Dublett, die Aufgabe, den Ursprung dieses Dubletts zu ermitteln. Problemstellung: Unter der Annahme, daß beide (Li- u. H-) Dubletts dieselbe Ursache haben, folgt, daß dann auch alle andern Dubletts der Spektren dieselbe Ursache haben wie das H-Dublett. Vf. prüft seine *relativist. Auffassung des Dubletts* an den bisherigen empir. Daten, unter Anwendung der von Sommerfeld für die Röntgendubletts benutzten Methode. Es werden die „Abschirmungszahlen" z aus den $2p$-Dubletts berechnet. Sie zeigen für die verschiedenen Elemente alle erwarteten Eigenschaften. Für die Tripletts ergibt sich, daß man die totale Triplettaufspaltung als „Dublettabstand" betrachten muß. Für die vertikalen Gruppen des period. Systems ergibt sich beim Fortschreiten von oben nach unten eine Zunahme der Abschirmungszahl um denselben Betrag; in gleicher Weise ändern sich Elektronenzahl u. -anordnung. Ordnet man die $2p$-Terme nach ihren Größen, so folgen die zugehörigen Elemente ohne irgendwelche Gesetzmäßigkeit. Dividiert man aber diese Terme erst durch das Quadrat der effekt. Kernladung Z_{eff}, so folgen die Elemente einander von Li an in der Reihenfolge ihrer Atomnummern. Die graph. Darst. dieser Quotienten als Funktion der Kernladung Z wird diskutiert. Auch bzgl. der Bogen- u. Funkenspektren befriedigen die numer. Daten die Erwartungen. Vf. diskutiert schließlich die Nichtübereinstimmung seiner relativist. Auffassung der Dubletts u. der Sommerfeldschen Deutung der Serien. Während obige Problemstellung dahin führt, daß die Komponenten eines bestimmten p-Termes zu Bahnen mit verschiedenen azimutalen Quantenzahlen gehören, sind letztere für die Seriendeutung bereits vergriffen. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3A] **6**. 116—26. 1922.) K. Wolf.

Nikhilranjan Sen, *Über den Einfluß des Dopplereffekts auf spektroskopische Feinstrukturen und seine Elimination.* Es wird ein Rechenverf. mitgeteilt, welches gestattet, aus einer empir. gegebenen Intensitätsverteilung auf die Orte x_i der ideal scharfen Feinstrukturkomponenten zu schließen. Das Ergebnis der numer. Auswertung an einer Intensitätskurve, die Oldenberg (vgl. Ann. der Physik [4] **67**. 253; C. **1922**. III. 813) von dem H_α-Dublett erhalten hat, wird durch eine Fig. dargestellt. (Physikal. Ztschr. **23**. 397—99. 1922.) K. Wolf.

E. Gehrcke, *Bemerkung über Gruppenspektra.* (Vgl. Gehrcke u. Lau, Physikal. Ztschr. **22**. 556; C. **1922**. I. 524.) Neben den Serien- u. Bandenspektren gibt es aus Linien bestehende Spektra, die Vf. als Gruppenspektra bezeichnet. Vf. erläutert ihre Eigenschaften an einem Beispiel. (Ein Stück aus dem Spektrum des Eisens.) Für die Erklärung dieser Gruppenspektra scheint zunächst in Betracht zu kommen: 1. Stark-Effekt auf dem leuchtenden Atom selbst, 2. Zeeman-Effekt, 3. Zufall. (Physikal. Ztschr. **23**. 432—33. 1922. Berlin, Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) K. Wolf.

W. Steubing, *Die Spektra von Argon, Jod und Stickstoff im elektrischen Feld.* Vf. berichtet über die Untersuchung der drei Spektra im elektr. Feld. Bzgl. der

Versuchsanordnung u. -Daten sei auf das Original verwiesen. Auf Grund seiner Spektrogramme schließt Vf., daß es an einem einwandfreien Kriterium, von welchen Faktoren die Einw. eines äußeren elektr. Feldes auf das Spektrum der einzelnen Elemente abhängt, noch fehlt. (Physikal.Ztschr. **23.** 427—31. 1922. Aachen.) K. WOLF.

W. Hanle, *Über den Zeemaneffekt bei der Resonanzfluorescenz.* Vf. bespricht die Ergebnisse von WOOD u. ELLETT (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **103.** 396; C. **1923.** III. 885) über den Einfluß schwacher magnet. Felder auf die Polarisation der Resonanzfluorescenz. Er glaubt die Erscheinung im Gegensatz zu WOOD auf einen Zeemaneffekt zurückführen zu können. Dies stände im Einklang mit dem von HALE geführten Nachweis dieses Effektes im Sonnenspektrum u. mit der von MALINOWSKI (Ann. d. Physik [4] **44.** 935 [1914]) nachgewiesenen direkten Aufspaltung der auch von WOOD benutzten Hg-Linie 2536,7 durch Felder von nur etwa 100 Gauß. Damit wäre in der Unters. der Polarisationsverhältnisse ein bequemes Mittel zum Nachweis von kleinen magnet. Aufspaltungen gegeben, welches es ermöglichen müßte, auch kleine Starkeffekte festzustellen. (Naturwissenschaften **11.** 690—91. Göttingen, Univ.) BECKER.

Marie Anna Schirmann, *Über die Erscheinungen der Polarisation des Lichtes an einzelnen submikroskopischen Teilchen der Größenordnung 10^{-5} cm.* (Vgl. Ann. der Physik [4] **59.** 439; C. **1919.** III. 905.) Den Erscheinungskomplex der Polarisation des Lichtes an einzelnen submikroskop. Teilchen der Größenordnung 10^{-5} cm bilden: Polarisationsart, Lage der Polarisationsebene, Polarisationsgrad (P.) bezw. Depolarisation, (De.), Dispersion der Polarisation (DP.), Polychroismus (P.-Chr.). Als Versuchsanordnung diente eine Ultramikroskopanordnung mit einseitiger Beleuchtung in Verb. mit einem Ehrenhaftschen kleinen Plattenkondensator als Beobachtungskammer. Dazu kamen noch spezielle opt. Einrichtungen für Polarisationsbeobachtungen im weißen u. spektral zerlegten Licht. — Als allseitig s. Einzelteilchen wurden befunden: *Hg*, die fl. *Öle*, *Au*, *Ag*, *Cu*, *Pb*, dann je eine Modifikation von *S*, *Se* u. wahrscheinlich auch *Te*. Als nicht allseitig s. Einzelteilchen wurden befunden: *J*, *Sn*, *Bi*, festes *Paraffin* u. mehrere Modifikationen von *S*, *Se* u. *Te*. Der *Zn*-Staub war so fein dispers, daß eine Entscheidung nicht getroffen werden konnte. P., DP. u. P-Chr. verhalten sich bei den allseitig s. Teilchen so, daß diese Effekte bei den metall. Teilchen stärker sind, als bei den halb- u. nichtmetall. Teilchen. De., DP. u. P-Chr. sind bei den größeren Teilchen größer als bei den kleineren. Die Art des positiven P-Chr. ist die, daß das parallel der Visionsebene polarisierte Licht langwelliger, das senkrecht der Visionsebene polarisierte kurzwelliger ist. Bei allseitig s. Beleuchtung z. B. mittels Kardoidkondensators allseitig s. Einzelteilchen z. B. kolloidaler Au-Teilchen ist kein P-Chr. vorhanden. Experiment u. Theorie stehen somit vorläufig in lückenloser Übereinstimmung. (Physikal. Ztschr. **23.** 441—43. 1922. Wien, Univ.) K. WOLF.

M. A. Rakusin, *Zusammenfassung der die optische Aktivität von Proteinen, Fermenten, Toxinen und Seren betreffenden Angaben.* Die Daten über das Drehungsvermögen von 175 Körpern. Außer den Werken von LANDOLT u. ROBERTSON sind hauptsächlich die Arbeiten von Vf., von PANORMOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37.** 923; C. **1906.** I. 372), WORMS (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38.** 597; C. **1906.** II. 1508) u. MAXIMOWITSCH (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37.** 931; C. **1906.** I. 373) benutzt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. **48.** 1251—94. 1916. Chem. Lab. d. Ges. „Masut." Petrograd.) BIKERMAN.

B. Gudden und **R. Pohl**, *Lichtelektrische Leitfähigkeit in weiterem Zusammenhang.* (Vgl. Ztschr. f. Physik **7.** 65; **16.** 42; C. **1922.** III. 1113; **1923.** III. 590.) In Fortführung ihrer Verss. ergeben sich folgende Ansätze. Die Sättigungsspannung ist der Krystalldicke proportional. Es ist also besser, von Sättigungsfeldstärke zu sprechen. Ferner besteht Proportionalität zwischen Primärstrom u. auffallender

Lichtenergie für alle Spannungen. Der Sättigung liegt also hier ein anderer Mechanismus zugrunde, als bei der Ionisation der Gase. Die Sättigungsfeldstärke ist kennzeichnend für eine bestimmte Krystallart bezw. Krystallrichtung. Bezüglich der Beziehung der lichtelektr. Leitfähigkeit zur Absorption zeigt sich, daß die spektrale Verteilung der Ausbeute bezogen auf absorbierte Energie physikal. wesentlich bedeutsamer ist, als die bezogen auf auffallende Energie. Erstere läßt sich für *Diamant*, *Zinkblende* u. *Zinnober* mit leidlicher Genauigkeit angeben. Wir sehen beim Diamanten das bemerkenswerte Ergebnis, daß von der opt. Absorptionskante nach langen Wellenlängen hin die wahre Ausbeute dauernd proportional zu λ ansteigt. Die wahre Absorption des Diamanten ist bei etwa 436 $\mu\mu$ gerade noch meßbar, die Leitfähigkeit dagegen noch bis ins rote Licht hin zu verfolgen, so daß sich die Absorptionswerte aus dieser ermitteln ließen. Bei ZnS u. HgS ergeben die Messungen noch überdies, daß innerhalb der Fehlergrenzen für 1 cal. absorb. Lichtes gerade so viele Coulomb bewegter Elektrizität nachgewiesen werden, wie zu erwarten ist, wenn jedem absorbierten Lichtquant h ein bewegtes Elektron entspricht. Die Lichtabsorption auch im festen Körper ist demnach ein Quantenvorgang, bei dem bereits der erste Quantensprung dahin führt, daß ein Elektron seinen Atomverband unter Einw. äußerer Felder verlassen kann. (Physik. Ztschr. **23**. 417—19. 1922. Göttingen, Univ.) K. Wolf.

F. Kaempf, *Über den Mechanismus der lichtelektrischen Leitfähigkeit.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **22**. 529; C. **1922**. I. 1320 u. vorst. Ref.) Vf. diskutiert die Behauptung, daß die elektr. Leitfähigkeit, die man durch Belichtung in festen Körpern erzeugt, in den meisten Fällen, wenigstens soweit es sich um den primären Vorgang handelt, eine elektron. ist. Um die elektron. Natur der lichtelektr. Leitfähigkeit zu beweisen, können die unipolaren Effekte dienen. Man erhält unipolare Leitung entweder dadurch, daß man verschieden große Elektroden benutzt oder einseitig belichtet. Vf. geht an Hand eigner Verss. auf die seinen Berechnungen zugrunde liegende Annahme näher ein. Auf dem Wege über die lichtelektr. Leitfähigkeit gelangt man ganz zu den Anschauungen, die Lenard zur Erklärung der Phosphorescenzerscheinungen ausgebildet hat. (Physikal. Ztschr. **23**. 420—23. 1922. Leipzig.) K. Wolf.

Karl F. Herzfeld, *Absolute Entropie und chemische Konstante.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **23**. 95; C. **1922**. I. 1158; Planck, Ann. der Physik [4] **66**. 365; C. **1922**. I. 912 u. Schottky, Physikal. Ztschr. **23**. 9; C. **1922**. I. 670.) Vf. teilt prinzipielle Überlegungen mit, die das Verhältnis einiger Ableitungen der Entropiekonstanten klarstellen sollen. Es wird das „Zustandsintegral" als Grundlage der Statistik empfohlen. Der Absolutwert der Entropie kann auch auf Grund der klass. Theorie für hohe Tempp. richtig berechnet werden; erst der Übergang zu tiefen Tempp. erfordert das Eingreifen der Quantentheorie. Um aus der klass. Theorie bei hohen Tempp. dieselben Formeln zu erhalten wie aus der Quantentheorie, ist das Phasenvolumen nicht in absol. Einheiten, sondern in Würfeln vom Inhalt h^s zu messen. (Ann. der Physik [4] **69**. 54—58. 1922. München.) K. Wolf.

Th. de Donder, *Über den Nernstschen Wärmesatz.* (Vgl. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] **8**. 197; C. **1923**. I. 633.) Es werden verschiedene Formeln für die Reaktionswärme bei konstantem Druck aufgestellt u. ein anderer Ausdruck für die spezif. Affinität eines Gemisches trockner gesätt. Dämpfe abgeleitet. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] **8**. 461—65. 1922.) K. Wolf.

W. A. Bone, *Gasförmige Verbrennung bei hohen Drucken; neue Untersuchungen.* Vf. hat die Verss. durchgeführt mit einer rotierenden Bombe aus Schmiedeeisen, bei einem Anfangsdruck von 50 Atm. u. einem Explosionsdruck bis 1000 Atm. Die Druckmessung geschah mittels Potavelmanometer u. opt.-photograph. Registrierung,

indem das vom Manometer zurückgeworfene Lichtbündel durch die Schwingungen einer Stimmgabel (n = 100/sek.) unterbrochen wird. Die erreichte Meßgenauigkeit war = 0,005 Sek. Beobachtet wurde die Art der Umwandlung von potentieller in kinet. Energie (Maximal: Anfangsdruck u. Abkühlung) an Gemischen von H_2 u. CO u. deren Mischungen mit Luft. Die Kurve des H_2-Luftgemisches zeigt schon nach 0,005 Sek. den höchsten Druck, während ein CO-Luftgemisch 0,18 Sek. zur Erreichung des Maximaldruckes braucht. Bei H_2-Luft ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit schneller, Wellenlänge 4,4 gegen 2,8 bei CO-Luft. Bei CO-Luft wurde eine blaue Flamme beobachtet, die aber in absolut trockener Luft erlischt; der Energieverlust durch Strahlung ist 2,4 mal größer als bei H_2. Aus dem langsameren Druckanstieg bei CO-Luft (0,18 Sek.) schließt Vf., daß N_2 als Energiepuffer wirkt. Während bei CO-Luft der Druck nach 45/100 Sek. fast konstant geblieben ist (500 Atm.), fällt derselbe bei H_2-Luft infolge Abkühlung in der gleichen Zeit auf die Hälfte (250 Atm.) ab. Selbst ein geringer Zusatz von H_2 zu CO (1/12 H_2 : 23/12 CO) beeinflußt die CO-Verbrennung stark nach der explosionsartigen H_2-Verbrennung (Höchstdruck wird schon nach 0,02 Sek. erreicht). Zwischen dem Grad, zu dem sich potentielle Energie in Wärme umwandelt u. der chem. Affinität besteht kein Zusammenhang. (Gas Journ. **163.** 363—65.) Raszfeld.

J. Aloy und **A. Valdiguié**, *Oxydationskatalysen, hervorgerufen durch Kupfer- und Uransalze.* Kupfersalze vermögen, wie z. B. aus ihrem Verh. gegenüber Hydrochinon, Pyrogallol, Glucose, Guajactinktur hervorgeht, die Rolle von Oxydasen u. Peroxydasen zu spielen. Uransalze verhalten sich einem System von Methylenblau u. Glucose gegenüber wie Oxydoredukasen, wenn man das Gemisch im Vakuum dem Sonnenlicht aussetzt. Bei dieser Rk. können Phenole nicht die Funktion des O-Acceptors übernehmen; Hydrochinon hindert die Red. von Methylenblau im System mit Glucose u. Uranacetat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **33.** 572 bis 576.) Richter.

Otto Warburg, *Über die antikatalytische Wirkung der Blausäure.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **119.** 134; C. **1921.** III. 880.) Die Verss. über die Wrkg. der *HCN* auf die Oxydation von *Leucin* und *Oxalsäure* an *Blutkohle* ergaben analoge Erscheinungen wie bei der Cystinoxydation. Blausäure hemmt die Oxydation, ohne daß die adsorbierte Menge beider Stoffe merklich abnimmt. Die Tatsachen lassen sich nicht anders erklären, als daß an der Blutkohle katalyt. wirksame u. unwirksame Bezirke existieren. Die Theorie, daß die katalyt. wirksamen die schwermetallhaltigen sind, erhalten durch folgende Verss. eine Stütze: Die durch Erhitzen mit HCl im Bombenrohr gewonnene schwermetallärmere Kohle adsorbiert Leucin, Oxalsäure u. HCN noch gut. Leucin u. Oxalsäure verbrennen an ihrer Oberfläche; doch wird der Vorgang durch HCN weniger gehemmt. An Kohle aus krystallisiertem Rohrzucker, die fast frei von Schwermetall ist, verbrennen die Verbb., doch wird die Oxydation durch HCN nicht spezifisch gehemmt. Die Zuckerkohle bindet, in W. suspendiert, ausgesprochen O_2. Blutkohle bindet nur geringe Mengen, nach dem Entfernen des Schwermetalls mit HCl dagegen mit ähnlicher Geschwindigkeit wie Zuckerkohle. Offenbar ist in der Blutkohle der C durch Salze vor Selbstoxydation geschützt. Es tritt zu der katalyt. Wrkg. des Schwermetalls eine solche des C, zu einer durch HCN hemmbaren Wrkg. eine durch HCN nicht hemmbare. Denkt man sich den an C oder an Schwermetall gebundenen O in ähnlicher Weise aktiviert wie im H_2O_2, so ist das Verh. der Aminosäuren an Kohle auf bekannte Vorgänge zurückgeführt. HCN hemmt, indem sie sich an das Schwermetall anlagert. Entgegen der Meinung Wielands (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55.** 3639; C. **1923.** I. 195) ist die Auffassung durch Tatsachen begründet, daß Atmung u. H_2O_2-Zers. in lebenden Zellen Schwermetallkatalysen sind u. daß die Wrkg. der HCN eine Antikatalyse auf Schwermetall ist. Sowohl der O als auch die organ. Mol.

reagieren erst, nachdem sie an die Oberflächen der festen Zellbestandteile gebunden sind. Wir haben also in der *Zellatmung* eine Rk. zwischen „aktiviertem" O u. „aktivierten" Molekülen vor uns, u. dies gilt ohne jede spezielle Hypothese über die chem. Natur des Adsorbens. Die Messung der Oxydationsmethode geschah nach der Druckmethode (Warburg u. Negelein, Biochem. Ztschr. **110.** 72; C. **1921.** I. 831), die Messung der Adsorption, indem die Stoffe vor Zugabe der Kohle u. in den Kohlefiltraten titriert wurden. Die HCN verbrennt selbst an der Kohleoberfläche; dehnt man die Verss. solange aus, bis alle HCN verbrannt ist, ist die Wrkg. verschwunden, ein Beispiel für die „Erholung" eines Katalysators von der Giftwrkg. Die Herst. der Zuckerkohle geschah durch Eintragen eines Gemisches von krystallisiertem Rohrzucker mit K_2CO_3 in einen glühenden Porzellantiegel, Auskochen mit HCl u. Auswaschen. (Biochem. Ztschr. **136.** 266—77. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biologie.) Jung.

B. Anorganische Chemie.

N. Yannakis, *Dampfspannungen der Gemische von Salzsäure mit Wasser.* Für wss. Lsgg. des HCl mit 0—28% Säure wurde bei einer bestimmten Temp. (50°) der Druck bestimmt, bei dem die Lsg. zu sieden beginnt. Die entweichenden Dämpfe wurden in einem Rückflußkühler verdichtet, so daß die sd. Fl. ihre Zus. unverändert beibehielt. Nachdem Temp. u. Druck abgelesen waren, wurde ein Teil der Dämpfe verdichtet u. das Destillat in einer eisgekühlten Vorlage aufgefangen, so daß auch die Zus. der einzelnen Dampfgemische bekannt war. Die Versuchsergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177.** 174—75.) Böttger.

E. Decarrière, *Über die katalytische Oxydation des Ammoniaks durch die Luft bei der Berührung mit Palladium.* Zu 3 Versuchsreihen wurde dasselbe Pd in Form von Streifen aus 0,01 mm dickem Blech, die zu Kügelchen zusammengerollt waren, verwendet. Bei der ersten Versuchsreihe war das Metall neu u. seine Oberfläche glatt; vor der zweiten war sie durch abwechselnde Oxydation u. Reduktion körnig aufgelockert; vor der dritten hatte die Auflockerung in noch größerem Umfang stattgefunden, so daß an einzelnen Stellen Pd-Schwamm erkennbar war. Die Versuchstempp. lagen zumeist zwischen 700 u. 800°; der Gehalt des Gasgemisches an NH_3 lag zwischen 7 u. 11%. Wie beim Pt gibt es für den Gehalt an NH_3 u. für die Temp. ein Optimumintervall. Die größten Ausbeuten (an NO) nehmen ab, wenn man von den polierten Oberflächen mit großem Krümmungsradius zu den Körnern von geringerer Ausdehnung übergeht. Dagegen ändert sich die Optimumtemp. nicht wesentlich mit der Oberflächenbeschaffenheit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177.** 186—88.) Böttger.

Ernst Müller und **Heinrich Barck**, *Über die Zersetzung von Stickoxyd beim Erhitzen mit Metallen.* Um bei der Zers. des NO konstante Werte zu erhalten, reduzieren Vff. eine *Cu*-Spirale im Verbrennungsrohr bei dunkler Rotglut durch CH_3OH-Dampf oder H_2. Die Reinheit des Cu ist von Einfluß auf die Zers. Chem. reines Cu spaltet NO bei 400° nur zu 39—45%, während etwas Zn-haltiges Cu bei derselben Temp. 87% zerlegt. Über 500° ist die Zers. bei beiden Sorten vollständig. *Fe* zers. NO schneller u. bei tieferer Temp. als Cu. *Ag* wirkt bis 700° nicht auf NO, *Messing* zers. bei dieser Temp. 29%. Bei 600° wirkt *Zn* langsam aber vollständig zersetzend, *Pb* bis 86,6%, *Al* nur 8%. Unterhalb 400° ist *Sn* ohne Einw. auf NO, bei 450° tritt Nitridbildung ein, beim Erhitzen auf 600° nicht mehr, u. die Zers. ist quantitativ. *Bi* zers. bei 400° 73,6% NO unter B. von Bi_2O_3. Die Einw. von *Mg* u. *Ca* beginnt bei 500°, bei 600° Oxyd- u. dann Nitridbildung. *Mn* wirkt schon bei 300°, bei 400° werden 68%, bei 500° 100% zers. Nitrid bildete sich schon bei 400°. *Cr* ist bis 700° ohne Wrkg. *Ferrochrom* mit 60% Cr-Gehalt spaltet

bei 650° 18,6% NO. Bei Atmosphärendruck absorbiert PbO_2 bei Zimmertemp. NO vollkommen. $PbO_2 + 2NO = Pb(NO_2)_2$. Über 200° wird aus PbO_2 O abgespalten u. NO_2 gebildet, so daß mit Hg festes $Hg(NO_3)_2$ entstand. *PbO* zerlegt bei 650° nur 1,7%, Pb_2O_3 bei 200° fast 100%. Bei VO_3 ist die Zers. bei 500° vollständig. Es wird VO_4 gebildet. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **129**. 309—20. Heidelberg, Univ.) JOSEPHY.

P. Mondain-Monval, *Über die allotrope Umwandlung des Ammoniumnitrats bei 32°*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 1313; C. **1923**. III. 590.) Die Löslichkeit des NH_4NO_3 wurde in dem Temperaturintervall 26,7—39,2° gemessen. Die beiden Kurven schneiden sich in dem der Temp. 31,8° entsprechenden Punkt unter einem Winkel, dessen trigonometr. Tangente 1,17 ist. Ferner wurde die Lösungswärme der beiden Varietäten des Salzes bestimmt u. durch Extrapolation bei 31,8° für das Salz unterhalb der Umwandlungstemp. zu — 2,93 cal., für das Salz oberhalb dieser Temp. zu — 2,53 ermittelt. Der Quotient beider Größen (1,158) ist der zuvor angegebenen trigonometr. Tangente nahezu gleich. Dadurch ist ein neuer experimenteller Beweis für die Folgerung erbracht, welche LE CHATELIER aus seinem Löslichkeitsgesetz (l. c.) gezogen hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 175 bis 178.) BÖTTGER.

Pelayo Poch, *Untersuchungen über die Kohle*. Der Vf. ist bestrebt, den von TAMMANN angenommenen Umwandlungspunkt von Diamant u. einer von Graphit u. amorpher Kohle verschiedener Modifikation zu finden; es geht von amorpher Kohle aus u. stellt sich verschiedene Arten in reinster Form dar. Um *aus CO amorphen Kohlenstoff* herzustellen, wird CaO u. Fe als Katalysator versucht, doch ohne Erfolg; besser eignet sich Fe_3O_4 bei 500°. Es entsteht pyrophor. Kohle, die mit HCl gereinigt u. im N_2-Strom bei 400° getrocknet wird. Bessere Ausbeute erhält Vf. aus *reinem Cyan* durch Zers. im elektr. Funken; der Kohlenstoff wird im N_2-Strom bei 400° gereinigt. Diese beiden Kohlenstoffarten u. *Scheringsche Absorptionskohle* werden nach DEBYE röntgenograph. untersucht (Antikathode: Cu; hauptsächlicher Strahl: die α-Linie der K-Serie): Die SCHERINGsche Kohle u. die Kohle aus Cyan sind krystallin., die letztere aber zeigt weniger deutliche Maxima, hat also eine feinere Struktur.

Die *Verbrennungswärmen* werden in einer Kroeckerbombe bestimmt (Eichung mit Benzoesäure-Merck; 6324 cal pro g; Zündung mit Eisendraht; Verbrennung der Kohle in Pastillen). Es wird gefunden pro g Kohle:

aus CO	aus Cyan	SCHERINGsche Kohle („Carboraffin")
7973 cal	8060 cal	8103 cal
7992 „	8021 „	8048 „

(Anales soc. espanola Fis. Quim. **21**. 291—304. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst.) W. A. ROTH.

P. P. von Weimarn, *Ein allgemeines Verfahren zur Herstellung der Metalle im metalloiden Zustand*. Beim Zerreiben des metall. Se geht es in die metalloide Modifikation über (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 2208; C. **1916**. II. 445); im Anschluß daran stellt Vf. die Frage auf, ob die fortschreitende Dispersion die metalloiden Eigenschaften auch anderer Elemente begünstigt. Die Farben der Au-, Cu-, Ni-, Ag-Sole ändern sich mit dem Dispersionsgrad, wenn derselbe schon sehr groß ist, wie die Farben durchsichtiger nicht metall. Körper (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 2200; C. **1916**. II. 445). Der Brechungskoeffizient des elementaren Cu in seinen Salzen ist 2,63 (A-Linie), der des metall. Cu ist 0,58, für die höchst dünnen (5,99 $\gamma\gamma$) Schichten der Metalle fand aber GALLI (Diss. Göttingen 1913) mit den aus dem Brechungsvermögen der Salze berechneten übereinstimmenden Brechungsindices. Auch die von AMBRONN gefundenen pleochroit. Ag-Krystalle sind anscheinend metalloid. — Die starke Neigung von O, H, N usw., höchst beständige

Doublets zu bilden, verhindert ihre Vereinigung zu größeren Komplexen, die würden metall. sein; da die Temperaturerhöhung die Doubletbindungen abschwächt, so sollen die genannten Gase bei sehr hohen Tempp. u. Drucken metall. erscheinen (vgl. das Verh. von PH_4Cl: TAMMANN, Krystallisieren u. Schmelzen, S. 293). Umgekehrt sollen Metalle bei sehr tiefen Tempp. ihre Eigenschaften einbüßen; wenn sie dennoch dabei vorzüglich leiten, so liegt der Grund dafür in der Verzögerung, welche der Übergang in den stabilen metalloiden Zustand bei tiefen Tempp. erleidet. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48**. 1295—314. 1916. Petrograd, Berg-Inst.) BIKERMAN.

W. C. de Baat, *Das System BaS_2O_6-$Na_2S_2O_6$-H_2O.* Aus dem Verlauf der Isothermen bei 30°, 20,1° u. 12° wird geschlossen, daß obige Salze weder isomorphe Gemische noch Doppelsalze miteinander bilden. Die feste Phase bestand nur aus den Hydraten $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$ u. $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$. Mischt man gesätt. Lsgg. der beiden Hydrate, so wird die Lsg. untersätt. Fügt man wasserfreies $Na_2S_2O_6$ zu einer gesätt. Lsg. von $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$, so kann man erreichen, daß beide Hydrate sich völlig aus der Lsg. ausscheiden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. **42**. 643—46. Leyden.) JOSEPHY.

W. Reinders und **A. W. Vervloet**, *Die Gleichgewichte von Wolfram und Wolframoxyden mit Wasserstoff und Wasserdampf.* Vff. untersuchen die Gleichgewichte *W-WO_2* u. *WO_2 blaues Oxyd* bei konstant gehaltener Gasphase u. wechselnder Zus. der Oxyde u. vergleichen ihre Werte für $H_2(H_2 + H_2O) \cdot 100$ mit denen von CHAUDRON (C. r. d. l'Acad. des sciences **170**. 1056; C. **1920**. III. 229) u. WÖHLER u. BALZ (Ztschr. f. Elektrochem. **27**. 406; C. **1921**. III. 1396). Die Ansicht der genannten Autoren, daß in einer bestimmten H_2—H_2O-Zone das blaue Oxyd als eigene Phase stabil ist, u. in einer andern Zone WO_3 beständig ist, wird von Vff. nicht bestätigt. Die Zus. des blauen Oxyds wird zwischen $WO_{2,7}$ u. $WO_{2,1}$ gefunden. Die Farbe der Oxyde variierte von tiefblau bis dunkelviolett. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**. 625—31. Delft, Hilversum.) JOSEPHY.

F. Kehrmann und **R. Mellet**, *Phosphorwolframate mit 3 WO_3.* Von den von den Vff. kürzlich (Helv. chim. Acta **5**. 942; C. **1923**. III. 360) beschriebenen drei neuen Reihen von Phosphorwolframaten wird die Reihe $3MeO \cdot P_2O_5 \cdot 6WO_3$ + aq. näher untersucht. Die freie Säure konnte nicht erhalten werden, da selbst schwächste Säuren die Salze unter B. wolframreicherer Komplexe zers. Bei der analyt. Best. wurde H_3PO_4 über die Alkalischmelze bestimmt; zur WO_3-Best. wurde mit Chinolin der Komplex $P_2O_5 + WO_3$ gefällt, P_2O_5 bestimmt u. WO_3 aus der Differenz errechnet. — Na-Salz, $3Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 6WO_3 \cdot 3H_2O + 13H_2O$. 3 Mol. Wolframat u. 1 Mol. Phosphat werden in der Wärme gel. u. mit Essigsäure fast neutralisiert. Die Krystallisation erfordert 3—4 Wochen. Prismen in Warzen oder Rosetten. Die Lsg. ist schwach alkal. u. schmeckt sehr süß. Durchscheinender, gelatinöser Nd. mit $AgNO_3$, flockiger, weißer, voluminöser Nd. mit $BaCl_2$. — *K-Salz*, $3K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 6WO_3 \cdot 3H_2O + 11H_2O$. Nur durch Zugabe einer konz. KCl-Lsg. zur konz. Lsg. des Na-Salzes erhältlich. Farblose, prismat. Nadeln, weniger l. als das Na-Salz; im übrigen die gleichen Eigenschaften wie beim Na-Salz angegeben. — NH_4-Salz, $3(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 6WO_3 \cdot 3H_2O + 6H_2O$, dem K-Salz analog dargestellt. Farblose, glänzende Prismen, l. wie das K-Salz, verliert oberhalb 40° NH_3. Im übrigen Verh. dem K-Salz analog. — Diese Reihe von Phosphorwolframaten ist den von PUFAHL, ROSENHEIM u. TRAUBE (ABEGG-AUERBACH, Handbuch der anorg. Chem. IV. I. 2. Hälfte, 1035) beschriebenen Arsenmolybdaten analog, unterscheidet sich nur durch die Instabilität der freien Säure. (Helv. chim. Acta **6**. 443—49. Lausanne, Univ.) SIELISCH.

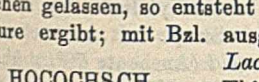
Léon Guillet und **Marcel Ballay**, *Einfluß des Kalthämmerns auf die elektrische Leitfähigkeit der Metalle und Legierungen.* (Rev. de Métallurgie **20**. 398—408. — C. **1923**. III. 823.) WILKE.

D. Organische Chemie.

J. P. Treub, *Über die Verseifung von Fetten. Der Einfluß der Adsorption des Emulgierungsmittels an der Grenze der Fett- und Wasserphase auf die Verseifungsgeschwindigkeit in siedenden Emulsionen.* (Vgl. Journ. de Chim. physique **16**. 107; C. **1918**. II. 568.) Die Einw. der Naphthalinstearosulfosäure auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Fetten mit verd. Mineralsäuren wird untersucht. Eine Gleichung wird hergeleitet, nach welcher der Emulsionsbildner die [H'] in der Zwischenschicht vergrößert, andrerseits bewirkt er auch eine Zunahme der Berührungsfläche von Fett u. wss. Lsg. Diese beiden Tatsachen sind die Ursache der Änderung der Verseifungsgeschwindigkeit, welche in saurer Lsg. beschleunigt wird, doch ist die Geschwindigkeitszunahme keineswegs proportional der Menge der zugefügten Mineralsäure. In alkal. Lsg. tritt zwar auch eine Vergrößerung der Berührungsfläche auf, aber da durch die adsorbierte Seife die OH'-Ionen aus ihr verdrängt werden, nimmt die Geschwindigkeit der Verseifung besonders gegen Ende der Rk. beträchtlich ab. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**. 556—67. Gouda, Stearinkerzenfabrik.) JOSEPHY.

Karl Jönsson, *Untersuchungen über Thionyldiessigsäure.* Vf. stellt fest, daß die von GAZDAR u. SMILES (Journ. Chem. Soc. London **93**. 1833; C. **1909**. I. 350) u. HILDITCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3583; C. **1912**. I. 210) erhaltene Thionylsäureverb. unrein u. nicht einheitlich war. Reine *Thionyldiessigsäure* erhält er durch Oxydation von Thiodiglykolsäure, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, in Acetonlsg. mit 30%ig. H_2O_2 im Überschuß unter sorgfältiger Vermeidung von Erwärmung, der Krystallbrei wird mit Ä. ausgewaschen. Die von oben genannten Forschern erhaltene Säure war ein Gemisch. *Thionyldiessigsäure*, F. 119° ll. in H_2O, wl. in Aceton, A., Eg., Ä. u. anderen organ. Lösungsm., kann aus W. umkrystallisiert werden, zerfällt mit Säuren in Glyoxyl- u. Thioglykolsäure, $Kp._{18}$. $6{,}68 \cdot 10^{-3}$, bei 25° $6{,}46 \cdot 10^{-3}$; (Thiodiglykolsäure hat $Kp._{25}$ $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ u. Sulfondiessigsäure $Kp._{25}$ $1{,}3 \cdot 10^{-2}$).

Die Salze sind neutral, beständig beim Erwärmen in Lsg. u. Erhitzung in festem Zustande; Ba-Salz ll. in H_2O, krystallisiert mit $1^1/_2$ H_2O, während GAZDAR u. SMILES ein wl. Ba-Salz mit 2 H_2O erhielten. Die Säure spaltet beim Erhitzen über den F. unter starker Temperaturerhöhung H_2O ab, bei längerem Erhitzen entsteht eine Krystallmasse, die aus W. umkrystallisiert Krystalle einer dreibas. Mercaptansäure mit F. 158° ergibt, während in der Mutterlauge nur Glyoxylsäure nachweisbar ist. Kurz erhitzt, u. die klare Schmelze einige Zeit im Vakuumexsiccator stehen gelassen, so entsteht eine feste M., die in W. gel. Glyoxyl- u. Thioglykolsäure ergibt; mit Bzl. ausgekocht scheiden sich aus der Lsg. feine Nadeln der *Lactonsäure* (nebenst. Formel) mit F. 144—145° aus. 1 Mol. Thionyldiesssigsäure mit einem Mol. Brom ergibt nicht Sulfodiessigsäure, sondern ein Gemisch von *Tetrabromdimethylsulfin*, $Br_2HC \cdot SO \cdot CHBr_2$, F. 52—53° u. *Tetrabromdimethylsulfon*, $Br_2HC \cdot SO_2 \cdot CHBr_2$, F. 161° u. im Filtrat die dreibas. Säure.



Äthylester der Thionyldiessigsäure, Darst. durch Oxydation des Thioglykolsäureäthylesters in Eg.-Lsg. mit 30%ig. H_2O_2 im Überschuß, wird von k. konz. HCl gel., aber nicht in Mischung mit PAe. Der Ester zerfällt beim Verseifen mit HCl in Glyoxyl-, Thioglykol- u. die dreibas. Säure; daher kann der Ester nicht mit alkoh. HCl u. Thionyldiessigsäure dargestellt werden, es entsteht vielmehr wie es scheint, ein α-chlorsubstituierter Ester, $C_2H_5OCO \cdot H_2C \cdot S \cdot CHCl \cdot OCOC_2H_5$, unl. in kalter H_2SO_4, l. in PAe. (im Gegensatz zu HILDITCH l. c.). — *α-Acetoxythiodiglykolsäureäthylester*, $C_2H_5OCO \cdot H_2C \cdot S \cdot CH(OCOCH_3) \cdot OCOC_2H_5$, beim Kochen des Äthylesters mit Essigsäureanhydrid, unl. in kalter HCl, l. in PAe. Vf. sieht in dem Löslich-

keitsverhalten einen Beweis, daß er den wirklichen Thionyldiessigsäureester erhalten hat. Unter Hinzuziehung der von PUMMERER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2284; C. **1909**. II. 431) mitgeteilten α-Wanderung von Säureestern u. auf Grund der Lactonsäurebildung, bei den Additionsprodd. aus Glyoxylsäure u. Thioglykolsäure (wodurch bewiesen wird, daß die OH-Gruppe in γ-Stellung zum Carboxyl steht) beweist Vf., daß eine α-Wanderung der OH-Gruppe von S- zu C- stattfinden muß, da die gleichen Lactonsäuren aus Thionyldiessigsäure entstehen. Nach seiner Ansicht ist das Spaltungsschema der Thionyldiessigsäure wie folgt: Beim Erhitzen (Schmelzen) findet eine tautomere Umlagerung der Thionylsäure in Sulfoniumverb. statt u. Wanderung der OH-Gruppe unter Bildung von α-Oxythiodiglykolsäure, die entweder unter H_2O-Abspaltung in die Lactonsäure übergeht oder in wss. Lsg. in ihre Komponenten zerfällt:

$$\begin{matrix} HOCOCH_2 \\ \quad >SO \\ HOCOCH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HOCOCH_2 \\ \quad >SOH \\ HOCOCH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HOCOCH_2 \\ \quad >S \\ HOCOCH\cdot OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HOCOCHSCH_2 \\ \quad\quad | \quad | \\ \quad\quad O—CO \end{matrix}$$

Gestützt wird dieses Umwandlungsschema durch den Zerfall der Äthylsulfoxybernsteinsäure (vgl. FITGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 2952; C. **1922**. I. 495). Bei der Oxydation der Thiodiglykolsäure mit anderen Oxydationsmitteln kommt Vf. unter CO_2-Entw. zu neuen Prodd. Bei Addition von Chloral an Thioglykolsäure u. an Thiomilchsäure entstehen Cl-haltige Lactone. (Svensk Kem. Tidskr. **34**. 192 bis 196. 1922. Lund.) RASZFELD.

Philip K. Porter, *Die Einwirkung von Grignardreagens auf Ketonsäuren.* Vf. stellt *Isocaprolacton* durch Einw. von 2 Mol. CH_3MgJ auf Lävulinsäure dar. Kp. 205—210°. Ausbeute 31,5%. — *γ-Methyl-γ-oxyhexansäurelacton.* Kp.$_5$ 76—78°. Ausbeute 35,1%. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 1086—87. Urbana [Ill.]). SONN.

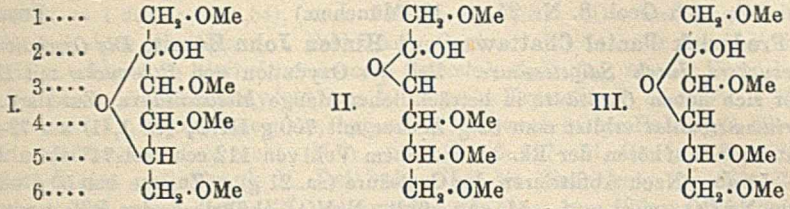
A. Blanchetière, *Die Oxydation der Glucose durch gelbes Quecksilberoxyd und die Darstellung der Gluconsäure.* Durch Kochen von 10%ig. Glucoselsg. mit überschüssigem HgO entsteht zwar Gluconsäure, aber entgegen HEFFTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 1049; C. **89**. I. 783) nicht deren Mercurosalz. Die Ausbeute an Gluconsäure nähert sich der theoret., wenn man 90 g Glucose in 900 ccm W. mit 250 g HgO u. 40—50 g $CaCO_3$ bis zum Verschwinden des Reduktionsvermögens kocht. Das im Vakuum getrocknete Ca-Salz enthält 4,59 bezw. 4,36% W., läßt sich aber unter diesen Bedingungen schlecht entwässern. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **33**. 345—48.) RICHTER.

James Colquhoun Irvine und **Jocelyn Patterson**, *1,3,4,6-Tetramethylfructose.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **121**. 2146; C. **1923**. III. 741.) Aus *Tetracetylfructose* erhaltenes *Tetraacetyl-β-methylfructosid* wird in methylalkoh. Lsg. durch Sättigen mit NH_3 bei 0°, Extrahieren des entstehenden Sirups mit k. Aceton u. Lösen des Rückstandes in absol. A. in *β-Methylfructosid* (Ausbeute 70%) übergeführt u. dieses zu *Tetramethyl-β-methylfructosid* (Kp.$_{0,35}$ 105—107°, Ausbeute 88%) methyliert, das bei der Hydrolyse in quantitativer Ausbeute *1,3,4,6-Tetramethylfructose* (α-Verb.) liefert. Quadrat. Platten; F. 98—99°; aus der Mutterlauge Abscheidung einer löslicheren (β?)-Form, lange, spitze Prismen, F. 92°. Mutarotation der α-Form:

	C	$[\alpha]_D^{20}$ Anfangswert	$[\alpha]_D^{20}$ Endwert	Zeit
Wasser	1,802	—124,3°	—123,2°	2 Stdn.
A.	2,102	— 94,0°	— 87,7°	3 Tage
Bzl.	1,507	—116,6°	— 84,7°	7 „

Der Einfluß von NaOH auf $[\alpha]_D^{20}$ wurde verfolgt. Mit CH_3OH reagiert die α-Verb. viel langsamer als die aus Inulin darstellbare *γ-Verb.* (mit ersterer ist vollständige Kondensation nach 70 Tagen, mit letzterer nach 24 Stdn. eingetreten). Oxydation der α-Verb. mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. liefert *Kaliumdimethoxyhydroxy-*

butyrat, $C_4H_5O_3(OMe)_2K$; mit HNO_3 *Diäthyldimethoxyhydroxyglutarat*, $C_{11}H_{20}O_7$, F. 86—87°, n_D = 1,4643. Neutrales $KMnO_4$ u. Br sind ohne Einw. Nach dem



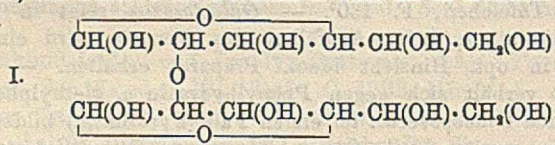
chem. u. opt. Verh. ist der α-Verb. die Formel I., der γ-Verb. die Formel II. oder III. zuzusprechen. (Journ. Chem. Soc. London **121**. 2696—2703. 1922. Univ. of St. Andrews.) BUGGE.

Olof Svanberg, *Ein Versuch zur Darstellung isomerer Zuckerosazone. Über Dimorphieerscheinungen zweier Galactosehydrazone.* Folgende Verss., aus verschiedenem Ausgangsmaterial isomere *Glucosazone* herzustellen, führten stets zu einem ident. Prod.: 1. Aus *Glucose*, *Fructose*, *Glucose-α-phenylhydrazon*, *Glucose-β-phenylhydrazon* mit Phenylhydrazin in w. wss. Lsg. 2. Aus Fructose mit Phenylhydrazin in k., alkoh. Lsg., wobei sich nicht, wie bei Glucose, Hydrazon, sondern ausschließlich Osazon bildet. 3. Aus Glucose mit Phenylhydrazin in Pyridinlsg. (Wasserbad). 4. Aus Fructose mit Phenylhydrazinlsg. (Wasserbad). 5. *Glucosemethylphenylhydrazon* gibt bei der Behandlung mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. kein Monomethylosazon, sondern gewöhnliches Glucosazon. Zur Charakterisierung der Osazone wurde außer der Krystallform u. dem F. noch die opt. Drehung (in Pyridin) benutzt. — *Glucose-α-phenylhydrazon*: Ein helles u. in W. quantitativ l. (osazonfreies) Prod. wird durch Vermeidung eines Überschusses von Phenylhydrazin u. gleichzeitiges Vermindern der Essigsäuremenge (100 g Glucose, 30 ccm Eg., 35 ccm dest. W., 55 ccm Phenylhydrazin in 800 ccm absol. A., 19—20°) erzielt. F. 145—148°. — *Glucose-β-phenylhydrazon*: F. 110—112°. Die Aciditätsbedingungen der Mutarotation scheinen denen des α-Hydrazons fast zu gleichen; die Rk. wird durch etwas saures Phosphat sehr stark beschleunigt, durch etwas alkal. Phosphat bedeutend verzögert. — *Glucosemethylphenylhydrazon*: langgestreckte Täfelchen, F. 130°. — *Galactosazon* zeigt in Pyridinlsg. ganz schwache Mutarotation; beim Ausfällen des Osazons wird ein mit dem Ausgangsmaterial in opt. Hinsicht ident. Präparat erhalten. — *Galactosemethylphenylhydrazon* verhält sich gegen Phenylhydrazin u. Methylphenylhydrazin wie die entsprechende Glucoseverb.: im ersten Fall (Pyridinlsg.) bildet sich Galactosephenylosazon, im zweiten bleibt Osazonbildung aus. Wird *Galactosephenylhydrazon* in schwach essigsaurer wss. Lsg. mit überschüssigem Methylphenylhydrazin erwärmt, so bildet sich reichlich swl. Methylphenylhydrazon. Beim Galactosephenylhydrazon u. Methylphenylhydrazon wurden Dimorphieerscheinungen aufgefunden, denen — wenigstens beim ersteren — keine konstitutionellen Verschiedenheiten zugrunde zu liegen scheinen. Aus wss. Lsg. dargestellt wird Galactosephenylhydrazon nicht sogleich in Form feiner Nadeln, sondern als quadrat. Blättchen erhalten; die Nadeln entstehen erst beim Umkrystallisieren aus A. oder durch Unterkühlen in der Hitze bereiteter wss. Lsgg. u. sind bei keiner Temp. zwischen 0 u. 100° in Berührung mit W. stabil. F. der Nadeln u. Tafeln 161—162° (korr.). Opt. Drehung beider Formen in Pyridin sowohl bzgl. Anfangswert wie Multirotation übereinstimmend. Galactosemethylphenylhydrazon wurde aus neutraler wss. Lsg. unter Zusatz von etwas A. in Form von viereckigen Tafeln dargestellt; aus A. kleine zu runden Kolonien vereinigte Nadeln, die in Berührung mit A. stabil zu sein scheinen. Eine gesätt. Lsg. in absol. A. gibt bei langsamer Abkühlung die Tafeln, Abschrecken

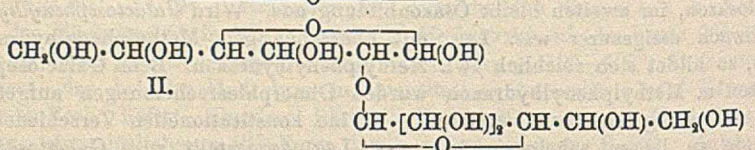
aus wss. Lsg. Gemische beider Krystallformen. Die aus A. herstellbaren reinen Tafeln zeigen F. 183° (korr.) u. in Pyridin sehr schwache Linksdrehung. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **8.** Nr. 25. 1—19. München.) Bugge.

Frederick Daniel Chattaway und **Hinton John Harris**, *Die Oxydation des Rohrzuckers durch Salpetersäure.* Bei der Oxydation von *Rohrzucker* mit HNO_3 bildet sich neben *Oxalsäure* in beträchtlicher Menge *Mesoxalsäure.* Zur Darst. von *Natriummesoxalat* erhitzt man 50 g Zucker mit 700 g HNO_3 (D. 1,41) auf 72—75°, kocht nach Aufhören der Rk. bis zu einem Vol. von 112 ccm bei 74° ein u. kühlt bis —5° ab. Nach Abfiltrieren der Oxalsäure (ca. 21 g) u. Zugabe von 50 g wasserfreiem Na_2CO_3 wird auf —5° abgekühlt, $NaNO_3$ abfiltriert, das Filtrat mit 12 g wasserfreiem Na_2CO_3 u. dann mit einer gesätt. Lsg. von Na_2CO_3 bis zur alkal. Rk. versetzt; Ausbeute 5—6 g Natriummesoxalat, $C(OH)_2(CO_2Na)_2$, ein weiteres g aus der Mutterlauge gewinnbar als *Hydrazon*, F. (Zers.) 173°, ll. in sd. A., Aceton, Chlf., wl. in sd. W. Auch *Dextrose*, *Lävulose*, *Lactose*, *Maltose* u. *Stärke* geben bei heftiger Oxydation mit HNO_3 Mesoxalsäure. — *Mesoxalsäure-p-chlorphenylhydrazon*, $(CO_2H)_2C:N\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$, gelbe, längliche Prismen, schmilzt bei 186,5° in 1 Minute, bei 192—193° unter Zers. — *Mesoxalsäure-o-chlorphenylhydrazon*, $C_9H_7O_4N_2Cl$, hellgelbe längliche Prismen, schmilzt bei 175° in 1 Min., von 175° höher erhitzt: F. (Zers.) 192—193°. — *Mesoxalsäure-2,4-dichlorphenylhydrazon*, $(CO_2H)_2C:N\cdot NH\cdot C_6H_3Cl_2$, hellgelbe Prismen, bei 182,5° schmilzt es unter Zers. in 1 Min., von 182,5° höher erhitzt: F. (Zers.) 188°. — *Mesoxalsäure-p-bromphenylhydrazon*, $(CO_2H)_2C:N\cdot NH\cdot C_6H_4Br$, hellgelbe Prismen, die sich ohne F. zers. — *Mesoxalsäure-2,4-dibromphenylhydrazon*, $(CO_2H)_2C:N\cdot NH\cdot C_6H_3Br_2$, hellgelbe Prismen, F. (Zers.) ca. 205°. — *Mesoxalsäure-p-tolylhydrazon*, $(CO_2H)_2C:N\cdot NH\cdot C_6H_4Me$, blaßgelbe, kurze Prismen, F. 170,5° unter Zers. in 1 Min., höher erhitzt: F. 178° (Zers.). — *Mesoxalsäure-o-tolylhydrazon*, $C_{10}H_{10}O_4N_2$, F. 163,5° unter Zers. in 1 Min., höher erhitzt F. 171—172° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London **121.** 2703—9. 1922. Oxford, Queens Coll.) Bugge.

Amé Pictet und **Jaques Pictet**, *Über die α-1-Glucosyl-2-glucose.* Vff. erhielten aus dem früher dargestellten Diglucosan (Helv. chim. Acta **4.** 788; C. **1922.** I. 404), das als Anhydrid eines Disaccharids aufzufassen ist, durch partielle Hydrolyse dieses Disaccharid, für welches die Formeln I. oder II. in Betracht kamen.



I.

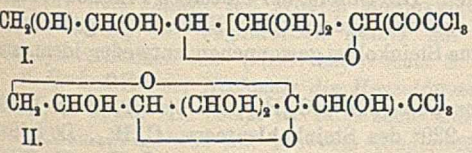


II.

I. hätte in methylalkoh. HCl ein Dimethyl-, II. ein Monomethylglucosid geben müssen, welch letzteres erhalten wurde, wodurch das neue Disaccharid als α-1-Glucosyl-2-glucose (II.) charakterisiert ist u. die angegebene Formel des Diglucosans bestätigt wird. — *α-1-Glucosyl-2-glucose*, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (II.), durch Auflösung von Glucosan in möglichst wenig konz. HCl, Abdampfen der Säure im Vakuum, Aufnehmen des Rückstandes in verd. A., Zusatz von überschüssigem Ag_2CO_3, Filtrieren u. Verdampfen des Lösungsm. Der Rückstand besteht aus Glucose u. dem Disaccharid. Letzteres wird aus A. durch Zusatz von W. allein niedergeschlagen. Nach Lufttrocknung sehr hygroskop., amorphes Pulver, das 1 Mol. W. enthält. Wasserfrei

vom F. 116—117°; konnte nicht krystallisiert erhalten werden, ll. in W. u. Pyridin, swl. in k. u. h. CH_3OH, fast unl. in A. u. unl. in Ä. Zeigt Mutarotation: α = +1,958° (l = 1 dm, c = 2,54), nach 24 Stdn. + 1,788°. Die Red.-Kraft beträgt 38,47% derjenigen der Glucose. Bildet kein Osazon. Wird weder durch Emulsin angegriffen, noch durch Bierhefe vergoren. *Octacetat*, $C_{28}H_{38}O_{19}$, aus 5 g Disaccharid, 15 g Pyridin u. 15 g Acetanhydrid, aus Ä. kubische Krystalle, F. 85—86°. — *Monomethylglucosid*, $C_{13}H_{24}O_{11}$, amorphes, hygroskop., schwach gelbes Pulver, F. 68—69°. Reduziert Fehlingsche Lsg. nicht. (Helv. chim. Acta **6**. 617—21. Genf, Univ.) Bock.

Amé Pictet und **Frank H. Reichel**, *Über die Einwirkung von Chloral auf Glucosane.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten die Einw. von Chloral auf Glucosan u. Lävoglucosan in Ggw. von konz. H_2SO_4, wobei aus Glucosan *Parachloralose* u. aus Lävoglucosan *Chloralose* entstand. In beiden Fällen werden daneben Verbb. erhalten, die Vff. als „*Isodichloralglucosen*" bezeichnen. Die neue Darst.-Methode der Chloralose u. Parachloralose macht die diesen Verbb. von Hanriot u. Richet (C. r. d. l'Acad. des sciences **117**. 734; C. **94**. I. 72) u. später von Petit u. Polonowski (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **11**. 125; C. **94**. I. 651) gegebenen Formeln unwahrscheinlich. Diese Autoren stellten diese Verbb. aus Glucose her u. nahmen primäre B. eines Additionsprod. von Chloral an Glucose an, aus dem Abspaltung von einem Mol. W. erfolgt. Diese Auffassung ist nach der neuen Bildungsweise der Verbb. nicht mehr haltbar, vielmehr erfolgt zunächst durch die wasserabspaltende Wrkg. der konz. Säuren B. von Glucosan, bezw. Lävoglucosan, u. die Addition des Chlorals erfolgt erst sekundär. Außer den bereits von Hanriot hervorgehobenen Gesichtspunkten muß bei Aufstellung der Konst.-Formeln berücksichtigt werden, daß nach der Entstehungsweise Chloralose ein β-Deriv. u. Parachloralose ein α-Deriv. der Glucose sein muß. Doch sind die Verbb. nicht als Stereoisomere aufzufassen, weil ihre chem. Eigenschaften zu verschieden sind u. der Übergang der einen Verb. in die andere niemals beobachtet wurde. Glucosan gibt leicht Additionsverbb. unter Aufhebung der äthylenoxydischen Bindung, was Vff. auch bei der Einw. von Chloral annehmen u. der Parachloralose daher die Formel I. zuschreiben. Lävoglucosan hat eine viel stabilere hexamethylenoxydische Bindung, die erhalten bleibt bei der Einw. von Chloral, u. Vff. neigen der Ansicht zu, daß letzteres am C-Atom 1 durch Aldolkondensation gebunden wird, u. geben der Chloralose die Formel II. — *Parachloralose*, $C_8H_{11}O_6Cl_3$, durch Verreiben von 5 g Glucosan mit 9 g Chloral u. 15 g konz. H_2SO_4 bis zum Verschwinden des Chloralgeruches, Zusatz von 150 ccm W. (wodurch ein Gemisch von 2-Isodichloralglucosen gefällt wird), Filtrieren, Neutralisieren der Lsg. mit $CaCO_3$ u. Einengen der Lsg., Krystalle, F. 227°. — *Chloralose*, $C_8H_{11}O_6Cl_3$, in analoger Weise aus Lävoglucosan, Nadeln, F. 187°, leichter l. in W. als Parachloralose, von geringerer Stabilität gegen Alkali als diese. — Die Isodichloralglucosen wurden durch fraktionierte Krystallisation aus A. getrennt, aus welchem die „*Isodichloralglucose A*", $C_{10}H_{10}O_6Cl_6$, zuerst krystallisiert, hexagonale Blättchen, F. 268°, swl. in k. A. (0,041 g in 100 g bei 25°), Eg. (0,053 g in 100 g), etwas mehr in Ä. (0,120 g in 100 g), u. unl. in W. — *Monoacetylderiv.*, $C_{12}H_{12}O_7Cl_6$, mit Acetanhydrid u. Na-Acetat 4 Stdn. in der Wärme, aus A. Krystalle, F. 198°. — „*Isodichloralglucose B*", $C_{10}H_{10}O_6Cl_6$, amorphes Pulver, F. 85°, ll. in organ. Lösungsmm. — Beide Isodichloralglucosen rezuzieren Fehlingsche Lsg. auch beim Kochen nicht. Im Gegensatz zu den Monochloralderivv. werden sie weder durch $KMnO_4$, noch durch sd. HNO_3 oxydiert. (Helv. chim. Acta **6**. 621—27. Genf, Univ.) Bock.



M. A. Rakusin, *Die vergleichende Adsorption des Rohrzuckers, Inulins und Dextrins.* Die zuerst genannten Körper werden nicht adsorbiert. Dextrin wird von $Al(OH)_3$ u. Tierkohle irreversibel adsorbiert, wobei das Drehungsvermögen der Lsg. sich ändert. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48**. 1319—24. 1916.) BIKERMAN.

Samec und **V. Isajević**, *Über die Zusammensetzung des Glykogens.* (Vgl. SAMEC und ANKA MEYER, (Kolloidchem. Beihefte **16**. 89; C. **1923**. I. 46.) Glykogen u. *Stärke* zeigten das übereinstimmende Mol.-Gew. 114000. Mittels Elektrolyse läßt sich eine Glykogenlsg. in zwei Bestandteile zerlegen, von denen der eine 80% ausmacht u. ein Sol darstellt, das in 1%ig. Lsg. eine elektr. Leitfähigkeit von $1,4 \cdot 10^{-5}$ zeigt. Die anderen 20% fallen flockig aus u. haben eine Leitfähigkeit von $4,1 \cdot 10^{-5}$. Bei Stärke ist der eine 80% ausmachende Teil als Gel gelöst. Im P-Gehalt besteht ein tiefgehender Unterschied zwischen Stärke u. Glykogen. Während die Amylose keine Elektrolyten enthielt, fand sich z. B. im Amylopektin der Kartoffel 0,175% P_2O_5. Das Sol des Glykogens hingegen ist ungewöhnlich reich an P. (0,721% P_2O_5 in der Trockensubstanz; das Gel des Glykogens enthält nur 0,135% P). Trotz des hohen P-Gehalts im Sol ist die elektr. Leitfähigkeit schwach. (C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 1419—21.) LEWIN.

Amé Pictet und **Madeleine Gaulis**, *Über das Lignin und seine Beziehungen zur Steinkohle.* Vff. haben ein völlig von Kohlehydraten u. Pentosanen freies Fichtenholzlignin, das 63,41% C, 5,98% H u. 7,4—8% Asche enthielt (Gehalt an CH_3O 14,19%), im Vakuum bei 25 mm u. 350—390° dest. u. erhielten 15% eines dunkelbraunen Teers mit grüner Fluorescenz, 21% einer wss., sauren Lsg. u. 52% an Koks u. Asche. Die äth. Lsg. des Teers wurde nach Behandlung mit wss. Alkali getrocknet u. der Ä. verdampft. Die Gewichtsmenge des zurückbleibenden Öls betrug 11% vom ursprünglichen Teer u. 2% vom Lignin. Nach Behandlung mit $KMnO_4$ wird das aus gesätt. u. ungesätt. KW-stoffen bestehende Öl durch SO_2 getrennt in einen in SO_2 unl. u. aus gesätt. KW-stoffen bestehenden Teil (60%) u. einen l. aus ungesätt. KW-stoffen (40%). Beide Anteile wurden über Na gekocht u. einer fraktionierten Dest. unterworfen. Die Unters. der einzelnen Fraktionen ergab, daß die in ihnen enthaltenen Verbb. zu den hydroaromat. KW-stoffen gehören, u. daß sie mit den auf gleiche Weise aus Steinkohle gewonnenen entweder ident. sind oder doch sehr nahe verwandt. —

Gesätt. KW-stoffe. *Fraktion 235—240°*, $C_{13}H_{26}$, D. 0,8091, Refr. 1,4468. Die Identität mit der Fraktion 227—229° des Steinkohlenteers, $C_{13}H_{26}$, D. 0,7953, Refr. 1,4379 u. der Fraktion 228—230° des kanad. Petroleums, $C_{13}H_{26}$, D. 0,8087 ist zweifelhaft. — *Fraktion 260—270°*, $C_{14}H_{26}$, D. 0,8138, Refr. 1,4532. Wurde bisher im Steinkohlenteer nicht beobachtet. — *Fraktion 270—280°*, $C_{16}H_{30}$, D. 0,8218, Refr. 1,4541; scheint ident. zu sein mit der Fraktion 275—285° des Steinkohlenteers, D. 0,8244, Refr. 1,4517, die nach früheren Angaben den KW-stoff $C_{16}H_{32}$ enthalten soll (vgl. PICTET, Ann. de chimie **10**. 266; C. **1919**. III. 220). — *Fraktion 315—320°*, $C_{24}H_{44}$, D. 0,8579, von gleicher Formel aber von anderer D. als die beiden von MABERY (Amer. Chem. Journ. **33**. 251: C. **1905**. I. 1348) gewonnenen KW-stoffe. — Fraktion $>$ 320°, *Melen*, $C_{30}H_{60}$, aus Aceton, perlmutterartig glänzende Nadeln, F. 62—63°, völlig ident. mit dem von PICTET (l. c.) aus der Montrambert- u. Saarsteinkohle u. galizischem Petroleum gewonnenen KW-stoff. — Ungesätt. KW-stoffe. *Fraktion 200—210°*, $C_{11}H_{18}$, D. 0,8964, Refr. 1,5119; ident. mit der Fraktion 214—216° des Steinkohlenteers. — *Fraktion 230—240°*, $C_{12}H_{16}$, D. 0,9172, Refr. 1,5226; nicht ident. mit dem KW-stoff $C_{12}H_{16}$ aus Steinkohlenteer, D. 0,9338, Refr. 1,5302, aber vom gleichen Kp. 236—238°. — *Fraktion 250—260°*, $C_{13}H_{16}$(?), D. 0,9372, Refr. 1,5422, gibt mit Br ein *Tetrabromderiv.*, $C_{13}H_{12}Br_4$, F. 193°. Nicht ident. mit der Fraktion 240—250°, *Hexahydrofluoren*, $C_{13}H_{16}$, D. 0,945; gibt mit Br *Bromfluoren*, F. 101° u. *Dibromfluoren*, F. 166°. Die aus diesen Ergebnissen er-

sichtliche Verwandtschaft zwischen dem Steinkohlen- u. Ligninteer stützt in gewissem Maße die Hypothese von FISCHER u. SCHRADER (Brennstoffchemie **3.** 65; C. **1922.** IV. 79) über den Ursprung der Steinkohle, doch ist zu berücksichtigen, daß die vergleichende Prüfung sich nur auf 2% des Lignins u. 3,5% der Steinkohle bezieht, d. h. nur auf die Teile, die bei trockener Dest. die KW-stoffe liefern, u. daher halten Vff. die angegebene Hypothese für zu weit gehend. — Die Phenole wurden bei 10 mm u. 90—205° u. bei gewöhnlichem Druck u. 190—270° dest. Die Fraktionen von 210—250° gaben die Rkk. des *Eugenols*, das durch Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN als *Benzoylderiv.*, $C_{17}H_{16}O_3$, gewonnen werden konnte, aus A. Nadeln, F. 69°, Kp_{16} 200—215°. Ident. mit dem aus Eugenol dargestellten Prod. Damit ist die B. von Eugenol bei der therm. Zers. des Lignins im Vakuum bewiesen.

Über die chem. Natur des Lignins. Die Auffindung des Eugenols in den Zers.-Prodd. des Lignins steht mit der Auffassung KLASONS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56.** 300; C. **1923.** I. 900) über diese Verb. in gewissem Sinne im Einklang, weiterhin glauben die Vff. auf Grund ihrer Verss. an das Vorhandensein hydroaromat. Kerne, aus denen durch Erhitzen hydroaromat. KW-stoffe entstehen. Daher lehnen die Vff. auch die Ansicht von WILLSTÄTTER u. KALB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55.** 2637; C. **1922.** III. 1288) ab, daß das Lignin rein aliphat. Natur sei. Die von diesen Autoren aus Lignin durch Einw. von HJ u. P erhaltenen hydroaromat. KW-stoffe sind im Lignin bereits vorgebildet, während sie aus Cellulose bei gleicher Behandlung durch Red. u. Ringschluß entstehen.

Über die Methoxyle der Steinkohle. Vff. haben Methoxylbeststt. einiger Kohlearten ausgeführt u. folgende Zahlen erhalten: Torf von Avenches 3,34%, Braunkohle (unbekannter Herkunft) 3,30%, Saarsteinkohle 0,79%, Steinkohle aus St. Etienne 0,24%, Anthrazit aus dem Becken von Charleroi 0%. Diese Werte genügen, um den Einwand DONATHs u. LISSNERs (Brennstoffchemie **3.** 231; C. **1922.** IV. 717) hinfällig werden zu lassen, daß die kein Methoxyl enthaltende Steinkohle nicht aus dem Lignin mit großem Methoxylgehalt herstammen könne, zumal die Fossilienbildung der Vegetabilien immer mit einem fortschreitenden Verlust an Methoxyl verbunden ist. (Helv. chim. Acta **6.** 627—40. Genf, Univ.) BOCK.

S. C. I. **Olivier**, *Nochmals die Benzolformel von Lely.* (Vgl. Chem. Weekblad **20.** 27; C. **1923.** III. 908.) Vf. setzt seine Einwände gegen die LELYsche Theorie fort. (Chem. Weekblad **20.** 143—44. Wageningen.) BECKER.

H. A. J. **Schoutissen**, *Sind die Dreiecksformeln von Lely haltbar?* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hält auf Grund des Tatsachenmaterials die LELYschen Formeln für unhaltbar. (Chem. Weekblad **20.** 145. Delft.) BECKER.

J. D. van **Roon**, *Lelys Benzoltheorie und die aliphatisch-aromatischen Übergänge.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. beweist an einer Anzahl von Beispielen die Unmöglichkeit der LELYschen Theorie. (Chem. Weeklad **20.** 144. Zütphen.) BECKER.

H. G. **Derx** und P. H. **Hermans**, *In Sache von Lelys Benzoltheorie.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. bringen Material gegen die Theorie vor. (Chem. Weekblad **20.** 145—47. Delft.) BECKER.

E. V. **Lynn** und **Helen L. Arkley**, *Die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Toluol.* (Vgl. LYNN u. HILTON, Journ. Americ. Chem. Soc. **44.** 646; C. **1922.** III. 907.) Nitrosylchlorid reagiert mit *Toluol* im Sonnenlicht leicht unter B. von *Benzaldoximchlorhydrat*:

$$C_6H_5\cdot CH_3 + NOCl \longrightarrow C_6H_5\cdot CH_2{-}NO + HCl \longrightarrow C_6H_5CH:NOH, HCl.$$

Die in 2 Stdn. gebildete Menge entspricht etwa dem angewandten NOCl u. etwa 3% des Toluols. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45.** 1045—47. Seattle [Wash.]) SONN.

Gosta **Åkerlöf**, *Die Neutralsalzwirkung auf die Umlagerung Acetchloranilid zu p-Chloracetanilid als Funktion der Wasserstoffionenaktivität.* Die in einer früheren

Abhandlung (Ztschr. f. physik. Ch. **98**. 260; C. **1921**. III. 1155) gewonnenen Gesichtspunkte wendet Vf. auf die von RIVETT (Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 113; C. **1913**. II. 2037) untersuchte Umlagerung von *Acetchloranilid* in *p-Chloracetanilid* an u. findet, daß diese bei Ggw. von Neutralsalzen der Valenzzahl der Salzionen nahezu direkt proportional ist. Dies ist in Übereinstimmung mit der Hydratationstheorie von FAJANS (Ber. ges. Physiol. **21**. 549. 709; C. **1919**. III. 908). Die von RIVETT für die Umlagerung gefundene Unabhängigkeit der Neutralsalzwrkg. von der Temp., die auch für die vom Vf. (l. c.) untersuchte Esterverseifung gilt, bestätigt ebenfalls diese Theorie. Die Geschwindigkeit der Umlagerung ist allein von der Aktivität der H'-Ionen abhängig, u. die Neutralsalze haben keine eigene katalyt. Wrkg. Die Beziehung kann durch die Formel $K/K_0 = (\alpha/\alpha_v)^{D/\sqrt[3]{c^2}}$ ausgedrückt werden, in der K die Reaktionsgeschwindigkeit, α die Aktivität der H'-Ionen, C die Salzkonz. u. D eine Konstante ist. Die für die Esterverseifung aufgestellte Formel kann sicherlich durch eine dieser ähnliche Formel ersetzt werden. (Medd. Kgl. Vetenskapsakad. Nobelinst. **6**. Nr. 2. 14 S. 1922.) BÖTTGER.

Frank C. Whitmore, Frances H. Hamilton und **Neal Thurman**, *Darstellung von p-Tolylquecksilberverbindungen.* Vff. stellten *p-Tolylquecksilberchlorid* dar durch Umsetzung des Na-Salzes von p-Tolylsulfinsäure mit Sublimat. Die besten Ausbeuten (80%) an *p-Ditolylquecksilber* erhielten sie, als sie eine alkoh. Lsg. des Chlorids längere Zeit mit NaJ am Rückfluß erhitzten:

$$2\,C_6H_4(CH_3)-HgCl + 4\,NaJ + (CH_3\cdot C_6H_5)_2Hg + 2\,NaCl + Na_2HgJ_4.$$

Experimentelles. *Na-Salz der p-Tolylsulfinsäure*, $C_7H_7SO_2Na$, $2\,H_2O$. Die Red. mit Zn-Staub wurde in wss. Lsg. vorgenommen u. die Säure in Form des Na-Salzes isoliert. — *p-Tolylquecksilberchlorid*, C_7H_7HgCl. Man setzt zu einer h. Lsg. von 100 g $HgCl_2$ in 300 ccm W. vorsichtig 80 g Na-Salz in 200 ccm h. W. Aus sd. Xylol, F. 230°. Ausbeute 60%. — *p-Ditolylquecksilber*, $(C_7H_7)_2Hg$, 40 g Chlorid u. 70 g NaJ in 300 ccm 95%ig. A. erhitzt man 15 Stdn. am Rückfluß. Aus h. Xylol, F. 235°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 1066—68. Evanston [Ill.].) SONN.

Frank C. Whitmore und **Neal Thurman**, *Die Reaktion zwischen organischen Quecksilberverbindungen und Halogeniden.* I. *p-Quecksilberditolyl und Sulfonylhalogenide.* Erhitzt man *p-Tolylsulfonyljodid* mit *p-Quecksilberditolyl* in einer Lsg. von CCl_4 50—90 Stdn. am Rückfluß, so erhält man in guter Ausbeute *p-Ditolylsulfon*, *Tolylquecksilberjodid* u. HgJ_2. *p-Tolylsulfonylchlorid* u. *Benzolsulfonylchlorid* in einer Lsg. von Toluol oder Xylol liefern beim Erhitzen mit Quecksilberditolyl Hg, HgCl, $HgCl_2$, Organoquecksilberchloride u. teerartige Prodd. neben viel unverändertem Ausgangsmaterial. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 1068—71. Evanston [Ill.].) SONN.

M. Giua und **A. Ruggeri**, *Eine neue Methode zur Darstellung einiger aromatischer Sulfide.* II. (I. vgl. Gazz. chim. ital. **53**. 290; C. **1923**. III. 914.) Vff. wiederholen die Verss. von WILLGERODT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**. 978 u. **10**. 1686; im Beilstein nicht angeführt) über die Einw. von *Thioharnstoff* auf *1,2,4-Chlordinitrobenzol*, in alkoh. Lsg. jedoch unter milderen Bedingungen, nämlich bei der Siedetemp. des A.

Läßt man die beiden Komponenten im Molverhältnis 1:1 reagieren, so erhält man *2,4-Dinitrophenylmercaptan*, *2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylsulfid* und *2,4,2',4'-Tetranitrodiphenyldisulfid.* Wendet man aber 2 Mol Chlordinitrobenzol auf 1 Mol Thioharnstoff an, so entsteht als Hauptprod. nur die letzte Verb. Die Rk. verläuft nach folgendem Schema:

$$(NO_2)_2C_6H_3\cdot Cl + HS-C(=NH)\cdot NH_2 = HCl + (NO_2)_2C_6H_3-S-C(NH)NH_2 \rightarrow$$
$$(NO_2)_2C_6H_3\cdot SH + NC\cdot NH_2;$$
$$NC\cdot NH_2 + HCl + C_2H_5OH = C_2H_5O-C(=NH)\cdot NH_2\cdot HCl.$$

Der *O-Äthylisoharnstoff* wurde als Platinat, Pikrat u. Pikrolonat nachgewiesen. Er zerfällt bei 100° gemäß der Gleichung $C_2H_5O—C(=NH)\cdot NH_2 = C_2H_5Cl + CO(NH_2)_2$, womit die von WILLGERODT aufgestellte Reaktionsgleichung bestätigt wird. — *2,4,2',4'-Tetranitrodiphenyldisulfid*, $C_{12}H_6O_8N_4S_2$, scheidet sich während der Rk. als hellgelbe M. von unscharfem F. (190—245°) ab, die in den gebräuchlichen Lösungsmm. fast unl. ist. Nach dem Auskochen mit Eg. zers. sie sich stürm. bei 280°. — *2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylsulfid*, $C_{12}H_6O_8N_4S$, aus Eg. hellgelbe Nädelchen vom F. 192—93°. Liefert bei der Oxydation mit rauchender HNO_3 das entsprechende Sulfon vom F. 260°. — *2,4-Dinitrophenylmercaptan*, $C_6H_4O_4N_2S$, aus Chlf. + PAe. hellgelbes Krystallpulver vom F. 131—32°. In alkoh. Lsg. oxydiert es sich an der Luft zum entsprechenden Disulfid. (Gazz. chim. ital. **53**. 341—45. Turin, Polytechnikum.) OHLE.

Thomas B. Downey und **Alexander Lowy**, *Derivate des 2,4-Dinitrobenzaldehyds*. III. (II. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 346; C. **1921**. I. 895.) Vff. kondensierten *2,4-Dinitrobenzaldehyd* mit *o-* u. *p-Chloranilin*, *2,4-Dichloranilin*, *p-Aminoazobenzol* u. *o-Toluidin*; in letzterem Falle konnten sie ein Zwischenprod. fassen. Sie kondensierten weiter den Aldehyd mit *Phenol*, *o-Kresol*, *Guajacol*, *o-Chlorphenol*, *Resorcin*, *Salicylsäure*, *Dimethylanilin*, *Diäthylanilin* u. *Benzyläthylanilin* zu Triphenylmethanverbb. u. oxydierten einige Leukoverbb. zu den Farbstoffen.

Experimentelles. *Additionsprod. von 2,4-Dinitrobenzaldehyd und o-Toluidin*, $C_{21}H_{20}O_5N_4$. Man gibt eine Lsg. von 10 g 2,4-Dinitrobenzaldehyd in 30 ccm A. allmählich zu einer warmen Lsg. von 11,4 g o-Toluidin in 60 ccm 95%ig. A. u. hält die Mischung $^1/_2$ Stde. auf 65—75°. Aus Aceton, F. 232°. L. in A., Chlf. u. Bzl., unl. in W. — *2,4-Dinitrobenzol-2,4-dichloranilin*. $C_{13}H_7O_4N_3Cl_2$. Aus Aceton oder A. orangefarbene Tafeln. F. 185°. Unl. in W., l. in A., sll. in Aceton, Bzl. u. Chlf. — *2,4-Dinitrobenzal-o-chloranilin*. Gelbe Nadeln, F. 167,5°. — *2,4-Dinitrobenzol-p-chloranilin*. Gelbe Nadeln, F. 161,5°. — *2,4-Dinitrobenzal-p-aminoazobenzol*. Rote Prismen, F. 229°. — *2,4-Dinitrobenzal-o-toluidin*. Mit Essigsäure kondensiert. Gelblichrote Krystalle, F. 282° (Zers.). — *Acetylderiv.* orangegelbe Nadeln, F. 231,5°. — *4,4'-(2,4-Dinitrophenylmethylen)-bisphenol*, $C_{19}H_{14}O_6N_2$. Man erhitzt eine h. Lsg. von 6,3 g Aldehyd u. 6 g Phenol in 60 ccm Eg. nach Zusatz von 100 ccm konz. HCl 2 Stdn. auf dem Wasserbade. Aus A. gelbe Verb., F. 204°. Ll. in A., Aceton u. h. Eg., l. in Chlf. u. Bzl., wl. in W. — *4,4'-(2,4-Dinitrophenylmethylen)-bis-o-chlorphenol*. Aus A., F. 190,5°. — *4,4'-(2,4-Dinitrophenylmethylen)-bis-o-cresol*. Aus A. durch Zusatz von W., F. 200,5°. — *4,4'-(2,4-Dinitrophenylmethylen)-bisguajacol*. Aus Bzl., F. 221°. — *4,4'-(2,4-Dinitrophenylmethylen)-bis-salicylsäure*. Aus Essigsäure u. Essigester, F. 268,5°. — *Tetrabrom-4,4'-(2,4-Dinitrophenylmethylen)-bisphenol*, $C_{19}H_{10}O_6N_2Br_4$. Aus A. gelbe Nadeln, F. 234°. — *(2,4-Dinitrophenylmethylen)-bisresoercin*. 2 Stdn. auf 90—115° erhitzt. Aus A. ein gelbes amorphes Prod., das sich bei 210—215° rot färbt u. bis 280° allmählich verkohlt. — *9-(2,4-Dinitrophenyl)-3,6-dioxyxanthen*, $C_{19}H_{12}O_7N_2$. Aus der Mutterlauge der vorst. beschriebenen Verb. Gelblichrote amorphe M., die oberhalb 280° langsam verkohlt, ohne zu schm. — *Tetrabromderiv.* $C_{19}H_8O_7N_2Br_4$. Aus Chlf. rote Prismen, die oberhalb 290° verkohlen. — *4,4'(2,4-Dinitrophenylmethylen)-bisdimethylanilin*, $C_{23}H_{24}O_4N_4$. Aus A. gelbe Nadeln, F. 151,5°. — *4,4'-(2,4-Dinitrophenylmethylen)-bisdiäthylanilin*, $C_{27}H_{32}O_4N_4$. Man extrahiert das Kondensationsprod. mit Bzl. u. fällt durch Zusatz von PÄ. — *4,4'(2,4-Dinitrophenylmethylen)-bisbenzyläthylamin*, $C_{37}H_{36}O_4N_4$. Bräunlichgelbes Prod. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 1060—65. Pittsburgh [Penns.]) SONN.

Fritz Schaaf, *Das Molekulargewicht von Benzaldehydkupfer und die Bildung von Benzaldehydkupferpyridin*. Vf. fand das Mol.-Gew. des zusammen mit BERNOULLI (Helv. chim. Acta **5**. 722; C. **1923**. I. 415) dargestellten *Benzaldehydkupfers*

in Campher entsprechend der Bruttoformel $C_{14}H_{12}O_2Cu$ u. die $D._4$ zu 1,4552 (reduziert auf leeren Raum). — *Benzaldehydkupferpyridin*, $2C_{14}H_{22}O_2Cu, 5C_6H_5 \cdot N$, aus der tiefblauen Lsg. der Verb. in Pyridin tiefblaue, glänzende Nadeln, wird beim Erhitzen auf 100° oder in sd. W. grün unter Verlust des Pyridins. Unl. in W. oder Ä., spurenweise in A., mehr in NH_4OH. L. in Anilin mit dunkelgrüner, in Collidin mit blauer Farbe. (Helv. chim. Acta **6**. 535—38. Basel, Univ.) BOCK.

S. Scelba, *Die Darstellung von Benzylbenzoat.* Durch Erhitzen von trocknem, feingepulvertem *Na-Benzoat* mit einem geringen Überschuß von *Benzylchlorid* im Ölbad von 170—175° ohne Anwendung von Lösungsmm. erhält man nach einer Reaktionsdauer von ca. 24 Stdn. das *Benzylbenzoat* in einer Ausbeute von 70—75% der Theorie. (Boll. Chim. Farm. **62**. 33—34. Rom, Univ.) OHLE.

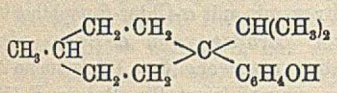
A. Mailhe, *Die katalytische Zersetzung der Amide.* Der Inhalt deckt sich mit 2 Arbeiten des Vfs. aus C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 689. 903; C. **1923**. III. 916. (Le Caoutchouc et la Gutta-Percha **20**. 11829—32. Toulouse.) SIELISCH.

A. Garcia Banús und **J. Pascual Vila**, *Versuche, das ω-Nitrostyrol zu reduzieren.* Die Vff. arbeiten in äth.-essigsaurer Lsg. unter katalyt. Red. bei Atmosphärendruck mit WILLSTÄTTERschem Platinschwarz. Sie gelangen wie SONN u. SCHELLENBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 1513; C. **1917**. II. 734) unter schlechter Ausbeute zu *β,γ-Diphenyl-α,δ-dinitro-n-butan* (F. 238°) u. zum *Oxim des Phenylacetaldehyds* (F. 97°). Ein gesätt. Nitroderiv. wird niemals erhalten. H_2 wird elektrolyt. entwickelt, wobei die Kathoden (Bleiröhren) zugleich als Austrittsstellen für das Gas dienen; sie tauchen, von einer Glasglocke umgeben, bis auf den Boden von Bechergläsern mit verd. NaOH, die Anoden aus Fe-Drahtnetz werden um die Glasglocken gewickelt. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **20**. 689—92. 1922. Barcelona, Univ.) W. A. ROTH.

N. I. Kurssanow, *Über das rechtsdrehende Menthyljodid.* Das aus Menthol unter Einw. von Phosphorhalogenen oder Halogenwasserstoffen erhaltene Menthyljodid ist meistens linksdrehend. Wenn man es aber aus dem *Essigsäurementhylester*, $CH_3COOC_{10}H_{19}$ ($Kp._{15}$ 101—102°) u. 1 Vol. Chlf. + trockenes HJ im Rohr bei Zimmertemp. (5 Tage) herstellt, so dreht es nach rechts. *Menthyljodid*, $C_{10}H_{19}J$, $Kp._{17}$ 122 bis 123°, $D.^{20}_4$ = 1,3586, α_D = + 35,13° bis + 41,2° (10 cm). Die aus dem Jodid gewonnenen Menthen u. *Dimenthyle* sind mit den aus dem linksdrehenden Jodide erhaltenen identisch, aber das Verhältnis des krystallin. Dimenthyls zum öligen ist hier kleiner. Das aus saurem Phthalsäurementhylester dargestellte Jodid ist linksdrehend. — *Menthylbromid*, $C_{10}H_{19}Br$, aus 1 Vol. $CH_3COOC_{10}H_{19}$ + 1 Vol. PAe., bei — 18° mit trockenem HBr gesätt., im Rohr aufbewahrt. $Kp._{14}$ 98—99°, D^{20}_4 = 1,1504, α_D = — 10,45° (10 cm). Das aus dem sauren Phthalsäurementhylester dargestellte Bromid hat $Kp._{20}$ 106—107°, $D.^{20}_4$ 1,1557, α_D = — 23,25° (10 cm). Die Rk. mit Na liefert Menthen, Methan u. Dimenthyl. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48**. 1151—6. 1916. Moskau, Techn. Hochschule.) BIKERMAN.

N. I. Kurssanow, *Über Menthylphenole.* Die bei der Isomerisation des Menthylphenyläthers, $C_{10}H_{19}OC_6H_5$, oder die aus Menthylchlorid u. Phenol erhaltenen *Menthylphenole* liefern drei *Phenylurethane*; das erste vom F. 141° wurde schon beschrieben (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 838; C. **1915**. I. 893), das zweite hat F. 172—174°, amorph (aus Lg.), das dritte hat F. 136°, aus CH_3OH große Tafeln; alle sind opt.-inakt. — *Menthylphenol*, $C_{16}H_{24}O$, aus dem Phenylurethan vom F. 141°, $Kp._{11,5}$ 189—190°, aus PAe. fadenförmige Krystalle, F. 89—90°, ll. in organ. Lösungsm., gibt mit Alkalien in A. l. Phenolate. Dieselben Eigenschaften hat das aus $C_{10}H_{19}Cl$ u. C_6H_5OH durch Kochen dargestellte Menthylphenol; um das Reaktionsprod. zur Krystallisation zu bringen, muß es mit krystallin. Menthylphenol geimpft werden. Bei Erhitzung dieses Menthylphenols mit rauchender HCl entstehen neben dem Menthylchlorid u. dem ursprünglichen Menthylphenol auch die beiden

anderen. Alle drei sind opt.-inakt. — Wäre das Phenolradikal an einen sekundären C des Menthyls gebunden, so würde das Mol. drei ass. C-Atome besitzen, deren eines sich sehr schwer racemisieren läßt (vgl. TUTIN u. KIPPING, Journ. Chem. Soc. London 85. 65; C. **1904**. I. 808) die opt. Inaktivität aller Menthylphenole macht deshalb die nebenst. Formel wahrscheinlich. Sie erklärt auch die Eigenschaften des aus dem Menthylphenol erhaltenen Chlorids, welches opt.-inakt. ist, sehr leicht in opt.-inakt. Menthen übergeht u. mit alkoh. $AgNO_3$ momentan reagiert. — Beim Kochen des Menthens (α_D = +26,83° für 10 cm) mit C_6H_5OH bei Ggw. von einer kleinen Menthylchloridmenge entsteht ein Gemisch von Menthylphenolen, dessen Phenylurethane bei 141°, 136° u. 115 bis 116° schm. — Zur Ermittelung der Lage des Hydroxyls in den Menthylphenolen wurde das Isomere vom F. 89—90° in den *Menthyldiphenyläther*, $C_{10}H_{19}C_6H_4OC_6H_5$, übergeführt, Kp.$_{10}$ 223—225°, D.$^{20}_4$ 1,0224, dieser mit CH_3MgJ beim Luftabschluß erhitzt (15 Stdn., 230—250°), wobei Menthylphenol, Phenol u. Menthyltoluol entstanden. Das letzte bei Behandlung mit HNO_3 lieferte Terephthalsäure, was für das ursprüngliche Menthylphenol die Formel $C_{10}H_{19}{}^1 \cdot C_6H_4{}^4 \cdot OH$ ergibt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48**. 1156—71. 1916. Moskau, Techn. Hochschule.) BIKERMAN.



N. I. Kurssanow, *Cyclohexylphenyläther und seine Umwandlung in Cyclohexylphenol.* (Vgl. vorst. Ref.) *Cyclohexylphenyläther*, $C_6H_{11}OC_6H_5$, nach ULLMANN aus $C_6H_{11}OK$ u. C_6H_5J, Kp.$_{31,5}$ 140°, Kp.$_{759}$ 260—262°. 10 g Äther mit 5 ccm rauchender HCl wurden im Rohr erhitzt (9 Stdn., 180°), das Reaktionsprod. mit Ä. extrahiert u. fraktioniert: 3 g Cyclohexylphenyläther, Chlorcyclohexan, Phenol u. 1,5 g *p-Cyclohexylphenol*, $C_6H_{11}{}^1 \cdot C_6H_4{}^4 \cdot OH$, aus Lg. flache Nadeln, F. 131—133°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48**. 1172—74. 1916.) BIKERMAN.

G. Dupont und **G. Brus**, *Beitrag zur Kenntnis der Reaktionen, die Pinen und Nopinen voneinander unterscheiden.* I. *Permanganatoxydation: Pinonsäure und Nopinsäure.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **31**. 897; C. **1923**. I. 424. Chimie et Industrie **8**. 549; C. **1923**. II. 1258.) Verss., Nopinen im Terpentinöl durch Oxydation zu Nopinsäure auch nur angenähert zu bestimmen, schlugen fehl. Die erhaltene Nopinsäure, F. 126—128°, $[\alpha]^{20}_{578}$ = —28,7°, ist frei von Racemat. Ferner ergab sich, daß bei der Oxydation von Pinen mit $KMnO_4$ in der üblichen Weise (vgl. z. B. BARBIER u. GRIGNARD, Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 548; C. **1910**. II. 646), starke Racemisation eintritt; so liefert z. B. das sterisch einheitliche *d-Pinen* aus griechischem Terpentinöl ganz überwiegend d,l-Pinonsäure. Die bisher immer sehr geringe Ausbeute an Pinonsäure bei der Oxydation des Pinens ist auf das Auftreten von freiem Alkali u. das geringe Krystallisationsvermögen von Gemischen aus akt. Säure u. Racemat zurückzuführen. Geht man von inaktivem Pinen, erhalten durch Mischen der berechneten Mengen französischen u. griechischen Terpentinöls, aus, so erreicht die Ausbeute bei folgender Arbeitsweise mindestens 50% krystallisierte Pinonsäure. Man läßt unter ständigem Rühren eine Emulsion aus 3600 g W. u. 600 g Terpentinöl in eine 40° w. Lsg. von 1400 g $KMnO_4$ in 10 l W. einlaufen u. neutralisiert das Alkali durch Einleiten von CO_2. Durch Regulierung der Kühlung u. der CO_2-Zufuhr läßt sich die Temp. leicht unter 50° halten u. der Verlauf der Rk. in der gewünschten Weise regulieren; Ausbeute 510 g Rohsäure. Die Anwendung von inakt. Pinen dürfte auch in anderen Fällen die Aufarbeitung beträchtlich erleichtern. — *l-Pinonsäure.* F. 68—69°. $[\alpha]^{20}_{589}$ = —90,5°; $[\alpha]^{20}_{578}$ = —95,4°; $[\alpha]^{20}_{546}$ = —90,5°; $[\alpha]^{20}_{436}$ = —103,7° (in Chlf.). Zwl. in k. W., swl. in Lg., l. in Ä., Chlf., ll. in A. u. Bzl. — *β-Oxim.* F. 128°. Linksdrehend. *γ-Oxim*, F. 190—191°. Rechtsdrehend. — *d,l-Pinonsäure.* F. 105°. Schwerer l. als die l-Säure. (Ann. de Chimie [9] **19**. 186—98.) RICHTER.

A. Wahl und **Robert Lantz**, *Über eine neue Klasse von β-Naphtholabkömmlingen. Die Arylamino-1-oxy-2-naphthaline.* Bei der Einw. von $NaHCO_3$ auf das 2,1-Naphtholsulfonat des p-Nitrodiazobenzols erhält man eine höchst unbeständige orangegelbe Verb., die schon beim Trocknen in der Kälte auch im Vakuum, ferner durch Spuren Mineralsäure in Pararot übergeht. Auch andere Diazoverbb. verhalten sich ebenso. Kuppeln von p-Nitrophenylnitrosamin mit α-Chlor-β-naphthol in alkoh.-ammoniakal. Lsg. liefert ebenfalls Pararot. Erhitzen von α-Brom- oder α-Chlor-β-naphthol mit aromat. Aminen liefert die entsprechenden 1-Arylamino-2-oxynaphthaline. — *1-Phenylamino-2-oxynaphthalin*, graues krystallin. Pulver, F. 155 bis 156°, Chlorhydrat, weißes krystallin. Pulver, *Methyläther*, Nadeln, F. 82—83°. — *1-p-Tolylamino-2-oxynaphthalin*, Prismen, F. 138—139°, Chlorhydrat, krystallin. Pulver, *Methyläther*, Nadeln, F. 94°. — *1-o-Tolylamino-2-oxynaphthalin*, Krystalle, F. 114—115°, Chlorhydrat, rötlichweißes Pulver. — *1-o-Methoxyphenylamino-2-naphthalin*, graue Krystalle, F. 110°. — *1-o-Methoxy-m-tolylamino-2-naphthalin*, grünliche Krystalle, F. 118°. — *1-α-Naphthylamino-2-oxynaphthalin*, graue Nadeln, F. 171°. — *1-β-Naphthylamino-2-oxynaphthalin*, graues Pulver, F. 166—167°. Die Herst. der Arylaminooxynaphthaline ist durch D. R. P. 365367 (C. **1923**. II. 997) geschützt. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. **28**. 33—41.) SÜVERN.

H. Rivier und **J. Schalch**, *Über die Konstitution einiger Imidosulfide.* (Vorherige Mitteilung: RIVIER u. SCHNEIDER, Helv. chim. Acta **3**. 115; C. **1920**. I. 643.) Vff. untersuchten, ob durch Ersatz der Methylgruppen in den von MAY (Journ. Chem. Soc. London **103**. 2272; C. **1914**. I. 653) dargestellten S- u. N-Methylthiobenzaniliden durch Benzylgruppen stabilere Verbb. erhalten werden könnten, die auch umlagerungsfähig wären. Doch werden die beiden Benzylthiobenzanilide durch Wärme ohne Umlagerung zers. *S-Benzylthiobenzanilid* ist fast farblos; bildet ein schwach gelbes Chlorhydrat. *N-Benzylthiobenzanilid*, das die chromophore Gruppe C : S enthält, ist gelb; zeigt keine bas. Eigenschaften. — Dem von ihm dargestellten, roten Imidoxanthid gab TSCHUGAEFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2470; C. **1902**. II. 440) die Formel (I.), JAMIESON (Amer. Chem. Journ. **26**. 177; C. **1904**. I. 1002) später die Formel (II.) auf Grund der B. von Phenylthiourethan durch Einw. von konz. NH_3 auf diese Verb. Vff. halten diese Schlußfolgerung nicht für zwingend, da der Zers. eine Umlagerung vorangegangen sein könnte. Da außerdem die Acylthioanilide mit einer Gruppe C : S rot sind, müßte man bei Verbb. der Formel (II.) mit 2 solcher Gruppen eine intensivere Farbe erwarten. — Zur Klärung der Frage brachten Vff. Phenylimidochlorkohlensäureester mit dithiobenzoesaurem Pb zur Einw. u. hätten, wenn die Imidoxanthide der Formel (I.) entsprächen, isomere Verbb. erhalten müssen:

I. $C_6H_5N : C(C_6H_5)\cdot S\cdot S : COC_2H_5$ II. $S : C(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot S : COC_2H_5$

$$S : C(C_6H_5)\cdot S_{pb} + C_6H_5\cdot N : C(Cl)\cdot OR \longrightarrow S : C(C_6H_5)\cdot S\cdot C(: NC_6H_5)\cdot OR.$$

Es entstanden jedoch dieselben Imidoxanthide. Vff. schließen daraus, daß die nicht s. Isomeren sich in dieselbe Verb. (II.) von s. Konst. umlagern, vor allem auch deshalb, weil bei diesen Verbb. diejenigen mit s. Konst. die stabilsten sind. Die „Imidoxanthide" sind also, wie JAMIESON bereits feststellte, *Dithiodiacylanilide.* — Vff. fanden noch eine weitere Methode zur Darst. dieser Verbb. in der Einw. von Chlorsulfokohlensäureester auf die Alkalisalze von Thioaniliden:

$$C_6H_5\cdot N : C(C_6H_5)SNa + S : C(Cl)(OR) \longrightarrow S : C(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot C(: S)(OR).$$

Im Gegensatz zu der Methode von TSCHUGAEFF ist es somit möglich geworden, Verbb. darzustellen, in denen R ein aromat. Radikal ist.

Experimentelles. *S-Benzylthiobenzanilid*, $C_6H_5\cdot C(: NC_6H_5)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5 = C_{20}H_{17}NS$, aus Thiobenzanilid u. Benzylchlorid in 2-n. $NaOC_2H_5$-Lsg., aus A.

schwach gelbliche Nadeln, F. 53°. Chlorhydrat, F. 131—132° (Zers. unter Rückb. des Anilides). — *Benzylanilin*, $C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus 1 Mol. Benzylchlorid u. 2 Mol. Anilin in alkoh. Lsg., in der wenig Na gel. ist, durch gelindes Erwärmen u. Steigerung der Temp. auf 120—150° 20 Min. lang. — *Benzylbenzanilid*, $C_6H_5N(COC_6H_5)CH_2 \cdot C_6H_5$, durch Benzoylieren des Benzylanilins nach SCHOTTEN-BAUMANN, aus A. Nadeln, F. 104°. — *N-Benzylthiobenzanilid*, $C_6H_5 \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 = C_{20}H_{17}NS$, aus Benzylbenzanilid u. der 5-fachen Menge P_2S_5 in sd. CS_2, aus Bzl. + Lg. gelbe Krystalle, F. 121—122°. — *Thiobenzanilidthionkohlensäureäthylester* (*1,2-Diphenyl-3-äthylimidoxanthid*), $C_6H_5 \cdot CS \cdot NC_6H_5 \cdot CS \cdot OC_2H_5 = C_{16}H_{15}ONS_2$, nach TSCHUGAEFF (l. c.). Wurde jedoch in 2 Modifikationen erhalten: in einer granatroten u. einer hellroten Form, die sich aus der ersten beim Umlösen aus A. + W. im Verhältnis 1 : 1 bildet. Die Rückverwandlung in die granatrote Form erfolgt bei 80°, wo auch der F. liegt. Vielleicht kommt der hellroten Form die nicht s. Formel $C_6H_5 \cdot C(:NC_6H_5) \cdot S \cdot CS \cdot OC_2H_5$ zu. Vff. neigen jedoch der Ansicht zu, daß ein Fall von Dimorphismus vorliegt. — *α-Thiobenznaphthalidthionkohlensäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot CS \cdot N \cdot C_{10}H_{7(\alpha)} \cdot CS \cdot OC_2H_5 = C_{20}H_{17}ONS_2$, aus dem Imidochlorid von α-Benznaphthalid u. Äthylxanthogenatkalium, aus Essigester + A. hellrote Prismen, F. 142°, wl. in k. A. — *β-Thiobenznaphthalidthionkohlensäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot CS \cdot N \cdot C_{10}H_{7(\beta)} \cdot SC \cdot OC_2H_5 = C_{20}H_{17}ONS_2$, rote Krystalle, F. 123 bis 124°. — *Chlorthionkohlensäureäthylester*, $C_2H_5O \cdot CS(Cl)$, aus 2,3 g Na in überschüssigem, absol. A. durch Zusatz von 11,5 g Thiophosgen in Chlf.-Lsg. (Eiskühlung), gelbliche Fl. von scharfem Geruch, Kp. 126—127°, empfindlich an feuchter Luft u. am Licht. Gilt mit Thiobenzanilid in Bzl.-Lsg. in Ggw. von alkoh. Na in der Wärme Thiobenzanilidthionkohlensäureäthylester, ident. mit obigem. Ebenso wird durch α-Thiobenznaphthalid in Toluollsg. α-Thiobenznaphthalidthionkohlensäureäthylester erhalten. — *Thiobenzanilidthionkohlensäurephenylester* (*Triphenylimidoxanthid*, $C_6H_5 \cdot CS \cdot NC_6H_5 \cdot CS \cdot OC_6H_5 = C_{20}H_{15}ONS_2$, aus Chlorthionkohlensäurephenylester u. Thiobenzanilid in Ggw. von alkoh. Na, aus Essigester + A. rote Nadeln, F. 112—113°. Bildet kein Chlorhydrat. Konz. H_2SO_4 löst mit roter Farbe u. zers. allmählich unter B. von Thiobenzanilid. — *p-Dimethylaminothiobenzanilidthionkohlensäurephenylester*, $p\text{-}(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot N \cdot C_6H_5 \cdot CS \cdot OC_2H_5 = C_{22}H_{20}ON_2S_2$, in analoger Weise, aber in der Kälte, aus Petroleum + A. oder Ä. hellrote Krystalle, F. 121—122°. Zers. sich allmählich. Färbt in verd. Essigsäure Seide. (Auxochrome $N(CH_3)_2$-Gruppe!) Gibt ein rotes, nicht krystallisierbares Chlorhydrat, das sich direkt beim Stehenlassen einer Mischung von Chlorthionkohlensäurephenylester u. p-Dimethylaminothiobenzanilid in Chlf. bildet, l. in Chlf., aus dem es durch Bzl. oder Ä. amorph gefällt wird. — *β-Thiobenznaphthalidthionkohlensäurephenylester*, $C_6H_5 \cdot CS \cdot N \cdot C_{10}H_{7(\beta)} \cdot CS \cdot OC_6H_5 = C_{24}H_{17}ONS_2$, in analoger Rk. durch vorsichtiges Erwärmen, aus Essigester + A. rote Nadeln, F. 145 bis 146°. — *Chlorthionkohlensäure-β-naphthylester*, $\beta\text{-}C_{10}H_7O \cdot CS(Cl)$, aus $CSCl_2$ u. Na-β-Naphtholat durch 10—15 Min. langes Erwärmen, aus PAe. gelbliche Krystalle, F. 76—77°, ll. in organ. Lösungsmm. Geht in sd., alkoh. Lsg. über in *Thionkohlensäureäthyl-β-naphthylester*, $C_2H_5O \cdot CS \cdot OC_{10}H_{7(\beta)} = C_{13}H_{12}O_2S$, aus A. Nadeln. F. 67°. — *Chlorthionkohlensäure-α-naphthylester*, $\alpha\text{-}C_{10}H_7O \cdot CS(Cl)$; wird aus dem roten, viscosen Reaktionsprod. durch Dest. im Vakuum im CO_2-Strom isoliert, $Kp._{13}$ 165—166°, in der Kälte gelbliche Krystalle. Sehr wenig stabil. — *Thiobenzanilidthionkohlensäure-β-naphthylester*, $C_6H_5 \cdot CS \cdot N \cdot C_6H_5 \cdot CS \cdot OC_{10}H_{7(\beta)} = C_{24}H_{17}ONS_2$, wie der Phenylester, aus Essigester + A. rotbraune Substanz, F. 131—132°. Empfindlich gegen Alkalien. — *β-Thiobenznaphthalidthionkohlensäure-β-naphthylester*, $C_{28}H_{19}ONS_2$, wenig stabil, rotbraune Krystalle, F. 163—164°. — *α-Thiobenznaphthalidthionkohlensäure-β-naphthylester*, $C_{28}H_{19}ONS_2$, rote Krystalle, F. 133°. Stabiler als vorstehende Verb. — *β-Thiobenznaphthalidthionkohlensäure-α-naphthylester*,

$C_{28}H_{19}ONS_2$, rote Krystalle, F. 134—135°. *Phenylimidophosgen*, $C_6H_5 \cdot N : CCl_2$, nach Nef (Liebigs Ann. **270**. 284; C. **92**. II. 475). Die Trennung wurde anstatt mit SCl_2 durch Schütteln der Mischung mit viel verd. NaOH u. Übertreiben des Isocyanphenylchlorids u. des Chlf. mit Wasserdampf bei 40° u. 40 mm vorgenommen. Gab mit einem Mol. $NaOC_2H_5$ *Phenylimidochlorkohlensäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot N : CCl \cdot OC_2H_5$, welch letzteres mit Bleidithiobenzoat in Bzl. oder Chlf. in der Kälte in 3 Monaten, schneller bei 85—90° in geschlossener Flasche *Thiobenzanilidthionkohlensäureäthylester* — identisch mit obigem gibt. — Verss., nicht völlig substituierte, analoge Dithiodiacylanilide herzustellen, waren ohne Erfolg. Bei Einw. von Chlorthionkohlensäurephenylester auf Thiobenzamid wurde nicht die Verb. $C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot OC_6H_5$ erhalten, sondern andere Prodd., unter welchen sich *Benzonitril* u. *Thionkohlensäurephenylester*, $CS(OC_6H_5)_2$, befand. (Helv. chim. Acta **6**. 605—17. Neuchâtel, Univ.) Bock.

Henri de Diesbach, *Die Dibenzoylxylole und die Dinaphthanthracendichinone.* (Nach Verss. von **M. W. Perrig, M. Melchior Betschart, M. Karl Strebel.**) Vf. beschreibt eine neue Methode zur Darst. substituierter Diphthaloylbenzolderivv. Die Säurechloride der α- u. β-Cumidinsäuren werden mit Benzolderivv. zu Diphthaloylxylolen kondensiert u. die Methylgruppen oxydiert, wodurch dieselben Säuren erhalten werden, die durch Kondensation von Pyromellithsäure u. Benzolderivv. u. nachfolgender Behandlung mit konz. H_2SO_4 entstehen (vgl. Philippi, Monatshefte f. Chemie **32**. 634; C. **1911**. II. 1344.) Die Säurechloride werden erhalten aus den Nitrilen, die durch 8-std. Erhitzen der Dibromxylole auf 200° mit Kupfercyanür u. Pyridin dargestellt werden. Letztere werden mit 70%ig. H_2SO_4 in die entsprechenden Cumidinsäuren u. diese durch PCl_5 in die Chloride überführt.

Die Dibenzoylbenzole. *2,5-Dicyan-1,4-dimethylbenzol*, $C_{10}H_8N_2$, aus 2,5-Dibrom-p-xylol, Kupfercyanür u. Pyridin; aus A. Nadeln, F. 209,5—210°, unl. in W., l. in k. Ä., Bzl. u. Eg. — *β-Cumidinsäurechlorid*, $C_{10}H_8O_2Cl_2$, lange Nadeln, F. 116°. Ll. in k. Bzl. u. CS_2. — *4,6-Dicyan-1,3-dimethylbenzol*, $C_{10}H_8N_2$, aus 4,6-Dibrom-m-Xylol; aus A. Nadeln, F. 144—145°, aus 90%ig. Essigsäure Prismen. Ll. in k. Ä., Chlf., Bzl. u. Eg., swl. in W. — *4,6-Dibenzoyl-1,3-dimethylbenzol*, $(C_6H_5 \cdot CO)_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 = C_{22}H_{18}O_2$, durch Erhitzen von α-Cumidinsäure u. PCl_5 bis zu beendeter Rk., Zusatz von $AlCl_3$ u. Erhitzen zum Sieden. Aus Essigsäure Nadeln, F. 104°, aus A. Prismen. Ll. in k. Ä., Bzl. u. Chlf., zl. in h. Lg., unl. in W. — *2,4-Dimethyl-5-benzoyl-1-benzoesäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot COOH = C_{16}H_{14}O_3$, entsteht als alkalil. Nebenprod. bei der vorhergehenden Rk., aus Essigsäure Prismen, F. 149—150°, wl. in Bzl. u. A., ll. in Ä. u. k. Chlf., wl. in Lg., swl. in W. — *1,3-Dimethyl-4,6-(2',5',2'',5''-tetrachlordibenzoyl)benzol*, $(C_6H_3Cl_2)_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 = C_{22}H_{14}O_2Cl_4$, aus α-Cumidinsäure, p-Dichlorbzl. u. $AlCl_3$ bei 160°. Aus A. oder Eg. Nadeln, F. 133—134°. Ll. in k. Ä., Chlf. u. Bzl., wl. in Lg. u. unl. in W. — *2,4-Dimethyl-5-(2',5'-dichlorbenzoyl)-1-benzoesäure*, $C_{16}H_{12}O_3Cl_2$, zusammen mit α-Cuminsäure als alkalil. Nebenprod. bei der vorstehenden Rk. Aus Essigsäure Tafeln, F. 180°. Ll. in A., Ä., Bzl. u. Chlf., unl. in Lg. u. in k. W. — *1,3-Dimethyl-4,6-(2',2''-dioxy-5',5''-dimethoxydibenzoyl)benzol*, $C_{24}H_{22}O_6$, aus α-Cumidinsäure, Hydrochinondimethyläther u. $AlCl_3$ 7—8 Stdn. bei 150°. Aus Essigsäure grünlichgelbe Prismen, aus A. oder Lg. Nadeln, F. 139 bis 140°. Ll. in k. Ä., Chlf., Eg. u. Bzl., unl. in W. Wird aus seiner alkal. gelben Lsg. durch CO_2 gefällt. — *2,5-Dibenzoyl-1,4-dimethylbenzol*, $C_{22}H_{18}O_2$, aus β-Cumidinchlorid, Bzl. u. $AlCl_3$. Aus A. hexagonale Prismen, F. 160—161°. Ll. in k. Bzl., Aceton u. Ä., unl. in W. — *4-Benzoyl-2,5-dimethyl-1-benzoesäure*, $C_{16}H_{14}O_3$, alkalil. Nebenprod. der vorstehenden Rk. Wird aus alkoh. Lsg. mit W. gefällt. Aus Essigsäure prismat. Nadeln, F. 151—152°. L. in Bzl., wl. in W. — *1,4-Dimethyl-2,5-(2',5',2'',5''-tetrachlordibenzoyl)benzol*, $C_{22}H_{14}O_2Cl_2$, aus β-Cumidinchlorid, p-Dichlorbenzol u. $AlCl_3$. Aus A. oder Eg. Tafeln, F. 182°. Ll. in Ä., Bzl., Aceton.

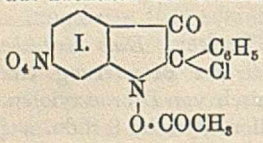
— *4-(2',5'-Dichlorbenzoyl)-2,5-dimethyl-1-benzoesäure*, $C_{16}H_{12}O_3Cl_2$, alkalil. Nebenprod. bei vorstehender Rk. L. in A., wl. in W., aus Essigsäure Prismen, F. 193°. — *2,5-(4',4''-Dimethyldibenzoyl)-1,4-dimethylbenzol*, $C_{24}H_{22}O_2$, aus β-Cumidinchlorid, Toluol u. $AlCl_3$. Aus Eg. Prismen, F. 162°, l. in A. u. Lg., ll. in Bzl. u. Chlf., zl. in Ä. — *2,5-(4',4''-Dimethoxydibenzoyl)-1,4-dimethylbenzol*, $C_{24}H_{22}O_4$. Aus β-Cumidinchlorid, Phenolmethyläther u. $AlCl_3$. Aus Essigsäure Prismen, F. 177°; ll. in k. Bzl., l. in A., wl. in Ä., unl. in W. u. Lg.

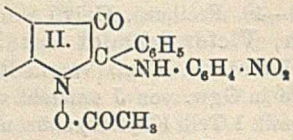
Die Dinaphthanthracendichinone. Die Oxydation der Dibenzoylbenzole erfolgt durch HNO_3 (D. 1,15) bei 200°; bei 150—160° ist Nachbehandlung mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. zur Oxydation der CH_3-Gruppen nötig. — *4,6-(2',5',2'',5''-Tetrachlordibenzoyl)benzol-1,3-dicarbonsäure*, $C_{22}H_{10}O_6Cl_4$, durch Oxydation des *1,3-Dimethyl-4,6-(2',5',2'',5''-tetrachlordibenzoyl)benzols*. Aus A. Tafeln, F. 264—266° (Zers.). L. in Essigsäure u. Nitrobzl., swl. in Ä. u. Lg., wl. in h. W. — Durch Einleiten von HCl-Gas in die h. methylalkoh. Lsg. entsteht der *Dimethyläther*, $C_{24}H_{14}O_6Cl_4$, aus Aceton Krystalle, F. 178°. — *Lineares 1,-4,8,11-Tetrachlor-5,7,12,14-dinaphthanthracendichinon*, $C_6H_2[C_6H_2Cl_2(CO)_2]_2 = C_{22}H_6O_4Cl_4$ durch 3-std. Erhitzen der vorstehenden freien Säure mit H_2SO_4, Fällen in W. u. Behandeln des Prod. mit KOH. Aus Nitrobzl. gelbgrüne Nadeln, F. 340° (Zers.). Die Hydrosulfitküpe ist blauviolett, das blaue Na-Salz des Reduktionsprod. ist fast unl. u. nicht oxydierbar an der Luft. (Helv. chim. Acta 6. 539—48. Freiburg, Univ.) BOCK.

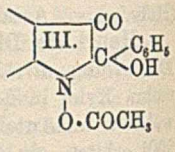
Henri de Diesbach, Victor Schmidt und **Eugen Decker**, *Eine einfache Darstellung der Pyromellithsäure.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Bromierung von techn. Xylol in der Kälte in Ggw. von J entsteht ein Gemisch von Dibromxylolen, welches, im Autoklaven mit 1 Teil Kupfercyanür u. 5 Teilen Pyridin 8 Stdn. auf 200° erhitzt, ein Gemisch von *α- u. β-Cumidinsäurenitrilen*, F. 148—150°, liefert. Ausbeute 88%. Das Gemisch wird verseift mit der 20fachen Menge 70%ig. H_2SO_4. Durch Oxydation der beiden Säuren mit $KMnO_4$ entsteht das *K-Salz der Pyromellithsäure.* Die freie Säure wird über das Bleisalz gereinigt. Ausbeute ca. 90%. (Helv. chim. Acta 6. 548—59. Freiburg, Univ.) BOCK.

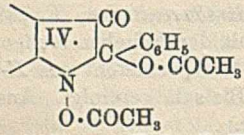
P. Ruggli, A. Bolliger und **W. Leonhardt**, *Über Additionsprodukte der Isatogene.* IV. Mitteilung über Isatogene. (III. vgl. Helv. chim. Acta 4. 637; C. **1922.** I. 970.) Vff. erhielten aus 6-Nitro-2-phenylisatogen u. CH_3COCl unter Ausschluß von W. ein Additionsprod. der wahrscheinlichen Formel I., in dem eine Addition an die Nitrongruppe O : N : C< vorliegt. Die Verb. ist unbeständig, zerfällt auch in trockenem Zustand nach einigen Wochen allmählich, beim Erhitzen auf 145 bis 160° sofort in die Komponenten. In Lsg. tritt der Zerfall noch leichter ein; ebenso beim Vers., Cl gegen Aminreste (Anilin, Phenylhydrazin) auszutauschen. Umsetzung in diesem Sinne wurde leicht mit dem kaum mehr bas. p-Nitranilin in h. Bzl.-Lsg. erreicht. Die erhaltene Verb. II. wird durch h. alkoh. HCl zersetzt unter B. von Nitrophenylisatogen, Nitranilin, Essigsäure u. geringe Menge von Isoisatogen. Die im Mol. angenommene freie Ketongruppe konnte mit Hilfe der üblichen Reagenzien nicht nachgewiesen werden. Verb. I. reagiert auch mit A. oder CH_3OH unter Ersatz des Cl-Atoms gegen die Äthoxy- oder Methoxygruppe. Durch Eingießen der Acetylchloridlsg. von I. in W. wurde III. erhalten, d. h. ein Additionsprod. von Essigsäure an Nitrophenylisatogen. Konnte durch direkte Einw. von Eg. auf letztere Verb. nicht erhalten werden. — Verss., andere Säurechloride mit dem Isatogen umzusetzen, waren ohne Erfolg, doch wurde in der Wärme ein Additionsprod. von 1 Mol. Acetanhydrid an 1 Mol. Nitrophenylisatogen (IV.) erhalten. Diese Rk. verläuft stets unvollständig; das Gleichgewicht wird durch niedere Temp. im Sinne der Addition beeinflußt. Durch sd. Eg. oder alkoh. HCl wird IV. in die Komponenten gespalten. Die Carbonylgruppe konnte durch Ketonreagenzien auch hier nicht nachgewiesen werden, da letztere zunächst Abscheidung von Nitrophenyl-

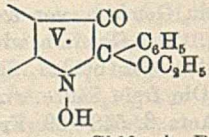
isatogen veranlassen, das dann zum Nitrophenylindoxyl reduziert wird, wodurch die Möglichkeit zur B. von Chinhydron gegeben ist. — Durch Einw. von k. äthylalkoh. HCl auf Nitrophenylisatogen wurde ein Additionsprod. von 1 Mol. Äthylalkohol an 1 Mol. des Isatogens (V.) erhalten, das jedoch nicht identisch ist mit dem stabilen, in der Hitze erhaltenen Isomeren (vgl. Ruggli, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 5; C. **1919**. I. 289). Zerfällt schon bei 100° wieder in die Komponenten. — Die Additionsverbb. haben der angenommenen Struktur entsprechend keinen chinoiden Charakter mehr u. sind hellerfarbig als das tiefrote Nitrophenylisatogen. Ihre Beständigkeit nimmt in folgender Reihenfolge ab: Acetylchloridmethylalkoholverb., (II.), (IV.), (III.), (V.), (I.). — Vff. bestätigen den Befund Hellers (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 475; C. **1922**. I. 868), daß die als Isomeres des Isatogensäureesters beschriebene Verb. ein Additionsprod. mit 1 Mol. CH_3OH ist. Dagegen wurden die früher beschriebenen Isomeren des Nitrophenylisatogens u. Carbäthoxyphenylisatogens durch erneute Beststs. als wahre Isomere erkannt. Die Möglichkeit der Anlagerung wie der Isomerisation wurde durch den verschiedenen Verlauf der Rk. bei Einw. von alkoh. HCl auf Nitrophenylisatogen in der Kälte u. in der Wärme bewiesen. Die früher gefundene Schmelzpunktsdepression des Oxims des Isonitrophenylisatogens mit dem N-Oxim der chinoiden Form konnte nicht mehr beobachtet werden, was auf Identität der beiden Oxime hindeutet.











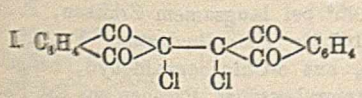
Experimentelles. *Verb.* $C_{16}H_{11}O_5N_2Cl$ (I.), aus Chlf. + PAe. Prismen, swl. in Ä. oder Aceton, leichter l. in w. Bzl. oder k. Chlf. — *Verb.* $C_{16}H_{13}O_6N_2$ (III.), aus Chlf. + PAe., gelbe Nädelchen. Zerfällt bei 125° in die Komponenten, ebenso in sd. alkoh. Lsg. Zeigt keine oxydierenden Eigenschaften. — *Verb.* $C_{22}H_{16}O_7N_4$ (II.), aus Aceton gelbes Pulver, F. 214°. — *Acetylchloridmethylalkoholumsetzungsprod.*, $C_{17}H_{14}O_6N_2$, aus I. in Chlf.-Lsg. u. CH_3OH, aus CH_3OH gelbe Substanz, F. 164,5°, zeigt keine oxydierenden Eigenschaften. — *Äthylalkoholprod.*, $C_{18}H_{16}O_6N_2$, wie Methylderiv., aus Eg. Krystalle, F. 144,5—145° (ab 170° Zers.) — *Verb.* $C_{18}H_{14}O_7N_2$ (IV.), aus Essigester gelbe Nädelchen, vom F. 193—195° bei langsamem, 195—198° bei schnellem Erhitzen (Zers.). Sehr langsam erhitzt, tritt Zerfall bereits bei 170° unter Rotfärbung ein. — *Verb.* $C_{16}H_{14}O_5N_2$ (V.), bräunlichgelbe Blättchen. — *Isonitrophenylisatogen*, $C_{14}H_8O_4N_2$, aus 2 g Nitrophenylisatogen in 80 ccm Amylalkohol durch Einleiten von HCl-Gas bei 100—125° 15 Minuten, 125 bis 127° 60 Minuten u. 125—130° 15 Minuten lang, aus Eg., Essigester oder Bzl. Krystalle, F. 152°. — *Iso-6-carbäthoxy-2-phenylisatogen*, $C_{17}H_{13}O_4N$, wie früher, F. 102 bis 103°. Reagierte nicht mit Diazomethan. — *N-Oxy-α-methoxy-α-carbomethoxy-β-ketodihydroindol*, $C_{11}H_{11}O_5N$, von ungefährem F. 165° (ab 150° Zers. u. Braunfärbung). Die Lage des Zers.-Punktes hängt von der Art des Erhitzens ab. (Helv. chim. Acta **6**. 594—604. Basel, Anstalt für organ. Chem.) Bock.

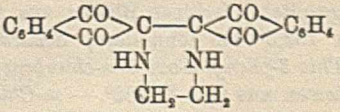
N. A. Rosanow, *Spektrographische Untersuchungen der Azolderivate. I. Pyrazol und seine Derivate.* Vf. untersucht die Änderung der Absorption in der Reihe Pentan-Pentamethylen-Pyrrol-Pyrazol-Pyrazolin. Die Daten für die zwei ersten Körper sind in seiner ersten Arbeit (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 591; C. **1916**.

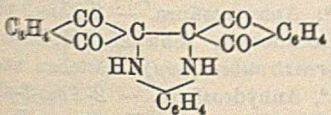
I. 925) angeführt, die für Pyrrol in der Mitteilung von Purvis (Journ. Chem. Soc. London **97**. 2535; C. **1911**. I. 563). *Pyrazol*-stetige, im Vergleich mit Pentamethylen zum sichtbaren Spektrum verschobene Absorption, schwaches Umbiegen der Kurve Schichtdicke—Frequenz bei $1/\lambda = 4420-4480$. *Pyrazolin* — eine schwächere stetige Absorption. Außerdem sind die Spektra folgender Verbb. gemessen: *3-Methyl-5-chlorpyrazol*, *3,5-Dimethylpyrazol*, *1,3,5-Trimethylpyrazol*, *3,4,5-Trimethylpyrazol*, *3,5-Dimethyl-4-nitropyrazol* (Absorptionsmaximum bei $1/\lambda = 3620$), *1-Phenylpyrazol* u. *3,5-Diphenylpyrazol* (Absorptionsbande bei $1/\lambda = 3930-3950$), *3-Phenyl-5-chlorpyrazol* (ein Streifen bei ca. $1/\lambda = 4000$, ändert sich bei B. des Chlorhydrates), *1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* u. *1-o-Tolyl-5-methyl-3-chlorpyrazol* (bei $1/\lambda = 3740$ bis 3780), *1-o-Tolyl-3-methyl-5-chlorpyrazol*, *1-o-Tolyl-3,4-dimethyl-5-chlorpyrazol*, *Pyrazolon* (in alkoh. Lsg. $1/\lambda = 4120$, von Alkali nicht beeinflußt), *3-Methyl-5-pyrazolon* (dasselbe), *3-Phenyl-5-pyrazolon* (fluorescierend), *1-Phenyl-5-pyrazolon*, *1-Phenyl-3-chlor-5-pyrazolon*, *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, *1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon*, *1-o-Tolyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon*, *1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon* (*Antipyrin*), *1-o-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon* ($1/\lambda =$ ca. 3700), *1-Phenyl-3-oxy-5-pyrazolon* ($1/\lambda = 4250$), *1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon*, *1-o-Tolyl-5-methyl-3-pyrazolon*, *1-p-Bromphenyl-5-methyl-3-pyrazolon* ($1/\lambda = 3700$), *1-m-Nitrophenyl-5-methyl-3-pyrazolon* ($1/\lambda =$ ca. 4000), *1-p-Nitrophenyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon* (*Pikrolonsäure*) ($1/\lambda =$ ca. 3570 u. 4170), *Glyoxalin* ($1/\lambda = 3770$ u. 3000) u. *Thiazol*. Die Verbb., wo die Absorptionsstreifen nicht angegeben sind, weisen eine stetige Absorption auf. — Die Ergebnisse stimmen mit der Ansicht überein, nach welcher für die selektive Absorption das Vorhandensein einer ungeraden Zahl ungesätt. Radikale nötig ist. (Journ. Russ. Physiol.-Chem. Ges. **48**. 1221—50. 1916. Woronesh.) Bikerman.

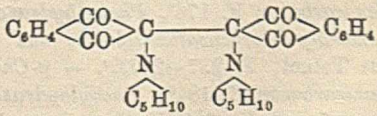
Graham Edgar und **W. S. Hinegardner**, *Die Darstellung von Kreatinin aus Kreatin*. (Vgl. Graham, Journ. Biol. Chem. **56**. 1; C. **1923**. IV. 228.) Käufl. Kreatin wird quantitativ in Kreatininhydrochlorid verwandelt durch Verdampfen zur Trockne auf dem Wasserbad mit HCl-Überschuß (Doppeltes Gew. 6 n.) oder bei Zimmertemp. durch gasförmige HCl. Das Kreatininhydrochlorid wird durch konz. NH_3 in die Base verwandelt. Ausbeute etwa 90%. (Journ. Biol. Chem. **56**. 881 bis 886. Univ. of Virigina.) Müller.

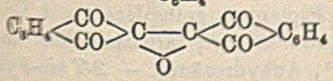
Dan Radulescu, *Über die Spirane*. XII. Mitteilung. *Beitrag zur Untersuchung der heterocyclischen Dispirane und der Natur der basischen Eigenschaften der Iminogruppe*. (Vorläufige Mitteilung.) (XI. vgl. Bulet. Societaţ. de Ştiinte din Cluj **1**. 335; C. **1923**. III. 140.) Es gelingt Vf. nunmehr, heterocycl. Dispirane durch Einw. von o-Diaminen auf Dichlorbisdiketohydrinden (I.) (Gabriel u. Leupold, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 1159; C. **98**. II. 95) mit oft fast quantitativer Ausbeute darzustellen. — *Piperazin-bis-3-1,3-diketohydrinden-2,2,3,2-dispiran*, $C_{20}H_{14}O_4N_2$ (II.). Citronengelbe Prismen. F. 249° (korr.). Mit Hilfe von Äthylendiamin. — *Spiran* $C_{24}H_{14}O_4N_2$ (III.), mikrokrystallin. braune Prismen, F. 272° (korr.). Bemerkenswert ist die erstaunliche Abschwächung des bas. Charakters dieser Verbb. Spiran II.

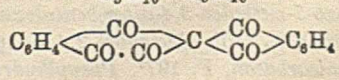
I. 

II. 

III. 

IV. 

V. 

VI. 

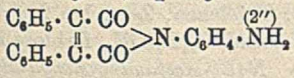
ist unl. in verd. Säuren, seine Basizität entspricht der des Diphenylamins oder des Dihydroacridins. Spiran III. ist so gut wie nicht mehr basisch. Die Erklärung liefert die Thielesche Theorie der Partialvalenzen, analog, wie dadurch die geringe Basizität des Pyrrols, Indols etc. erklärt wird. Einw. von Na-Alkoholat führt zu Salzen. So lösen sich II. u. III. in Na-Alkoholatlsg. mit goldgelber Farbe; W. hydrolysiert nur teilweise, viel W. u. Säuren fällen die Spirane wieder. Anders verhalten sich Spirane mit tertiärem N, wie *N,N'-Dipiperidylbis-1,3-diketohydrinden* (IV.), Prismen, F. 174°, dem Bichromat zum Verwechseln ähnlich. — *Diäthylaminoderiv.*, blaßgelbe Prismen, F. 129°. — *Dibenzylaminoderiv.*, citronengelbe Nadeln, F. 178°. Diese analog gebauten Verbb. sind sowohl in verd. Säuren wie in Alkalialkoholaten unl. Vf. streift kurz zur Erklärung der Verminderung der Basizität die Elektronentheorie u. folgert, daß die den Aminen entsprechenden OH-Derivv. stark sauer sein müßten. Tatsächlich ist das *Dioxybisdiketohydrinden* (Gabriel u. Leupold, l. c.) eine ziemlich starke, in verd. NH_3 u. Na_2CO_3 l. Säure. — Das von Gabriel u. Leupold (l. c.) fälschlich als *Bisdiketohydrindenoxyd* (V.) beschriebene Prod. ist in Wirklichkeit ein *Spiranpinakon* (VI.). Schwache Alkalien u. w. Säuren spalten es quantitativ in Diketohydrinden u. seine Zersetzungsprodd. u. in Phthalonsäure. (Bulet. Societat. de Ştiinte din Cluj 1. 356—60. Cluj.) Sielisch.

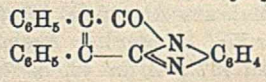
Ragnar Söderquist, *Darstellung von aromatischen α-Ketonsäuren.* Vf. bespricht die bisherigen Methoden u. wendet auf Vorschlag von Holmberg (Journ. f. prakt. Ch. [2] **84.** 634; C. **1912.** I. 1550) die Kondensation von Aldehyden mit 2-Thio-3-phenyl-4-oxooxazolidin an. Nach Oxydation u. unter Aufspaltung des substituierten Oxazolidinringes entstehen die gesuchten aromat. α-Ketonsäuren u. Phenylsenföl. Die Kondensation geht leicht in Essigsäureanhydrid in Ggw. von H_2O freiem Na-Acetat vor sich; die Aufspaltung des durch Oxydation entstandenen Aryldioxyoxazolidins erfolgt leicht u. rasch bei Zimmertemp. durch Na-Alkoholat. Die Verbb. lassen sich durch fraktionierte Krystallisation trennen, oder die Ketosäure als Bisulfitverb. abscheiden. Außerdem entsteht nebenher eine weitere Verb. mit Säurecharakter, deren Analyse es sehr wahrscheinlich macht, daß diese Verb. aus 2 Mol. Ketosäure weniger 1 Mol. H_2O besteht; Vf. nennt dieselben „Anhydrosäuren".

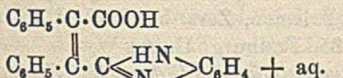
Versuche. *2-Thio-3-phenyl-4-oxo-5-benzaloxazolidin*, aus Benzaldehyd u. 2-Thio-3-phenyl-4-oxooxazolidin; F. 185—185,5°. Durch Oxydation mit HNO_3 entsteht *2,4-Dioxo-3-phenyl-5-benzaloxazolidin*, farbloser Nd. aus Eg., F. 238—239°. Mit Na-Alkoholat entstehen Phenylsenföl, bezw. Phenylurethan, die sog. Anhydrosäure u. die bekannte *Phenylbrenztraubensäure*, F. 156—157°, identifiziert als Na-Salz, Semicarbazon (F. 179,5°), Phenylhydrazon (F. 161°) u. Überführung in α-Oxo-β-phenyl-γ-benzylbutyrolacton (F. 171—172°). — *2-Thio-3-phenyl-4-oxo-5-o-chlorbenzaloxazolidin*, aus o-Chlorbenzaldehyd u. obigem Oxazolidin; schwach gelbliche Haare oder Prismen aus Eg., F. 141,5°; durch Oxydation: *2,4-Dioxy-3-phenyl-5-o-chlorbenzaloxazolidin*, farbloser Nd. aus Essigsäure, F. 152°, *o-Chlorphenylbrenztraubensäure*, zugespitzte, farblose Blätter aus A.-W.; F. 145° bei langsamem Erhitzen, F. 152 bis 152,5° bei schnellem, *Semicarbazon*: F. 167,5°; *Phenylhydrazon*: F. 141°. — *2-Thio-3-phenyl-4-oxo-5-m-chlorbenzaloxazolidin*, aus o-Chlorbenzaldehyd, hellgelbe Prismen aus Eg., F. 192°. — *m-Chlorphenylbrenztraubensäure*, Prismen aus Bzl.-PAe., *Semicarbazon* F. 176°, *Phenylhydrazon* F. 141°; Anhydrosäure. — *2-Thio-2-phenyl-4-oxo-5-p-chlorbenzaloxazolidin*, aus p-Chlorbenzaldehyd; schwach gelblicher Nd. aus Toluol, F. 237—237,5°. — *p-Chlorphenylbrenztraubensäure*, Blättchen aus W., *Semicarbazon* F. 184°, *Phenylhydrazon* F. 164°, Anhydrosäure. — *2-Thio-3-phenyl-4-oxo-5-methylen-3,4-dioxybenzaloxazolidin*, aus Piperonal, gelbe Haare aus Eg. oder Toluol, F. 240°. *Methylen-2,4-dioxyphenylbrenztraubensäure*, farblose Blätter aus Eg., *Semicarbazon*, F. 197°, *Phenylhydrazon* F. 144°, Anhydrosäure. — *2-Thio-3-phenyl-*

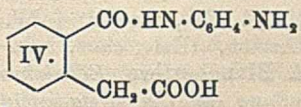
4-oxo-5-m-nitrobenzaloxazolidin, aus m-Nitrobenzaldehyd, gelber Nd. aus Eg., F. 207°. — *2-Thio-3-phenyl-4-oxo-5-o-acetoxybenzaloxazolidin*, aus Salicylaldehyd, gelbliche Prismen aus Eg., F. 162,5—163°. (Svensk Kem. Tidskr. **34**. 189—92. 1922.) RASZFELD.

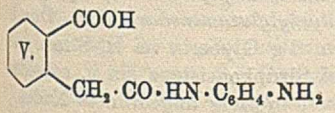
A. Bistrzycki und **Karl Fässler**, *Über die Einwirkung von o-Phenylendiamin auf die Anhydride der Diphenylmalein-, der Homophthal- und der Diphensäure.* Die aus den Anhydriden der Diphenylmalein-, der Homophthal- u. Diphensäure mit o-Phenylendiamin erhaltenen Prodd. sind in Färbung u. Verh. nicht gleichartig dem Kondensationsprod. aus Phthalsäureanhydrid u. o-Phenylendiamin dem Benzoylenbenzimidazol (vgl. THIELE u. FALK, LIEBIGS ANN. **347**. 114; C. **1906**. II. 775), dessen gelbe Färbung bemerkenswert ist, weil es aus 2 farblosen Doppelringen besteht. Die Kondensation des Diphenylmaleinsäureanhydrids in h. alkoh. Lsg. ergibt das *N-(2''-Aminophenyl)-diphenylmaleinimid* (I.). Dieses gelbe Prod. geht beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in das braune (*α,β-Diphenylacrylen*)-*2,1-benzimidazol* (II.) über. Kann auch durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen der Komponenten, aber in geringerer Ausbeute, erhalten werden. Durch KOH wird sie zur *β-(Benzimidazolyl-2'')-α,β-diphenylacrylsäure* (III.) aufgespalten. — Die Kondensation von Homophthalsäureanhydrid ergibt nach obiger Methode das *2-(Carboxymethyl)-benz-(2'-aminoanilid)* (IV.) oder die *Phenylacet-2'-aminoanilid-2-carbonsäure* (V.). Die Verb. gibt beim Erhitzen unter Abspaltung von W. ein gelbes Prod., *o-Phenylenacetyl-2,1-benzimidazol* (VI.) oder *o-Benzoylen-2-methylbenzimidazol* (VII.). Gegen Aufspaltungsmittel erwies sich der Ring als durchaus beständig. Die Verb. kann auch durch Zusammenschmelzen der Komponenten in äquimolekularen Mengen erhalten werden. — Diphensäureanhydrid gibt bei analoger Kondensation *Diphen-2''-aminoanilidsäure* (VIII.). Kann auch aus den Komponenten in k. Bzl.-Lsg. neben X. erhalten werden. Bei langem Kochen in A. geht sie in X. über, u. beim Erhitzen für sich spaltet sie 2 Mol. W. ab. Es entsteht das farblose *2',1-(o-Benzoylen)-2-phenylbenzimidazol* (IX.). Wird auch durch Zusammenschmelzen der Komponenten bis 150° in gleicher Ausbeute erhalten. Die in dieser Verb. enthaltene Ringkondensation ist bisher ohne Analogon. Sie ist leicht aufspaltbar zur *2''-(Benzimidazolyl-2'')-diphenyl-2-carbonsäure* (X.), deren *Amid* u. *Phenylhydrazid*

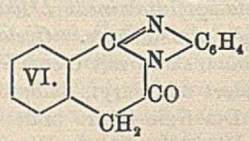
I. 

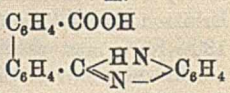
II. 

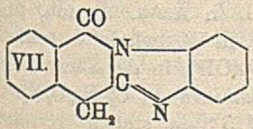
III. 

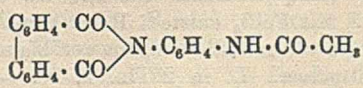
IV. 

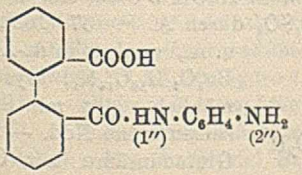
V. 

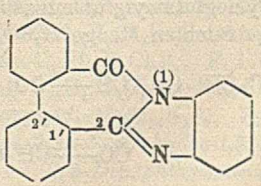
VI. 

X. 

VII. 

XI. 

VIII. 

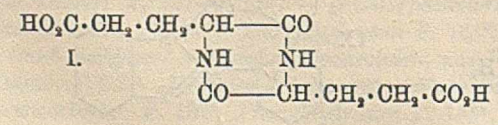
IX. 

dargestellt wurden. — *N-(2''-Acetaminophenyl)-diphenimid* (XI.) entsteht beim Stehenlassen der Diphenaminoanilidsäure mit Acetylchlorid.

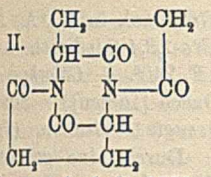
Experimentelles. *N-(2''-Aminophenyl)-diphenylmaleinimid*, $C_{22}H_{16}O_2N_2$ (I.), orangegelbe, mkr. prismat. Nadeln; wl. in A. oder Bzl., zl. in Aceton oder Eg.; F. 207—208° (Zers.). — *Acetylverb.* Aus A. gelbe Prismen oder sechsseitige Täfelchen, F. 224°; sl. in Eg. oder Aceton, wl. in A. — *(α,β-Diphenylacrylen)-2,1-benzimidazol*, $C_{22}H_{14}ON_2$ (II.). Aus A. oder Eg. braune Nadeln, F. 186°, ll. in sd. Bzl., Chlf., Eg. In konz. H_2SO_4 l. mit braunroter Farbe. — *β-(Benzimidazolyl-2'')-α,β-diphenylacrylsäure*, $C_{22}H_{16}O_2N_2 \cdot H_2O$ (III.), farblose Krystalle, swl. in Bzl. u. Aceton, F. 186° (Zers.), geht beim Erhitzen wie auch der Äthylester in die Ausgangsverb. zurück. Enthält nach Trocknen im Vakuum 1 Mol. W. Aus absol. A. Nadeln mit 1 Mol. A. $C_{22}H_{16}O_2N_2 \cdot C_2H_6O$. — *Äthylester*, $C_{24}H_{20}O_2N_2$, farblose Nädelchen, ll. in A., Ä., Aceton. — *Anilid*, $C_{28}H_{21}ON_3$, aus Propylalkohol oder h. Nitrobenzol farblose Nädelchen, bei 240° Gelbfärbung, F. 278° (Zers.). — *2-(Carboxymethyl)-benz-(2'-aminoanilid)*, $C_{15}H_{14}O_3N_2$ (IV. oder V.), aus A. farblose, rhomb. Blättchen, zl. in h. Eg., wl. in A., swl. in Xylol. Von 150° an Gelbfärbung, kein F. — *o-Phenylenacetyl-2,1-benzimidazol*, $C_{15}H_{10}ON_2$ (VI. oder VII.), aus viel Eg. gelbe Prismen, aus Propylalkohol gelbe Nadeln; ll. in sd. Acetanhydrid mit blauvioletter Farbe; swl. in anderen Lösungsmitteln. In konz. H_2SO_4 l. mit violettbrauner Farbe. Zers. bei 345°. — *Diphen-2''-aminoanilidsäure* (VIII.), aus Bzl. rhomb. Täfelchen, F. 165° (Zers.), wl. in A., Bzl., swl. in Chlf. Verb. $C_{20}H_{16}O_3N_2 \cdot C_2H_6O$ aus VIII. u. A., ab 123° Zers., l. in verd. $Na_2Cr_2O_7$-Lsg., aus der sie alkoholfrei durch verd. Essigsäure gefällt wird. Ag-Salz, $C_{22}H_{15}O_3N_2Ag$.

2',1-(o-Benzoylen)-2-phenylbenzimidazol, $C_{20}H_{12}ON_2$ (IX.), aus Acetanhydrid u. A. mkr. Nädelchen, F. 177—178°; zl. in sd. Bzl., noch leichter in Chlf. In H_2SO_4 l. ohne Färbung. — *2'-(Benzimidazolyl-2'')-diphenyl-2-carbonsäure*, $C_{20}H_{14}O_2N_2$ (X.), aus A. farblose Prismen, F. 206—207°, mäßig l. in h. A., wl. in Aceton, swl. in Xylol, ll. in Eg. Ag-Salz, $C_{20}H_{13}O_2N_2Ag$. — *Äthylester*, $C_{22}H_{18}O_2N_2$, aus A. oder Aceton + W. farblose Prismen, F. 143° (Zers.). — *Amid*, $C_{20}H_{15}ON_3$, aus A. farblose Prismen, Zers. bei 227°, zl. in A., wl. in Ä., swl. in Aceton. — *Anilid*, $C_{26}H_{19}ON_3$, weiße Krystalle, aus Aceton + W. farblose, rhomb. Täfelchen, Zers. bei 248°; ll. in h. A. oder Eg., leichter l. in Aceton. — *Phenylhydrazid*, $C_{26}H_{20}ON_4$, farblose Blättchen, Zers. bei 157°, ll. in sd. A. oder Aceton. — *N-(2''-Acetaminophenyl)-diphenimid*, $C_{22}H_{16}O_3N_2$ (XI.), aus Eg. + W. farblose Prismen, Zers. bei 233°, ll. in h. Eg., A. oder Aceton. (Helv. chim. Acta **6**. 519—35. Freiburg, Univ.) Bock.

A. Blanchetière, *Einwirkung des Glycerins in der Wärme auf Glutaminsäure: Gewinnung der Cycloglutamylglutaminsäure (oder 2,5-Diacipiperazin-3,6-dipropionsäure) und der Glutamylglutaminsäure. Cycloglutamylglutaminsäure* (I.). Durch Erhitzen von 1,47 g Glutaminsäure mit 6 ccm W. u. 6 g Glycerin im H_2-Strom auf 130—140°; man neutralisiert mit Baryt, dampft auf Sirupkonsistenz ein u. scheidet das Ba-Salz mit A. ab. Die freie Säure bildet rosettenförmig angeordnete Nadeln, F. 151° (Maquennescher Block). Ll. in W. u. A., l. in Ä. u. Aceton, unl. in Toluol. Mit $FeCl_3$ entsteht Rotfärbung. Ba-Salz, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. Cu-Salz. Durch Eindampfen der blauen Lsg. von $Cu(OH)_2$ in der Säure. Grünes Krystallpulver. L. in 2 Tln. k. W. — *Glutamylglutaminsäure*, $C_{10}H_{16}O_7N_2$. Man läßt Cycloglutamylglutaminsäure mit 4 Mol. n. NaOH 5 Stdn. stehen, versetzt mit der äquivalenten Menge H_2SO_4 u. fällt Na_2SO_4 durch A. F. 167—168°. Sll. in W. u. A., weniger in A.-Ä. Ba-Salz, $Ba_3C_{20}H_{36}O_{14}N_4$, krystallisiert allmählich, gibt mit Schwermetallsalzen keine Ndd. — Erhitzt man Glutaminsäure mit Glycerin auf



I.



II.

$HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{NH_2}{|}}{CH} \cdot CO \cdot NH \cdot \underset{\underset{CO_2H}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ III.

$HO_2C \cdot \underset{\underset{NH_2}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot \underset{\underset{CO_2H}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ IV.

Tempp. oberhalb 150°, so entsteht, nach dem Verh. gegen Alkali zu urteilen, ein Anhydrid der Formel II., das eine schwache Biuretrk. gibt. Durch Einw. von Alkalien kann es zu den Peptiden III. u. IV. aufgespalten werden; das erhaltene Peptid gibt keinen Nd. mit Bleiacetat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **31**. 1045 bis 1063. 1922.) Richter.

Praphulla **Chandra Guha**, *Ringschluß bei Hydrazodithio- und -monothiodicarbonamiden unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 1502; C. **1923**. I. 331.) Essigsäureanhydrid verwandelt *Hydrazodithiodicarbonamid* in ein Diacetylderiv. des *2,5-Diimino-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiodiazols*, aus dem sich die Acetylgruppen leicht abspalten lassen. In derselben Weise reagieren auch alle substituierten Dithiocarbonamide, — *Hydrazomonothiodicarbonimid* dagegen verliert NH_3 u. geht in ein Ketoiminothiodiazol über:

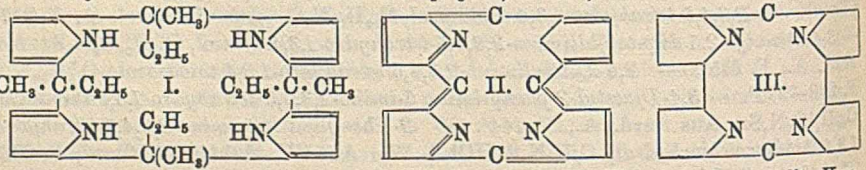
$$H_2N{-}CS{-}NH \cdot NH \cdot CS{-}NH_2 \longrightarrow HN : \underset{\underset{S}{\smile}}{\overset{\overset{NH}{|}}{C} \quad \overset{\overset{NH}{|}}{C}O}$$

Experimentelles. *3,4-Diacetyl-2,5-diimino-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $C_8H_8O_2N_4S$. Man erhitzt (15 Min.) die Hydrazoverb. mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Aus Eg. oder viel W., F. oberhalb 315°. — *2,5-Diimino-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiodiazolchlorhydrat*, $C_2H_4N_4S \cdot HCl + H_2O$. Durch Kochen mit konz. HCl (5 Min.). Aus W. Nadeln, F. 241°. — *Freie Base*, $C_2H_4N_4S$, F. 210—211°, sll. in W. Gibt mit HNO_2 einen schokoladefarbenen Nd., der sich in Alkali mit tiefroter Farbe l. Pikrat. Färbt sich bei 250° dunkel, schm. nicht bei 265°. — *3,4-Diacetyl-2,5-dimethylimino-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $C_8H_{12}O_2N_4S$. Aus W. Nadeln, F. 219°. — *2,5-Dimethylimino-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiodiazolchlorhydrat*, $C_4H_8N_4S \cdot HCl$. Aus W., F. 235°. — *Freie Base*, $C_4H_8N_4S$. Aus A., F. 180°; wl. in W. — *Nitrosoderiv.*, $C_4H_7(NO)N_4S$. Aus verd. A. goldgelbe Krystalle, F. 151°. — Pikrat, F. 205°. — *3,4-Diacetyl-2,5-diallylimino-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $C_{12}H_{16}O_2N_4S$. Aus W., F. 113°. — *2,5-Diallylimino-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $C_8H_{12}N_4S$. Aus verd. A., F. 151°, wl. in W. — *3,4-Diacetyl-2,5-diphenylimino-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $C_{18}H_{16}O_2N_4S$. Aus Bzl. + A., F. 224°. — *2,5-Diphenylimino-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $C_{19}H_{12}N_4S$. Aus viel absol. A., F. 247°. — *3,4-Diacetyl-2,5-di-p-tolyldiimino-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiazol*, $C_{20}H_{20}O_2N_4S$. Aus verd. A., F. 235°. — *2,5-Ditolylimino-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $C_{16}H_{16}N_4S$, F. 249—250°. — *3,4-Diacetyl-2-phenylimino-5-imino-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $C_{12}H_{12}O_2N_4S$. Aus verd. A., F. 144°. — *2-Phenylimino-5-imino-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiodiazolchlorhydrat*, $C_8H_8N_4S \cdot HCl + W$. Aus W., F. 144°. — Pikrat, F. 226°. *Freie Base*, $C_8H_8N_4S$. Aus verd. A. mattgelbe Blättchen, F. 215°. — *p-Bromphenylhydrazodithiodicarbonimid*, $C_{14}H_{12}N_4Br_2S_2$. Aus A., F. 213°. — *3,4-Diacetyl-2,5-di-p-bromphenylimino-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $C_{18}H_{14}O_2N_4Br_2S$, F. 229°. — *2,5-Di-p-bromphenylimino-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $C_{14}H_{10}N_4Br_2S$. Aus verd. A., F. 241°. — *m-Chlorphenylhydrazodithiodicarbonimid*, $C_{14}H_{12}N_4Cl_2S_2$, F. 170°. — *2,5-Dichlorphenylimino-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $C_{14}H_{10}N_4Cl_2S$. Aus 60%ig. A., F. 186—187°. — *Hydrazodi-α-naphthyldithiodicarbonamid*, $C_{22}H_{18}N_4S_2$, F. 265°, Sintern bei 235°. — *2,3-Diacetyl-2,5-di-α-naphthylimino-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $C_{28}H_{20}O_2N_4S$. Aus Ä. + viel Bzl., F. 270°. — *2,5-Dinaphthyliminotetra-*

hydrothiodiazol, $C_{22}H_{16}N_4S$. Aus verd. Pyridin, F. 275—276°, unl. in W., A., Ä., Aceton u. Bzl. — *3,4-Diacetyl-2,5-ketoimino-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiodiazol.* Aus W., F. 295°. — *Freie Base*, $C_2H_8ON_3S$. Aus A. Blättchen, F. 240°. — *Chlorhydrat*, F. 107—108°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 1036—42. Dacca [Indien].) SONN.

Chamié, *Die durch Hydratation des Chininsulfats erzeugte Ionisation.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 251; C. **1923**. I. 1186.) Durch eine genauere Messungen gestattende Versuchsanordnung hat Vf. die früher erhaltenen Versuchsergebnisse zu bestätigen gesucht u. folgende Tatsachen festgestellt: 1. Bei einer vollständigen Entwässerung ist die Menge des Hydratationswassers 4,81% vom Gewicht des Salzes. 2. Die Zeitdauer des Hydratationsphänomens, wie man sie entweder aus der Gewichtszunahme oder der Verminderung des Sättigungsstromes herleitet, ist der oberflächlichen Schichtdichte, die bei den Verss. zwischen 2 u. 7 mg pro qcm betrug, proportional. 3. Für gleichgroße Salzmengen, die mit verschiedenen Oberflächendichten geschichtet sind, erweisen sich die Maximalintensitäten als umgekehrt proportional den DD. 4. Die Kurven, welche die Abnahme des Ionisationsstromes in der Nähe der Sättigung darstellen, sind symmetr. zu den Kurven der Gewichtszunahme in Bezug auf dieselbe Zeitachse. Alle Eigentümlichkeiten u. Deformationen finden sich auf beiden Kurven wieder; nur ist gegen das Ende der Erscheinung, wenn die Hydratation in den tieferen Schichten stattfindet, der Stromabfall stärker als die entsprechende Gewichtszunahme, weil die oberen Schichten Schirme bilden u. der Ionisationsstrom in stärkerem Maße abnimmt, auch wenn die Schichten nur dünn sind. 5. Für Mengen verschiedener Salze von gleicher D. sind die Intensitätsmaxima den Gewichtsmengen proportional. 6. Die während der Hydratation des Chininsulfats entwickelten Elektrizitätsmengen, die aus dem Flächeninhalt der Stromkurven ermittelt wurden, sind dem Gewicht der angewandten Salzmengen proportional. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 181—84.) BÖTTGER.

W. W. Tschelinzew und **B. W. Tronow**, *Versuche einer einfachen Kondensation des Pyrrols mit Methyläthylketon, Methylhexylketon, Versuche einer gemischten Kondensation mit Aceton und Methyläthylketon und ihre Beziehung zur Auffindung der Formel des Chlorophylls und des Hämins.* Das Ziel der Unters. ist es, festzustellen, ob die Konst. des Pyrrol-Aceton-Kondensats (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48**. 127; C. **1922**. III. 1296) auch anderen Kondensaten zukommt. — 13,5 g *Pyrrol* + 13,5 g *Methyläthylketon* + 100 g CH_3OH + 1 ccm HCl geben nach fraktionierter Krystallisation des Reaktionsprod. aus wss. A. 13 g einer Verb. vom F. 149,5—150,5° u. 1 g einer Verb. vom F. 162°. Die beiden haben die Zus. $C_{32}H_{44}N_4$ u. sind, wahrscheinlich, cis- u. trans-Isomere der Konst. (I.). Die tiefer schm. krystallisiert aus absol. A. mit $2C_2H_5OH$, F. 80°; auch das von DENNSTEDT

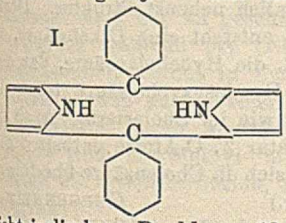


u. ZIMMERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 2449; C. **87**. 1346) dargestellte Kondensat enthielt, wahrscheinlich, CH_3OH u. nicht W. Das in Bzl. gel. Krystallalkoholat bewirkt eine auf eine starke Dissoziation deutende Gefrierpunktserniedrigung. — 6,5 g Pyrrol + 12 g *Methylhexylketon* + 30 g A. + 1 ccm HCl scheiden ein Öl aus, das, in Ä. aufgenommen u. mit A. gefällt, 1,3 g Krystalle u. 15 g teerartige Fl. lieferte. Der krystallin. Körper, $C_{48}H_{76}N_4$, F. 179°, wl. in A., ll. in Ä., Aceton, Bzl. u. $CHBr_3$, ist das gesuchte Kondensationsprod. — 6,7 g Pyrrol + 3,1 g *Aceton* + 3,9 g *Methyläthylketon* + 50 ccm A. + 1 ccm HCl gaben nach 24-stdg. Stehen 6,2 g *Verb.* $C_{30}H_{40}N_4$, F. 203—204°, ll. in Ä., Bzl., Aceton u. $CHBr_3$,

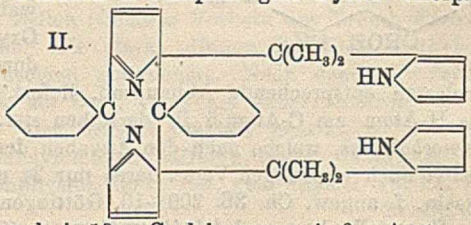
wl. in A. Bei gleichzeitiger Rk. mit zwei Ketonen liefert also Pyrrol ein die beiden Ketone in äquimolarer Menge enthaltendes Kondensationsprod. Wie in diesem sind auch in der Verb. I. sämtliche Imino-N-Atome frei; ihr H kann mit Hilfe von Organomagnesiumverbb. bestimmt werden. — In allen bisher untersuchten Kondensationsprodd. sind Pyrrolringe mittels eines C miteinander gebunden, eine unmittelbare Berührung wurde nicht beobachtet. Deshalb ist die Küstersche Formel (II.) der Willstätterschen (III.) auch für die Naturprodd. vorzuziehen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48**. 1197—1209. 1916. Moskau, Univ.) Bikerman.

W. W. Tschelinzew, B. W. Tronow und **S. G. Karmanow**, *Versuche über die einfache Kondensation des Pyrrols mit Cyclohexanon und anderen cyclischen Ketonen, Versuche über die gemischte Kondensation mit Aceton und Cyclohexanon und eine Folgerung betreffend die Fähigkeit verschiedener Ketone, sich mit Pyrrol zu kondensieren.* (Vgl. vorst. Ref.) 5 g *Pyrrol* + 13 g *Cyclohexanon* + 70 ccm A. + 2 Tropfen HCl, die Rk. wird durch mäßige Erwärmung eingeleitet. Die abgeschiedenen Krystalle werden mit A. gewaschen u. aus Bzl. umkrystallisiert: *Verb.* $C_{20}H_{16}N_2$ (I.), F. 272°, Ausbeute 6,5 g, die beiden Iminogruppen sind nicht substituiert, keine Färbung mit $FeCl_3$, roter Körper mit CH_3COCl, *Verb.* $C_{20}H_{16}N_2 \cdot AgNO_3$ mit alkoh. $AgNO_3$. — Mit Menthol, Fenchon u. Campher gibt Pyrrol amorphe,

I.



II.

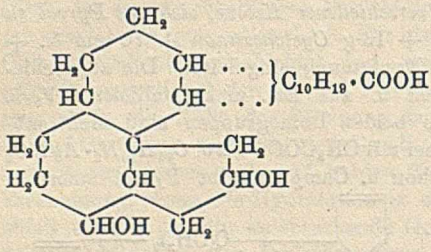


nicht isolierbare Prodd. — 13,5 g Pyrrol + 10 g Cyclohexanon + 6 g Aceton + 100 ccm A. + 1 ccm HCl lieferten 8 g Krystalle, die bei der Krystallisation aus Bzl. + CH_3OH drei Körper gaben: das Pyrrol-Aceton-Kondensat, das Pyrrol-Cyclohexanon-Kondensat u. die gemischte *Verb.* $C_{34}H_{44}N_4$ (II.), F. 218—220°, ll. in Ä. u. Bzl., wl. in A., nur zwei Imino-N frei sind. — Die Neigung der Ketone zur Kondensation: die Ausbeuten an Kondensationsprodd. betragen für Aceton 93,5%, Cyclohexanon 59%, Methyläthylketon 54%, Methylhexylketon 7%, Benzophenon 3%. Die Wärmetönungen der Rkk. von Ketonen mit Organomagnesiumalkoholaten (Tschelinzew, Höhere Valenzen der Sauerstoff-, Schwefel- u. Stickstoffverbb., Moskau 1912) nehmen in derselben Reihenfolge ab. Auch die Molekulargröße des Kondensats fällt vom Aceton (4 Mol. Pyrrol + 4 Mol. Keton) zum Cyclohexanon (2 Pyrrol + 2 Keton) u. zum Benzophenon (2 Pyrrol + 1 Keton). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48**. 1210—21. 1916.) Bikerman.

N. Zelinsky und **W. Ssadikow**, *Über die Hydrolyse der Eiweißstoffe mittels verdünnter Säuren.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **136**. 241; C. **1923**. III. 784.) Es zeigte sich, daß die Säurehydrolyse von Eiweiß einen sehr hohen Temp.-Koeffizienten hat. Bei Erwärmen auf 140—150° wird schon mit 4-, 2-, 1-, selbst 0,5%ig. HCl in 3—6 Stdn., bei 180° sogar schon in 1—3 Stdn. völlige Hydrolyse verschiedener Eiweißstoffe erreicht, ein Beweis, daß die Spaltung eine katalyt. Rk. ist. Das Verf. kann für die Zers. ganzer Organismen verwendet werden; bei stark entwickeltem Knochensystem empfiehlt sich Anwendung etwas größerer HCl-Mengen (4%ig), wobei auch das Skelett größtenteils in Lsg. geht. Auch mit Ameisensäure kann die Hydrolyse bei 180° durchgeführt werden, bei Horn, Federn, Kollagen, Casein, Blutfibrin (Pferd) mit 10%ig., bei Eialbumin vollständig erst mit 50%ig. Säure. Essigsäure ist gleichfalls verwendbar, braucht aber längere Zeit. — Bei der Hydrolyse mit verd. Säuren entstehen keine Huminsubstanzen, die Hydrolysate sind (bis

auf eine schwach dunkle Färbung bei Verwendung ganzer Organismen) vollkommen durchsichtig oder nur schwach gelb; unl. Prodd. (Fette, Fettsäuren, Cholesterin usw. schwimmen auf der Oberfläche). — Unter den Spaltprodd. dieser Art Hydrolyse finden sich neben Aminosäuren auch *Polypeptide* u. eine bedeutende Menge verschiedener Anhydride (*Diketopiperazine*). (Biochem. Ztschr. **138.** 156—60. Moskau, Univ.) Spiegel.

A. Windaus, *Über verwandschaftliche Beziehungen zwischen Cholesterin und Gallensäuren.* Die durch die neueren Arbeiten des Vfs. u. von Wieland ermittelten Zusammenhänge zwischen Cholesterin u. seinen chem. u. biolog. Umwandlungsprodd. — Cholesten, Cholestan, Pseudocholesten, Pseudocholestan, Koprosterin, Cholestanol, Hyocholansäure, Cholansäure, Cholsäure, Desoxycholsäure, Lithocholsäure — werden an Hand von Formeln klargelegt. Die aus Schweinegalle bereitete *α-Hyocholsäure* besitzt entgegen den Angaben der Literatur nicht die Zus. $C_{25}H_{40}O_4$, sondern $C_{24}H_{40}O_4$. Sie wird als Isomeres der Desoxycholsäure, als Hyodesoxycholsäure bezeichnet u. besitzt wahrscheinlich nebenst. Struktur. Durch Oxydation entsteht eine Diketosäure, die durch Red. die Hyocholansäure, das dem Cholestan entsprechende Abbauprod. liefert. Die Hyodesoxycholsäure trägt also das H-Atom am C-Atom 5 in derselben ster. Lage wie im Cholesterin. Auch die *Chenocholsäure*, welche nach den Angaben der Literatur 27 C-Atome enthalten soll, besitzt nach vorläufigen Verss. deren nur 24 u. läßt sich in Cholansäure überführen. (Ztschr. f. angew. Ch. **36.** 309—10. Göttingen, Univ.) Guggenheim.



Georg Barkan und **Adalbert Gaspar**, *Zur Frage der Reversibilität der Fibringerinnung.* II. (I. vgl. Barkan, Biochem. Ztschr. **136.** 411; C. **1923.** III. 784.) Ohne Kalkzusatz, nur durch zugefügtes Thrombin (Serum) zur Gerinnung gebrachtes Fibrin löst sich im Gegensatz zu Fibrin aus Oxalat- u. Fluoridplasma nicht in 0,02%ig. NaOH. Derart gewonnenes Fibrin wird aber durch nachträgliche Einw. von Na-Oxalat oder NaF leichter in Alkali l. Die Alkalilöslichkeit ist also von der vorausgegangenen Salzeinw. abhängig. Eine Reversibilität der Fibringerinnung gibt es nicht. (Biochem. Ztschr. **139.** 291—301. Würzburg, Univ.) Wolff.

G. Fanconi, *Zur Frage des sogenannten künstlichen Globulins.* Eine aus Pferdeserum hergestellte Albuminlsg. wurde nach Moll oder nach Ruppel so behandelt, daß sich die Fällbarkeit des Eiweißes durch Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ nach der Globulinseite hin verschob. Die so gewonnenen „künstlichen Globuline" sind weder mit den natürlichen aus dem gleichen Serum noch untereinander ident. u. entfalten auch nicht die Antigenfunktionen der natürlichen Serumglobuline, wie sich aus Anaphylaxieverss. an Meerschweinchen ergab. Es ist also nicht bewiesen, daß Albumin in vitro in echtes Globulin umgewandelt werden kann. (Biochem. Ztschr. **139.** 321—35. Basel, Hygien. Inst. d. Univ.) Wolff.

A. J. J. Vandevelde, *Über die Metallverbindungen der Proteine.* Nach eingehenden Unterss. von Ndd. aus Cu-Salzen u. Milchproteinen ergibt sich, daß zwischen Proteinen u. Cu-Salzen kein Gleichgewicht besteht, was der Theorie von Galeotti (Ztschr. f. physiol. Ch. **40.** 492; C. **1904.** I. 677) widerspricht. Nur das Kation beteiligt sich an der Rk., vom Anion sind nur Spuren im Nd. zu finden, doch übt es einen Einfluß auf den Gehalt an Cu im Nd. aus. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **42.** 620—22. Gand.) Josephy.

G. Marchiolo, *Charakterisierung des Cantharidins. Eine neue Extraktionsmethode.* Das auf Cantharidin zu prüfende Material wird zunächst in getrocknetem

Zustand durch Behandlung mit A. u. PAe. von Fetten usw. befreit u. aus dem Rückstand das Cantharidin mittels HCOOH von 20° B. extrahiert. Beim Verdunsten des Lösungsm. scheidet sich die Verb. in charakterist. Krystallen ab, die in konz. H_2SO_4 gel. u. wieder mit W. ausgeschieden werden. Diese Methode eignet sich auch zum mikrochem. Nachweis der Substanz. — Setzt man der H_2SO_4 CrO_3 zu, so färbt sich nach dem Verd. mit W. das Cantharidin nach einigen Stdn. gelblich grün. (Boll. Chim. Farm. **62.** 65—69. Canicatti.) OHLE.

E. Biochemie.

L. Karczag und **K. Hajós**, *Versuche über die Bedeutung der Reihenfolge in der Biologie.* III. (II. vgl. Biochem. Ztschr. **122.** 52; C. **1921.** III. 1357.) Die Reihenfolgeregel gilt ebenso wie für das hämolyt. System auch für die Wa. Rk. Der Einfluß der Reihenfolge scheint auch mit den Einflüssen der Temp. u. den jahreszeitlichen Schwankungen in Zusammenhang zu stehen. (Biochem. Ztschr. **139.** 345 bis 351. Budapest.) WOLFF.

Reinhold Schaede, *Über das Verhalten von Pflanzenzellen gegenüber Anilinfarbstoffen.* An Wurzelhaaren von Hydrocharis morsus ranae fand Vf. Speicherung im lebenden, ungeschädigten Plasma nur für Chrysoidin, für Bismarckbraun u. Gentianaviolett nur an geschädigten Zellen (sicherer Vorbote des Todes), Färbung des Kernes während des Lebens nie. Die stark giftigen Farbstoffe Methyl- u. Gentianaviolett werden in den Mikrosomen gespeichert. Nach dem auftretenden Farbton werden das lebende Plasma als bas., totes als sauer, Mikrosomen als wahrscheinlich sauer angesprochen. Der Zellsaft reagiert neutral, in ihm entstehende Ndd. mit Methyl- u. Gentianaviolett u. Safranin sauer. (Jahrb. f. wiss. Botanik **62.** 65—91. Breslau, Pflanzenphysiol. Inst.; Ber. ges. Physiol. **19.** 31. Ref. WALTER.) SPIEGEL.

Otto Meyerhof, *Über ein neues autoxydables System der Zelle.* (*Die Rolle der Sulfhydrilgruppe als Sauerstoffüberträger.*) Bei mit W. extrahierter, zerschnittener Froschmuskulatur sowie an dem mit A. u. Ä. getrockneten Muskelpulver wird durch *Thioglykolsäure* sowie *Cystin* O_2 stark auf Gewebe übertragen, bis zu etwa 5000 ccm O_2 auf 1 g Trockengewicht des Muskels, deutlich nur auf der sauren Seite des Neutralpunktes. In W. extrahierter Muskulatur ist die O_2-Übertragung schon bei neutraler Rk. gehemmt, im A.-Pulver stark abgeschwächt, Optimum bei p_H 3 u. 5. Der O_2 kann auch, aber langsamer, mit dem Disulfid übertragen werden. Durch Extraktion des Muskels mit h. A. u. Ä. wird die O_2-Übertragung fast völlig zum Verschwinden gebracht. Unreine Eiweißlsgg. können in Ggw. von SH-Gruppen O_2 aufnehmen, aber nicht mehr nach gründlicher Extraktion des Eiweißes mit A.-Ä. Die Acetonfällung aus kalt mit A. u. Ä. extrahierter Muskulatur kann in Ggw. von SH in großem Umfange O_2 aufnehmen, ebenso verhalten sich käufliche Lecithinpräparate. Im System Lecithin-Thioglykolsäure wird bis zu 10 × soviel O_2 aufgenommen, als der Übergang $2SH + O = S - S + H_2O$ erfordert, jedoch nur in schwach saurer Lsg.; Optimum bei p_H 3. Wirksam im Lecithin ist nur die *Linolensäure*, die O_2-Übertragung hiermit stimmt mit der des Lecithins überein, sie gelingt auch mit Cystin sowohl bei Lecithin wie bei Linolensäure. Abweichend vom Verh. des Muskels nimmt aber Lecithin bezw. Linolensäure in Ggw. der Thioglykolsäure nur sehr wenig O_2 auf, dies System kann aber in Abwesenheit von O_2 Methylenblau reduzieren. (PFLÜGERS Arch. der Physiol. **199.** 531—66. Kiel, Univ.) FRANK.

W. W. Lepeschkin, *Oberflächenspannung des Protoplasmas und capillaraktive Stoffe.* Durch Lsgg. von A. verschiedener Oberflächenspannung kann eine abnorme Durchlässigkeit der Plasmahaut von Echeveriazellen hervorgerufen werden. Es findet dabei eine Koagulation der Plasmastoffe statt, welche vom Auftreten der Durch-

lässigkeit des Protoplasmas für Gerbstoffe begleitet wird. Das Protoplasma wird also weitgehend geschädigt. (Biochem. Ztschr. **139.** 280—84. Prag, Univ.) WOLFF.

L. V. Heilbrunn, *Die Kolloidchemie des Protoplasmas.* I. *Allgemeine Betrachtungen.* II. *Die elektrischen Ladungen des Protoplasmas.* (Amer. Journ. Physiol. **64.** 481—98. Ann Arbor, Univ. of Michigan. — C. **1923.** I. 202.) SPIEGEL.

E. Wertheimer, *Über irreziproke Permeabilität.* Die lebende Froschhaut stellt eine Membran mit irreziproker Durchlässigkeit dar. W. bewegte sich schneller von innen nach außen als umgekehrt, NaCl war von innen nach außen undurchlässig, von außen nach innen ging es glatt durch. *Peptone, Polypeptide, Aminosäuren* gehen von außen nach innen durch die Membran durch, in entgegengesetzter Richtung teils gar nicht, teils mehr oder weniger langsam. *Traubenzucker* geht von innen nach außen glatt durch, von außen nach innen gar nicht. Durch Änderung der Bedingungen kann für Traubenzucker die irreziproke Durchlässigkeit in die entgegengesetzte Richtung umgeschaltet werden, es kann auch erreicht werden, daß die Membran nach beiden Seiten durchlässig oder nach beiden Seiten undurchlässig wird. Wie Traubenzucker verhielten sich alle *Mono- u. Disaccharide.* Die abgetötete Membran zeigt nur noch ganz schwach die verschiedene Durchlässigkeit in entgegengesetzter Richtung. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **199.** 383 bis 401. Halle, Univ.) FRANK.

R. Brinkman und **A. v. Szent-Györgyi**, *Studien über die physikalisch-chemischen Grundlagen der vitalen Permeabilität.* I. Mitteilung. *Die Wirkung capillaraktiver Stoffe auf die Permeabilität von Kollodiummembranen.* Die n. Impermeabilität von Kollodiumfiltern gegenüber Hämoglobin ist nicht durch seine Porenweite bedingt. Durch Einw. von capillarakt. Stoffen, wie *Na-Oleinat, Na-Linolat, Na-Glykocholat, Digitonin, Wittepepton* können solche Filter für Hämoglobin permeabel gemacht werden. Diese erhöhte Permeabilität ist reversibel u. beruht nicht auf Erweiterung der Filterporen. Die Filtrierbarkeit des reinen W. wird durch derartige Behandlung des Filters nicht erhöht. (Biochem. Ztschr. **139.** 261—69. Groningen, Univ.) WOLFF.

R. Brinkman und **A. v. Szent-Györgyi**, *Studien über die physikalisch-chemischen Grundlagen der vitalen Permeabilität.* II. Mitteilung. *Die Wirkung von Alkaloiden und Purinbasen auf die Permeabilität von Kollodiummembranen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Auch die biol. wirksamen Alkaloide *Atropin, Pilocarpin, Coffein, Strychnin, Chinin, Morphin* machen die genannte Membran für Hämoglobin durchgängig, nicht dagegen das biol. unwirksame *Codein. Cocain* u. *Novocain* sind ohne Einfluß. Die Wrkg. ist reversibel. (Biochem. Ztschr. **139.** 270—73. Groningen.) WF.

R. Brinkman und **A. v. Szent-Györgyi**, *Studien über die physikalisch-chemischen Grundlagen der vitalen Permeabilität.* III. Mitteilung. *Über die Ausbreitung stark capillaraktiver Substanzen auf der Wasseroberfläche mit Berücksichtigung des Problems der Nervenreizleitung.* (II. vgl. vorst. Ref.) Vff. geben eine Übersicht über die Ausbreitungsgeschwindigkeit von *Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, α- u. β-Oxybuttersäure, Milchsäure, Capronsäure, Caprinsäure, Ölsäure, alkohol. Ölsäurelsg., Na-Oleinatlsg.* — CH_3OH, *A., Ä., PAe., Bzn., Paraffinöl, Glycerin, Pyridin* u. *Alkaloide* können sich nicht in gleicher Weise auf der Wasseroberfläche verbreiten. — Vff. stellen sich vor, daß eine an die Grenzfläche der Nervenfibrillen auf irgend eine Stelle gebrachte capillarakt. Substanz sich in ähnlicher Weise an dieser Grenzfläche verbreiten könnte. (Biochem. Ztschr. **139.** 274—79. Groningen.) WOLFF.

I. Pflanzenchemie.

J. J. B. Deuss, *Über die Gegenwart von Quercitrin im Blatt der Teekamille und in präpariertem Tee.* Unterss. über die Ggw. von Quercitrin u. Quercetin

zeigten, daß etwa 0,1% des ersten im frischen Blatt oder im zubereiteten Tee vorhanden sind, u. daß letzteres sich nur durch Hydrolyse von Quercitrin bildet. Die Art der Präparation u. das Licht üben keine Wrkg. auf das Blatt bzgl. des Gehaltes an Quercitrin. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **42.** 623—24. Buitenzorg, Versuchsstation für Tee.) JOSEPHY.

Antonín Němec, *Zur Kenntnis der Glycerophosphatase der Pflanzensamen.* II. (I. vgl. Biochem. Ztschr. **137.** 570; C. **1923.** III. 314.) Die früher (Biochem. Ztschr. **93.** 94; C. **1919.** I. 552) festgestellte Verschiedenheit der einzelnen Pflanzensamen in Spaltwrkg. gegenüber Glycerophosphat hängt nicht, wie Vf. vermutete, mit der Art der chem. Zus. zusammen, sondern zeigte sich durchaus abhängig von der [H'], Optimum bei p_H 5,5—5,8. Dies gilt allerdings nur für völlig keimfähige, frisch geerntete Samen. Solche mit abgeschwächter oder fehlender Keimfähigkeit zeigen geringere Enzymwrkg., als nach dem Verlaufe der [H']-Kurve zu erwarten wäre. Vf. gelangt zu der Ansicht, daß man entweder in allen vollwertigen Samen die gleiche Menge einer chem. definierbaren Enzymverb. annehmen oder die enzymat. Rk. auf anderem als rein chem. Wege auffassen müsse, z. B. daß sie durch physikal.-chem. Zustände der Zellenstoffe zustandekomme, die vom Aciditätsgrade des heterogenen Systems abhängig sind. Die Beziehungen bei keimungsschwächeren Samen bedürfen noch eingehenderen Studiums. (Biochem. Ztschr. **138.** 198—204. Prag, Staatl. Versuchsanst. f. Pflanzenprod.) SPIEGEL.

Marcel Mirande, *Über die Natur der Sterinoplasten der weißen Lilie.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences. **176.** 596; C. **1923.** III. 455.) Der Zentralkörper des Sterinoplasten enthält ein *Phytosterin* in konz. Lsg. Bei einem Mangel an Lipoidlösungsmittel kommt es zur B. von Steinen mit radiärer Struktur, analog der B. von Steinen im Tierkörper. (C. r. d. l'Acad. des sciences **176.** 769—71.) LEWIN.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

L. Berczeller und **J. Freud**, *Über die Wirkung der Halogene auf Diastasen.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **133.** 493; C **1923.** III. 315.) Das Verh. der *Malzdiastase* gegenüber Jod ist, an Stärkeverss. bestimmt, ebenso wie das früher beschriebene des Speichelptyalins, nur fällt die Förderung der Hydrolyse durch vorangegangene kurze Jodeinw. aus, was damit in Einklang steht, daß Malzdiastase durch Jod stärker inaktiviert wird als Ptyalin. — Auch *Br* u. *Cl* inaktivieren das Speichelptyalin; auch hier wirkt die Ggw. der Stärke schützend auf die Diastase ein. Die Inaktivierung des Ptyalins ohne Stärke wird durch äquimolekulare Lsgg. von Cl, Br bezw. J bewerkstelligt. Vff. schließen daraus, daß die Halogenwrkg. eine chem. Eigenschaft der Diastase anzeigt. (Vgl. BERCZELLER u. FODOR, Biochem. Ztschr. **84.** 42; C. **1918.** I. 228.) Im Gegensatz zu J hemmen Cl u. Br nicht die Säurehydrolyse der Stärke. Die „Jodstärke" muß unbedingt als eine Adsorptionsverb. aufgefaßt werden. (Biochem. Ztschr. **139.** 476—81. Wien, Physiol. Inst. d. Univ.) WOLFF.

Naosaburo Katô, *Studien über den Einfluß des Glykokolls auf die Fermentwirkung eines Soja-ureasepräparates.* II. Mitteilung. *Über den stabilen Bestand des Soja-ureasepräparates.* I. (I. vgl. Biochem. Ztschr. **136.** 498; C. **1923.** III. 788.) Das vom Vf. benutzte Präparat besteht aus einem kochlabilen Hauptbestandteil mit Fermentwrkg. u. einem kochstabilen Nebenbestandteil ohne Fermentwrkg. („Stabiler Bestandteil X"). Die Funktion des letzteren ist weder eine Wrkg. auf den p_H noch ein Einfluß des beigemischten Salzes. Durch Zusatz dieses Bestandteiles wird die hemmende Wrkg. von überschüssigem Harnstoff auf die Ureasewrkg. beseitigt. Bei gleicher Konz. von Substrat u. Bestandteil X stehen bei angepaßtem Mengenverhältnis die Mengen des dabei entstandenen NH_3 genau im gleichen Verhältnis zu den benutzten Ureasemengen. Zusatz des Bestandteiles X hat auf die

Ureasewrkg. den gleichen Einfluß wie Glykokollzusatz. (Biochem. Ztschr. **139**. 352—65. Berlin, Krankenhaus am Urban.) WOLFF.

E. Pozerski und **Max M. Lévy**, *Über die Ausscheidung von Phosphorverbindungen durch Mikroben. Die Wirkung des Formols während der ersten Stunden des Kontaktes.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **88**. 18; C. **1923**. III. 941.) Unter der Einw. von *Formol* auf Shiga-Bacillen geht die Vermehrungsfähigkeit der Mikroben früher verloren als die Ausscheidung der P-haltigen Substanzen. Auch beim Aufbewahren der Kulturen im Eisschrank beobachtet man die Divergenz der beiden Eigenschaften. Das Wachstum der Kulturen hört auf, aber die Ausscheidung der Phosphorverbb. geht weiter. (C. r. soc. de biologie **88**. 259—60. Inst. PASTEUR.) OH.

Esmond R. Long und **Leo K. Campbell**, *Der Lipingehalt von säurefesten Bacillen.* Alle säurefesten Bakterien sind reich an Lipoiden (20—35% der Trockensubstanz). Qual. bestehen erhebliche Unterschiede. Wachsgehalt (Unverseifbares, schwer hydrolysierbare Kombination von Fettsäuren u. höheren Alkoholen) beträgt bei menschlichen u. bovinen Tuberkelbacillen 60—77% des Gesamtlipoidgehaltes, bei Hühner- u. Kaltblütertuberkelbacillen u. Leprabacillen 27—36%, bei Smegma-, Mist- u. Grasbacillen nur 4—10%. Er geht den Ernährungsbedürfnissen (vgl. LONG, Amer. rev. of tubercul. **5**. 857; C. **1922**. III. 441), wahrscheinlich auch der Virulenz parallel. (Amer. rev. of tubercul. **6**. 636—41. 1922. Chicago, Univ.; Ber. ges. Physiol. **19**. 117. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

K. Süpfle, *Mikrochemische Untersuchungen über das Eindringen des Sublimates in den Bakterienleib.* Es werden Verss. beschrieben, das Eindringen von Hg in den Bakterienleib bei Behandlung mit $HgCl_2$ durch nachträgliche Behandlung mit H_2S nachzuweisen. Es gelang bei Milzbrandbacillen. Nach kurzer Einw. des H_2S sind nur an der Hülle Veränderungen wahrzunehmen. Läßt man aber auf die gewaschenen $HgCl_2$-Bacillen 20—30 Stdn. lang gesätt. H_2S-W. einwirken, so zeigen sich, namentlich an gefärbten Bakterien im Dunkelfeld, HgS-Körnchen im Innern. Nicht jede Färbung ist dazu geeignet, z. B. nicht mit Fuchsin oder Gentianaviolett, wohl aber mit Methylenblau, Bismarckbraun oder Safranin. Die Zahl der Körnchen ist um so größer, je länger die Behandlung mit $HgCl_2$ dauerte. Es ist noch unentschieden, ob das Eindringen von $HgCl_2$ noch während des Lebens oder erst nach dem Absterben der Zelle erfolgte. (Arch. f. Hyg. **93**. 252—57. 1 Tafel. München, Univ.) SPIEGEL.

R. Turro, *Ursprung und Natur der bakteriolytischen Fermente.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **84**. 435; C. **1921**. III. 51.) Besonders geeignet zur Gewinnung des „Leukolysins" zeigten sich pleurit. u. peritonit. Exsudate u. Eiter. Die wirksamsten Extrakte gab Hammelfleisch, Hnndefleisch gar keine, Kaninchenfleisch nur schwer. Unter den Organen nimmt die Bauchspeicheldrüse die erste Stelle ein. Aufkochen hebt die Wirksamkeit der Extrakte auf, ebenso 12 Stdn. Erwärmen auf 40°, 1 Stde. auf 55° ist fast ohne Einfluß. Nach Vf. stammen die bakterienfeindlichen Fermente der Körpersäfte ausschließlich aus den Blutleukocyten oder den Organzellen u. richten sie ihre Wirksamkeit nur gegen die chem. Bausteine der Bakterien. (Journ. de physiol. et de phathol. gén. **20**. 376—90. 1922; Ber. ges. Physiol. **19**. 123. Ref. SCHNABEL.) SPIEGEL.

Wilburt C. Davison, *Beobachtungen über die Natur der Bakteriolysanten (d'Herellesches Phänomen, Bakteriophage, bakteriolytisches Agens usw.).* II. Teil. Bericht über Gewinnung von Bakteriolysin aus Kulturen von *Flexnerbacillen.* Typen, die, mit Lysat zusammengebracht, „angefressene" Kolonien u. dann in den Nährböden wie in den Waschwässern solcher Kolonien fortzüchtbare Lysine geben, wurden nicht nur in alten Laboratoriumskulturen, sondern auch in frisch isolierten Stämmen gefunden. Filtrate von Peptonwasserkulturen n. u. irregulärer Kolonien waren schwach bakteriolyt.; Trypsin wirkte nicht so, auch lassen sensible Stämme

wie normale Gelatine unverflüssigt. Wenn also das lyt. Prinzip ein Ferment ist, ist es jedenfalls verschieden von *Trypsin*. (Journ. of bacteriol. **7**. 491—504. 1922. Baltimore, Johns Hopkins Univ.; Ber. ges. Physiol. **19**. 253. Ref. v. GUTFELD.) SP.

M. Lisbonne und **L. Carrère**, *Gewinnung des lytischen Prinzips für den Shigabacillus durch filtrierte Kultur von B. coli.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **87**. 1011; C. **1923**. I. 203.) Neue Verss. bestätigen die Angabe der Vff., daß auch durch Einw. nicht lysogener Colibacillen (oder Proteusbacillen) auf den Shigabacillus ein für diesen lyt. Prinzip gebildet werden kann, lehrten aber ferner, daß auch Kerzenfiltrat der Colikultur in diesem Sinne wirkt. Der Ausdruck „Mikrobenantagonismus" muß daher fallen. (C. r. soc. de biologie **88**. 724—26.) SPIEGEL.

André Gratia und **Lois de Kruif**, *Versuch zur Isolierung von Bakteriophagen ungleicher Aktivität von einem Coli-lytischen Prinzip aus, das Energieänderungen beobachten läßt.* Bei Einzelabimpfung der durch Ausstreichen des stark verd. Prinzips auf junger Coli-Agarkultur entstandenen Löcher in je ein Bouillonröhrchen wurden aus 30 Löchern 23mal starkes u. 7mal schwaches Prinzip (vgl. BORDET u. CIUCA, C. r. soc. de biologie **87**. 306. 987; C. **1922**. III. 629. **1923**. I. 203) gewonnen. Die starken spalten aber immer wieder bei starker Verdünnung schwache ab. Es ist daher nicht anzunehmen, daß das Ausgangsmaterial 2 verschiedene Prinzipien enthält, man könnte höchstens annehmen, daß es sich ständig in eine beständige, aber wenig virulente u. eine sehr virulente, aber unbeständige Variante spaltet. Es ergab sich nun weiter, daß aus demselben Loch bei der Überimpfung bald starkes, bald schwaches Prinzip erhalten werden kann. Wahrscheinlich hängt dies von dem Verhältnis ab, in dem Bakterien u. lyt. Prinzip entnommen werden. In diesem Sinne spricht auch die Beobachtung von B. u. C., daß Impfung aus dem die eigentliche Aufhellungszone umgebenden Hof schwaches, aus der scharfen Aufhellungszone starkes Prinzip liefert. Man müßte danach sonst annehmen, daß das schwache Virus sich nicht nur stärker als das starke vermehrt, sondern auch leichter diffundiert. (C. r. soc. de biologie **88**. 629—31. Brüssel, Inst. Pasteur.) SPIEGEL.

Paul Hauduroy und **Edouard Peyre**, *Der Bakteriophage des Bacillus pyocyaneus.* 2 aus Knochenverletzungen isolierte Pyocyaneusstämme wiesen auf Agarplatten eigentümliche Erscheinungen auf, die, obwohl von den sonst durch Bakteriophagen bedingten abweichend, doch durch ihre Topographie an solche erinnerten. Es ließ sich dann auch in Kerzenfiltraten ein Bakteriophage nachweisen. (C. r. soc. de biologie **88**. 688—89.) SPIEGEL.

Alois Lode, *Hemmung und Bakteriophagenwirkung beim Bacillus pyocyaneus.* Es wird mit vielen Einzelheiten die Auffindung übertragbarer Lysine in Pyocyaneuskulturen beschrieben. Das V. scheint auf solche Stämme beschränkt, die blaugrünen Farbstoff zu bilden vermögen. Förderlich für die Anreicherung in fl. Kulturen erwies sich deren ständige Bewegung. Vf. beschreibt mit Abb. einen App., bei dem durch intermittierendes Ansaugen mittels einer Wasserstrahlpumpe die Fl. in bestimmten Intervallen in ein Kugelrohr gesaugt wird, dann wieder herunterfällt. Erhitzen auf 56° wirkte ebenso gut wie Filtration durch Berkefeldkerzen. Filtration durch $CaCO_3$ schwächt die Lysinwrkg. Das Lysin ist deutlich verschieden von einem gelegentlich zugleich vorkommenden, gegen Milzbrand u. Hühnercholera wirksamen Virus, das im Gegensatze zu jenem durch Passagen abgeschwächt wird u. dialysierbar ist. (Arch. f. Hyg. **93**. 267—79. Innsbruck, Univ.) SPIEGEL.

R. Bruynoghe und **P. Brutsaert**, *Der Widerstand der Bakteriophagen gegenüber der Wirkung gewisser chemischer Substanzen.* Verss. über die Einw. von Lsgg. von KJ, KCNS u. $MnCl_2$ zeigen, daß verschiedene Bakteriophagen ungleiche Widerstandsfähigkeit besitzen, daß dies auch bei gegen den gleichen Keim wirkenden Bakteriophagen der Fall sein kann. Ein gegen eins der Salze sehr widerstandsfähiger kann verhältnismäßig hinfällig gegenüber einem anderen sein, andere zeigten

gegen alle 3 Salze deutliche Resistenz. Die Ergebnisse sprechen für die Vielheit der Bakteriophagen. (C. r. soc. de biologie **88**. 966—68. Louvain, Univ.) SPIEGEL.

F. d'Herelle, *Über ein im Darm der Cholerakranken existierendes, nicht bakteriophages „bakteriolytisches Prinzip."* Bei Cholerakranken vom 3.—4. Tage nach Beginn der Erkrankung, auch bei einem mit erhitzten Vibrionen geimpften Menschen vom 4. Tage an wurde im Kote ein filtrierbares lyt. Prinzip gefunden. Dasselbe hat die Natur eines l. Fermentes, nicht eines Bakteriophagen. Seine Wirksamkeit steht im Verhältnis zu der angewendeten Menge des aus den Dejekten gewonnenen Filtrats u. läßt sich nicht durch Reihenverss. fortzüchten. Dieses Ferment muß durch eine Rk. des Organismus auf den durch die Eiweißstoffe der Vibrionen geübten Reiz entstehen u. ist wahrscheinlich leukocytären Ursprungs. (C. r. soc. de biologie **88**. 723—24. Leyden, Univ.) SPIEGEL.

M. Glaubitz, *Über Volutin und Nucleinsäure in verschiedenen Hefen.* Volutinfärbung nach MEYER u. Nucleinsäurerk. nach SCHUMACHER genügen nicht für den Beweis, daß Volutin u. Nucleinsäure ident. sind. Bei den verschiedenen untersuchten Hefen konnte nachgewiesen werden, daß die Nucleinsäure in sehr erheblich geringeren Mengen in der Hefezelle vorhanden ist als das Volutin. Wahrscheinlich sind unter Volutin Nucleinverbb. zu verstehen. Der Volutingehalt steht mit der Backfähigkeit der Hefe in keinem Zusammenhang. (Biochem. Ztschr. **139**. 77—85. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) WOLFF.

Oskar Acklin, *Die Rolle der Bakterien bei der „Milchsäuregärung der Glucose durch Peptone".* I. Auch bei genauester Anpassung an die Technik von SCHLATTER (Biochem. Ztschr. **131**. 362; C. **1923**. I. 1042) konnten Vff. keine Gärungen ohne Ggw. von Bakterien beobachten. Überall, wo Gas gebildet wurde, traten beträchtliche Mengen von Bakterien auf. (Biochem. Ztschr. **139**. 452—62. Zürich, Techn. Hochsch.) WOLFF.

Carl Neuberg und **Reinhold Cohn**, *Über Zwischenprodukte des bakteriellen Abbaues von Cellulose.* Die Vergärung der Cellulose durch die gewöhnlichen Erreger der Wasserstoff- u. Methangärung sowie durch thermophile Bakterien geht nach Art einer Buttersäure- bezw. Essigsäuregärung vor sich. Vff. konnten als Zwischenstufe des Cellulosezerfalls *Acetaldehyd* mit Hilfe des Sulfit- und des Dimedonverf. fassen u. einwandfrei nachweisen. Auch Spaltprodd. des Zellstoffs, *Glucose* u. *Cellobiose*, können von Cellulose lösenden Bakterien angegriffen u. unter B. von Acetaldehyd abgebaut werden. (Biochem. Ztschr. **139**. 527—49. Dahlem, Kaiser-WILHELM-Inst. f. exp. Ther.) WOLFF.

Lemoigne, *Über die Bildung von β-Oxybuttersäure durch gewisse Bakterien aus der Gruppe des B. subtilis.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **88**. 467; C. **1923**. I. 1460.) Im sterilen Macerat der Mikroorganismen wurde β-Oxybuttersäure nachgewiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 1761—63.) LEWIN.

3. Tierchemie.

Kurt Wachholder, *Über den Glykogengehalt der Fische.* II. Mitteilung. *Der Einfluß der Jahreszeit auf den Glykogengehalt.* Der Glykogengehalt der Leber u. der Muskulatur von Schleien (Tinca vulgaris) ist im Winter größer als im Sommer. Der Eierstock von Schleien enthält, auf 100 g Körpergewicht berechnet, im Sommer etwa 3mal soviel Glykogen wie im Winter. Bei Karpfen u. Hechten bleibt der Glykogengehalt während des Winters ziemlich konstant. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **199**. 528—30. Bonn, Univ.) FRANK.

Luigi Maffeo, *Über den Cholesteringehalt der Rachen- und Gaumenmandeln.* 0,2—1 g Drüsengewebe wird mit 30 ccm 70%ig. A., der 0,1% NaOH enthält, im Wasserbade bis zur Lösung erhitzt, auf 15 ccm eingeengt, mit der gleichen Menge

Ä. ausgeschüttelt, die äth. Lsg. 2mal mit W. gewaschen u. verdampft. Mit dem Rückstand wird in 5 ccm Chlf. die LIEBERMANN-BURCHARDTsche Rk. angestellt u. colorimetr. mit der von 5 ccm einer Lsg. von 60 mg Cholesterin in 100 cm Chlf. verglichen. Der Gehalt der Rachenmandel an Cholesterin schwankt von 0,0001 bis 0,0087%, bei tuberkulöser Belastung erhöht. Bei der Gaumentonsille liegen die Verhältnisse ähnlich. (Rif. med. **39.** 146—48. Neapel, Clin. otorinolaringoiatr.; Ber. ges. Physiol. **19.** 276—77. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Robert Stumper, *Neue Untersuchungen über das Gift der Ameisen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **174.** 413; C. **1922.** III. 392.) Unters. der Beziehungen zwischen der Körperform der Arbeiterinnen u. der gebildeten Ameisensäuremenge bei den Camponotinae. Je nach Körpergröße liefert eine Ameise 0,000095—0,0029 g Säure, die großen Arbeiterinnen liefern am meisten. Das Gift von Camponotus maculatus enthält nur Ameisensäure. Das gilt auch für Formica u. Cataglyphis.

	Durchschnittl. Gewicht eines Tieres	Ameisensäure aus 100 g Ameisen
Cataglyphis bicolor (Tunis)	0,0155 g	2,20 g
Camponotus aethiops (Italien)	0,0156 g	0,91 g
„ maculatus (Tunis)	0,038 g	3,30 g

(C. r. d. l'Acad. des sciences **176.** 330—32.) WOLFF.

R. W. Seuffert und **Paul Thien,** *Untersuchungen über das Vorkommen von Diastase im Speichel des Hundes.* Im Speichel des Hundes findet sich ein amylolyt. Ferment. (Beitr. z. Physiologie **2.** 147—50. Berlin, Tierärztl. Hochsch.) WOLFF.

Auguste Lumière, *Über die Giftigkeit der Gewebsautolysate und Extrakte.* Die Autolysate sind giftiger als die frischen Extrakte. Dies hängt nach Vf. mit Flockungserscheinungen im Autolysat zusammen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **176.** 1415—17.) LEWIN.

4. Tierphysiologie.

Kanematsu Sugiura, Helen Miller Noyes und **K. George Falk,** *Studien über Enzymwirkung.* XXIV. *Die Kinetik der Esterhydrolysewirkungen von einigen Gewebs- und Tumorextrakten.* (XXIII. vgl. NOYES, SUGIURA u. FALK, Journ. Biol. Chem. **55.** 653; C. **1923.** III. 164.) Die Hydrolyse von Triacetylglycerin durch Extrakte von Rattenkarzinom (FLEXNER-JOHLING) u. Rattenmuskulatur verläuft als monomol. Rk. ungefähr nach der Gleichung von SCHÜTZ u. NORTHROP (Journ. Gen. Physiol. **11.** 471), doch sind bei jedem Ferment u. jeder Konz. des Substrats Abweichungen zu finden. Die Prodd. der Rk. beeinflussen sehr wahrscheinlich stufenweise den Ablauf der Rkk. (Journ. Biol. Chem. **56.** 903—20. New York.) MÜLLER.

H. C. Sherman und **Mary L. Caldwell,** *Der schützende Einfluß von Aminosäuren auf Inaktivierung der Amylase durch Quecksilber.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **43.** 2469; C. **1923.** III. 929.) Von den früher untersuchten Aminosäuren zeigten *Histidin* u. *Tryptophan* keine fördernde Wrkg. auf die Amylase. Um dem Einwand zu begegnen, daß dieses Unvermögen der beiden Aminosäuren auf Spuren von Hg, die denselben noch von der Darstellungsweise her eventuell anhaften könnten, zurückzuführen ist, untersuchten Vff. den Einfluß von $HgCl_2$ auf das System Amylase + Glykokoll, bezw. Phenylalanin. Die durch eine 0,000003 molare $HgCl_2$-Lsg. bewirkte Hemmung der Amylase beträgt ca. 10%, u. wird durch Zusatz von 50—100 mg Glykokoll pro 100 ccm aufgehoben. Die amyloklast. Wrkg. wird unter diesen Bedingungen sogar erhöht. Zu den Vers. wurde gereinigte Pankreasamylase verwendet. pH = 6,93. Das Ausbleiben der aktivierenden Wrkg. von Histidin u. Tryptophan dürfte also nicht auf Verunreinigungen durch Hg-Spuren zurückzuführen sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **44.** 2923—2926. 1922. New York, Columbia Univ.) OHLE.

H. C. Sherman und **Mary L. Caldwell**, *Der Einfluß von Lysin auf die Stärkehydrolyse durch gereinigte Pankreasamylase.* (Vgl. vorst. Ref.) *Lysin* zeigt bei $p_H = 6{,}93$ keinen Einfluß auf die amyloklast. Wrkg. der Pankreasamylase, wohl aber einen günstigen Einfluß auf ihre saccharogenet. Wirksamkeit. Vom Standpunkt der früher entwickelten Theorie aus, daß nämlich die Inaktivierung der Amylase auf ihre Hydrolyse zurückzuführen ist u. der schützende Einfluß des Aminosäurezusatzes auf einer Zurückdrängung der Hydrolyse beruht, besagt dieser Befund, daß in der Pankreasamylase das Lysin ziemlich fest gebunden ist u. erst in einem späteren Stadium des Stärkeabbaus abgesprengt wird, weswegen der Lysinzusatz erst in diesem späteren Stadium seine Schutzwrkg. entfalten kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 2926—2930. 1922. New York, Columbia Univ.) OH.

H. C. Sherman und **Nellie M. Naylor**, *Der Einfluß einiger organischer Verbindungen auf die Hydrolyse der Stärke durch Speichel- und Pankreasamylase.* (Vgl. vorst. Ref.) In Ggw. der optimalen [Cl'], [PO_4'''] u. [H·] ($p_H = 6{,}93$) üben *Methyl-* u. *Äthylaminhydrochlorid, Anilinsulfat, Benzoesäure, Benzamid, Anthranilsäure* u. *Hippursäure* keinen Einfluß auf die Stärkehydrolyse durch Speichel- bezw. Pankreasamylase aus. Die entgegengesetzten Befunde von ROCKWOOD (Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 2745; C. **1918**. II. 199) sind daher augenscheinlich auf eine Salzwrkg. zurückzuführen; auch in den Vers. der Vff. bewirkte ein Zusatz der obengenannten Substanzen zu den salzfreien Amylase-Stärkelsgg. eine Beschleunigung der Stärkehydrolyse. Die absol. Werte liegen jedoch sehr viel niedriger als die für die Hydrolyse in Ggw. der Salze gefundenen Werte. Eine Ausnahme machen die Hydrochloride von CH_3NH_2 u. $C_2H_5NH_2$, die die Reaktionsgeschwindigkeit auch in Abwesenheit der Salze auf den n. Wert bringen, was auf ihre Salzwrkg. zurückzuführen sein dürfte. Ein Überschreiten dieses Wertes wurde jedoch in keinem einzigen Falle beobachtet. Die Reaktionstemp. betrug 40°, Reaktionsdauer 30 Min.; unter Lichtabschluß. Diese negativen Ergebnisse lassen darauf schließen, daß die fördernde Wrkg. der Aminosäuren auf die Stärkehydrolyse nicht auf eine spezielle Wrkg. der NH_2- oder COOH- bezw. beider Gruppen aufzufassen ist, sondern wie früher physikal.-chem. erklärt werden muß. (Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 2957—66. 1922. New York, Columbia Univ.) OHLE.

Atzler, *Über den Einfluß der Wasserstoffionen auf die Blutgefäße.* Die Froschgefäße sind bei p_H 5—7 maximal weit. Die Art der Säure ist ohne Einfluß. — Beim Durchströmen mit abnormer p_H ändert sie sich unter Annäherung an die n. Rk. des Blutes. Puffersalze hemmen diese Änderung proportional ihrer Konz. — Die Gefäße sind bei Pufferung u. p_H 5,65—6,6 maximal weit. — Bei Durchströmung von Säugetiergefäßen findet man dieselben Grenzen. Da n. p_H 7,5 ist, sind die Blutgefäße physiol. „laugenkontrahiert". Die reaktive Hyperämie erklärt sich aus CO_2-Überladung. — Die Änderungen in der Gefäßweite lassen sich aus solcher des Quellungszustandes der Eiweißkolloide erklären. — Ein Teil der pripher. Kreislaufsregulierung hat danach einen physikal.-chem. Mechanismus. Dtsch. med. Wchschr. **49**. 1011—12. Berlin.) MÜLLER.

Chauncey D. Leake, **F. G. Hall** und **A. E. Koehler**, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf den Gefäßtonus.* I. *Mit besonderer Berücksichtigung gepufferter Phosphatdurchströmungslösungen und der spezifischen Wirkung des Milchsäureions beim Frosch.* (Vgl. ATZLER, vorst. Ref.) Das Maximum der Gefäßerweiterung bei Froschdurchströmungen mit gepufferten Phosphatlsgg. erfolgt bei p_H 7,2. Unter 7,2 u. über 7,4 verengern sich die Gefäße, im zweiten Fall sehr stark. — Zusatz ganz kleiner Mengen Lactat verhindert die Verengerung, u. zwar stärker bei alkal. Rk. als bei saurer. — Eine gleichartige Regulierung der Milchsäure dürfte auch im n. Organismus stattfinden, zumal bei Muskelarbeit ja CO_2

schnell aus dem Blut entfernt wird u. das Blut alkalischer werden würde. (Amer. Journ. Physiol. **65**. 386—94. Madison.) MÜLLER.

H. Straub und Klothilde Gollwitzer-Meier, *Blutgasanalysen. XIV. Der Einfluß kurzwelliger Energiestrahlung auf heterogene Systeme. Die Entladungsspannung der Kolloide.* (XIII. vgl. Biochem. Ztschr. **136**. 128; C. **1923**. III. 796.) Mäßig intensive, nicht zur B. von Methämoglobin bezw. Hämolyse führende Bestrahlung hämolysierten Blutes u. menschlicher, in isoton. NaCl-Lsg. suspendierter roter Blutkörperchen durch kurzwellige Strahlen der Quarzlampe, durch Röntgenstrahlen u. γ-Strahlen des Ra führt zu charakterist. Veränderungen der CO_2-Bindungskurve der bestrahlten Lsgg., die vielfach einen stetig ansteigenden Verlauf nimmt. Die Veränderungen der Kurve sind ident. mit den durch die Wrkg. von α-Strahlen u. durch galvan. u. farad. Strom erhaltenen; sie weisen auf eine Begünstigung der Entladung der Phasengrenze bezw. auf eine völlige Aufhebung der elektr. Doppelschicht der Phasengrenze hin u. müssen als photoelektr. Effekt aufgefaßt werden, der in einer Loslösung von Elektronen aus der Phasengrenze u. Emission derselben in Form langsamer Kathodenstrahlen besteht. Der Vorgang läßt sich nach der Einsteinschen Formel quantitativ behandeln. — Die biol. Bedeutung der Ionen beruht offenbar weitgehend auf der durch sie hervorgerufenen Beeinflussung des Phasengrenzpotentials, namentlich der Entladungsspannung der Phasengrenze. (Biochem. Ztschr. **139**. 302—20. Greifswald, Med. Klin.) WOLFF.

Seppe Gherardini, *Das Ammoniak im Blute der Nephritiker.* FRERICHSs Ansicht, daß erhöhter NH_3-Gehalt des Blutes Ursache der uräm. Erscheinungen sei, findet in den Unterss. des Vfs. keine Stütze. Im allgemeinen liegen die Werte bei uräm. u. nichturäm. Nephritikern, wenn sie auch größere Schwankungen als beim Gesunden aufweisen, durchaus innerhalb der n. Grenzen. Es muß ein Regulierungsmechanismus vorhanden sein, der trotz der verminderten Ausscheidung das Blut-NH_3 niedrig hält. Vf. sucht ihn unter Ablehnung der Ansichten von NASH u. BENEDICT (Journ. Biol. Chem. **48**. 463; C. **1922**. I. 433) in der Leber. (Arch. di scienze biol. **4**. 213—28. Bologna, Univ.; Ber. ges. Physiol. **19**. 63. Ref. SCHMITZ.) SP.

Nathan F. Blau, *Der Aminosäurestickstoff des Blutes. I. Der gesamte freie Aminosäurestickstoff im Blut.* Bei der Best. der Aminosäuren nach BOCK-VAN SLYKE (Journ. Biol. Chem. **28**. 357; **29**. 191) sollte nach Fällung m. 5%ig. CCl_3—COOH das Kochen durch Hydrolyse Fehler hervorrufen. Die Aminosäurenmenge wird zu groß. Verf. fand dies nicht. Dagegen enthält Urease selbst Aminosäuren, was gelegentlich stören kann. — Der Aminosäuren-N betrug bei Menschenblut 3—9,7 mg %, bei Rind, Schaf u. Hund 3,5—5,5 mg %. Mittelwert von n. Menschenblut ist 5 mg; hohe Werte stammten von Kreislaufskrankheiten. (Journ. Biol. Chem. **56**. 861—66. New York.) MÜLLER.

Nathan F. Blau, *Der Aminosäurenstickstoff des Blutes. II. Der Aminostickstoff im eiweißfreien Blutfiltrat.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Hexonbasen können aus verd. Lsgg. von Aminosäuren nach der Hausmannschen Methode entfernt werden. Man fällt Blut mit CCl_3—COOH, entfernt diese im Filtrat durch Kochen, engt einen Teil neutral ein u. fällt alle freien Aminosäuren mit PWO_4. Im Filtrat van Slyke-Analyse. Die Differenz zwischen diesem Wert u. dem ohne PWO_4-Fällung ermittelten ergibt den Diamino-N. Er betrug zwischen 0,13—4,54 mg %, nur dreimal fehlte er ganz. Es scheint keine konstante Beziehung zum gesamten Aminosäuren-N zu bestehen. (Journ. Biol. Chem. **56**. 867—71. New York.) MÜLLER.

Nathan F. Blau, *Der Aminosäurenstickstoff des Blutes. III. Eine Studie über das Vorkommen von Peptidstickstoff im Blut.* (II. vgl. vorst. Ref.) Man findet im n. Menschenblut u. frischen Tierblut bisweilen keinen Peptid-N. In Krankheiten ist

er auch sehr niedrig: 0,14—2,61 mg %. Er ist nicht die unbekannte Restsubstanz bei hohen Rest-N-Werten. (Journ. Biol. Chem. **56**. 873—79. New York.) MÜLLER.

Arthur Scheunert und **Hertha v. Pelchrzim**, *Über den Gehalt des Blutes verschiedener Tierarten an Zucker, Rest-N, Harnstoff-N, Kreatininkörpern und Harnsäure nach den Folinschen Methoden.* Die Ergebnisse der unter Mitarbeit von **Hinz, Reder u. Bünger** angestellten Verss. nach FOLIN u. WU zeigt folgende Tabelle:

Art	Anzahl der unters. Tiere	Anzahl der Unterss.	mg in 100 ccm Blut					
			Zucker	Rest-N	Harnstoff-N	Gesamtkreatinin	Kreatinin	Harnsäure
Mensch . . .			77—119	24—43	10—22	5,3—6,7	1,2—2,5	1—4,2
Hund . . .	2	7	89—111	22,2—32,4	11,5—16,7	3,8—4,1	1,2—1,5	0
Schaf . . .	4	16	51,1—89,9	21,8—42,9	7,5—23,1	3,9—5,3	1,2—1,3	0
Rind . . .	5	10	62,5—100	23,8—39,4	10,5—23,7	5,7—10,5	1,4—1,7	0
Pferd . . .	7	7	83,3—200	21,4—30	7,5—15	5,0—6,7	1,2—1,7	0
Schwein . .	15	15	80—106,7	25—40	10—18,8	5,1—8,7	1,7—1,9	0
Vögel (Pute, Ente, Taube, Huhn, Gans)	12	12	137—200	24—66,6	3,6—11,9	4,2—5	1,2—1,5	0,7—2,5
Fische (Goldorfen, Zuchtkarpfen, Schleie . .	17	5	78,9—141,5	30—60,6	6—18,2	5,3—9,64	1,9—2,17	0

Die physiol. Grenzen, in denen die wichtigsten Blutbestandteile im Tierreiche schwanken, scheinen demnach nahezu die gleichen zu sein. (Biochem. Ztschr. **139**. 17—29. Berlin, Landwirtsch. Hochsch.) WOLFF.

Constanze Schmitt-Krahmer, *Über den Gehalt verschiedener Tierblutarten an Harnsäure.* (Vgl. vorst. Ref.) Nachprüfung der von SCHEUNERT u. v. PELCHRZIM gefundenen Harnsäurewerte mit abgeänderter Methodik ergab die gleichen Werte; Differenzen beliefen sich höchstens auf ± 0,2 mg. (Biochem. Ztschr. **139**. 30—33. Berlin, Landwirtsch. Hochsch.) WOLFF.

John P. Peters, *Studien über die Kohlensäureabsorptionskurve von menschlichem Blut. III. Eine weitere Diskussion über die Form der logarithmisch gewonnenen Absorptionskurve, mit einem bequemen Vorgehen zur Interpolation.* (II. vgl. PETERS, EISENMAN u. BULGER, Journ. Biol. Chem. **55**, 709; C. **1923**. III. 569.) Wenn man als Ordinate den log. der Vol.% CO_2, als Abscisse die CO_2-Spannung in mm Hg einträgt, als Diagonalen p_H nach der Gleichung:

$$[CO_2] = \frac{[\text{antilog}(p_H - 6{,}14) + 1] \cdot p_{CO_2}}{14{,}04}$$

bei konstantem $pk_1 = 6{,}14$, so bekommt man für Plasma ganz gerade p_H-Linien. Für Gesamtblut sind sie nicht ganz gerade. — Die logarithm. Berechnung aus $x = \log p_{CO_2}$, $y = \log [CO_2 \text{ Vol.}\%]$ stimmt sehr genau mit guten Verss. überein. (Journ. Biol. Chem. **56**. 745—50. New Haven.) MÜLLER.

W. R. Bloor, *Die Fettsäuren des Blutplasmas.* (Vgl. HILL u. BLOOR, Journ. Biol. Chem. **53**. 171; C. **1923**. I. 477.) Im n. Blutplasma finden sich stark ungesätt. Fettsäuren. — Bei verschiedenen Tierarten sind die Mengen von Totallipoiden, Fettsäuren u. unverseifbaren Stoffen des Blutplasmas recht verschieden, dagegen innerhalb der Tierart ziemlich konstant. — Das Verhältnis von Fettsäuren zu Unverseifbaren u. von festen u. fl. Fettsäuren ist immer annähernd konstant. (Journ. Biol. Chem. **56**. 711—24. Berkeley u. Rochester.) MÜLLER.

W. Denis und Upton Giles, *Über Glykolyse im diabetischen und nichtdiabetischen Blut.* Im diabet. Coma hat das Blut kein glykolyt. Ferment. Der Blutzucker nimmt in 24 Stdn. kaum ab. Im n. Blut beträgt die Abnahme etwa 60% im Durchschnitt in 24 Stdn. Beim Diabetikerblut ist sie viel niedriger: 7—32%. — Erklärt wird der Unterschied so, daß n. γ-Glucose leicht gespalten wird, u. daß der Diabetiker davon nur wenig, aber mehr von der vom glykolyt. Ferment unangreifbaren α,β-Glucose enthält. (Journ. Biol. Chem. **56**. 739—44. New Orleans.) MÜLLER.

Henry Jackson jr., *Vorkommen und Bestimmung von Adeninnucleotid im menschlichen Blut.* Aus mit Wolframsäure enteiweißtem Blutfiltrat wurde nach 2std. Hydrolyse mit verd. Mineralsäure mittels des Verf. mit ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. ein Pikrat vom F. 281° mit 29,3% N, nach Entfernung der Pikrinsäure ca. 38% N gewonnen; keine Rk. mit Neßlers Reagens, keine Färbung mit alkal. Wolframat. U-Acetat gibt im eiweißfreien Blutfiltrat Nd. (4 mg N auf 100 ccm Gesamtblut); zugesetztes Adeninnucleotid wird mit diesem Verf. quant. wiedergewonnen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **20**. 178—79. 1922. New York, Columbia Univ.; Presbyterian hosp.; Ber. ges. Physiol. **19**. 64. Ref. FELIX.) SP.

Keizo Hiruma, *Zur Frage der Herkunft der Lipase im Blut.* Unter dem Einfluß der Unterbindung des Pankreasganges bei Kaninchen nimmt die Lipase im Blute an Wrkg. erheblich zu. Jedoch ist damit noch nicht der Beweis erbracht, daß das Pankreas als Quelle der Blutlipase anzusehen ist, besonders in Rücksicht auf das verschiedene Verh. von Serum- u. Pankreaslipase (vgl. RONA u. PAVLOVIĆ, Biochem. Ztschr. **134**. 108; C. **1923**. I. 975); vielleicht wird aber letztere beim Durchgang durch die Leber so umgestimmt, daß sie auch atoxylempfindlich wird wie Serumlipase. Jedenfalls strömen aus dem Pankreas u. dem Pfortadersystem konstant größere Mengen Lipase der Leber bezw. dem Blute zu u. sorgen so für einen ständigen Ersatz der verbrauchten Lipase. (Biochem. Ztschr. **139**. 336—41. Berlin, RUD. VIRCHOW-Krankenhaus.) WOLFF.

B. A. Wolter, *Über Blutferment bei der Proteintherapie.* Durch parenterale Zufuhr von Eiweiß läßt sich die Aktivität der Fermentprozesse im Blute des Tieres beliebig steigern (kleine Gaben) oder herabsetzen (große Gaben). Nach Einführung mittlerer Gaben Casein findet sich zunächst eine gewisse Depression, dann aber enorme Steigerung der Fermentaktivität. Bei der therapeut. Dosis zeigen die einzelnen Fermente qual. u. quant. verschiedene Änderungen. (Medizinski Journ. **2**. 500—2. 1922. Kasan, Univ.; Ber. ges. Physiol. **19**. 256—57. Ref. HERZENBERG.) SPIEGEL.

Keizo Hiruma, *Studien über die Beziehungen einzelner Organe zur Blutgerinnung und über die Beeinflussung der Thrombinwirkung durch Sekrete und Exkrete, nebst Untersuchungen über Antithrombin und über Fibrinolyse.* Die Unterbindung des Pankreasganges beim Kaninchen bewirkt eine enorme Vermehrung des *Fibrinogens* im Blute, während die Fibrinfermentmenge sich nicht ändert. Parallel mit der Fibrinogensteigerung geht eine starke Verzögerung der Blutgerinnung, solange Fibrinogen in vermehrter Menge im Blute kreist. Das gegen höhere Tempp. sehr empfindliche *Thrombin* behält gefroren seine Wrkg. wochenlang fast ungeschwächt. Innige Berührung mit der Luft (Schütteln des Serums) vernichtet schnell das Thrombin, Durchleiten von CO_2 dagegen verstärkt seine Wrkg., Aufbewahren unter Toluol bietet einen gewissen Schutz. Im Speichel findet sich eine gut wirksame *Thrombokinase*, die durch Erhitzen nicht erheblich geschwächt wird. Duodenalsaft hemmt wegen seines Gehaltes an Galle u. Trypsin die Thrombinwrkg. Nach Ausschluß der Trypsinwrkg. ist im Pankreassaft eine Kinase nachweisbar. Die Thrombinwrkg. wird durch Frauenmilch verstärkt, durch n. menschlichen u. Kaninchenharn gehemmt; die kochbeständige, dialysable, in A. l. hemmende Substanz wird bei Urannephritis im Blute zurückgehalten u. bewirkt

Verzögerung der Blutgerinnung, ohne daß sich die Fibrinogen- u. Thrombinmengen im Blute ändern. Die Quelle für das Antithrombin des Blutes ist in den Gefäßwandschichten der Aorta u. in der Leber zu suchen. Kaninchen- u. Menschenserum wirkt nur wenig fibrinolyt., Chlf.-Extraktion entzieht diesen teilweise die antitrypt. Wirksamkeit. Die Fibrinolyse des Serums scheint nicht vom Pankreas abzuhängen u. nichts mit Trypsin zu tun zu haben. (Biochem. Ztschr. **139**. 152—87. Berlin, RUD. VIRCHOW-Krankenhaus.) WOLFF.

Klothilde Gollwitzer-Meier, *Über Blutkörperchenquellung und Hämolyse.* Anionen begünstigen die Quellung menschlicher roter Blutkörperchen, die in isomot. Neutralsalzlsgg. gewaschen u. suspendiert wurden, unter dem Einfluß zunehmender CO_2-Spannung in der Reihenfolge: $SO_4 < NO_3 < Cl$. Die Kationen begünstigen bei Chloriden die Quellung in der Reihenfolge: $Na < K < Mg < (Ca)$. Die Wrkg. der Kationen ist bedeutend geringer als die der Anionen. Sind verschiedene Anionen u. Kationen in der Lsg., so hängt die Quellung hauptsächlich von den Anionen ab. Mit steigenden CO_2-Spannungen wird die Suspensionsfl. durch Hämolyse schwach gefärbt, u. zwar durch $SO_4 < Cl < NO_3$ bezw. $Na < K < Mg < Ca$. Verschiedene Kationen in gleicher Lsg. schwächen gegenseitig ihre Wrkg. Bei Zunahme der $[H^{\cdot}]$ durch Erhöhung der CO_2-Spannung erfolgt also Quellung u. Hämolyse, die auch noch von den übrigen Ionen der Lsg. abhängig ist. Bei Körperchen, die mit geringen Mengen isosmot. *Rohrzucker-* oder *Glucoselsg.* gewaschen werden u. zunächst noch keine deutliche Agglutination zeigen, tritt mit zunehmender CO_2-Spannung eine immer stärker werdende Agglutination, Sedimentierungsgeschwindigkeit u. Hämolyse auf. Bei längerer Rotation in einem Tonometer kann eine Hämolyse auftreten, die bei nicht rotierten Körperchen ausbleibt u. auf elektrokinet. Vorgänge zu beziehen ist. (Biochem. Ztschr. **139**. 86—113. Greifswald, Univ.) WOLFF.

Pietro Testoni, *Über die Hemmungssubstanzen der Hämolyse durch photodynamische Wirkung.* Entgegen den Angaben von SCHMIDT u. NORMAN (Journ. of infect. dis. **27**. 40; C. **1921**. I. 161) findet Vf. die Wrkg. bestimmter Stoffe gegenüber der photodynam. Hämolyse nicht von ihrem chem. Bau, besonders nicht von der Ggw. aromat. Gruppen abhängig. Zuckerarten, Pepton, verschiedene Aminosäuren (Leucin, Glykokoll) sind nicht weniger wirksam als Tyrosin. Maßgebend dürften physikal.-chem. Verhältnisse sein. Wahrscheinlich können die verschiedensten Stoffe den Gleichgewichtszustand der Lsgg., damit auch die von der Dispersität abhängige photodynam. Wrkg. ändern. (Arch. di scienze biol. **4**. 123—38. Sassari, Univ.; Ber. ges. Physiol. **19**. 122. Ref. KURT MEYER.) SPIEGEL.

Hans Handovsky, *Bemerkung zu der Arbeit von R. Höber und A. Memmesheimer: Einige Beobachtungen über Permeabilitätsänderungen bei roten Blutkörperchen in Lösungen von Nichtleitern.* (Vgl. HÖBBER u. MEMMELSHEIMER, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **198**. 564; C. **1923**. III. 686.) (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **199**. 653—54. Göttingen, Pharmakolog. Inst.) FRANK.

Rudolf Höber, *Erwiderung auf die Bemerkung von Handovsky.* (Vgl. vorst. Ref.) PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **199**. 655.) FRANK.

H. Simmel und **O. Einstein**, *Die osmotische Resistenz menschlicher Erythrocyten in verschiedenartigen Salzlösungen.* Beim Vergleich von NaCl-, Na_2SO_4- u. äquilibrierten Lsgg. tritt in der Resistenzprüfung normaler Erythrocyten sowohl der Beginn der Hämolyse wie die komplette Hämolyse bei ungleichen osmot. Drucken ein, die äquilibrierte Lsg. erhält die Erythrocyten am besten. In patholog. Fällen sind die Verschiebungen der Resistenz in den 3 Lsgg. unter Umständen wesentlich verschieden. (Berl. klin. Wchschr. **2**. 1646. Jena, Univ.) FRANK.

Pietro Rondoni, *Über Veränderungen des Drehungsvermögens des Serums. Beitrag zur Frage der Autoproteolysen.* (Vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper.

Therapie I. **34**. 416; C. **1922**. III. 1210.) Bei Serum von n. Hunden u. Kaninchen ändert sich die n. Linksdrehung in 24 Stdn. bei 37° nicht, auch nicht bei Verd. mit W. 1 : 2 oder 1 : 3. Sie nimmt dagegen zu, wenn das Tier durch Aderlaß stark anäm. gemacht war u. die nach 25 Min. entnommene 2. Hälfte des Blutes untersucht wird. Injektion kolloidaler Substanzen (Gummi arabicum, Elektrargol) bewirkt keine deutliche Änderung des Drehungsvermögens. Dagegen treten nach starker Vergiftung mit Diphtherietoxin beim Hund u. in abgeschwächtem Maße bei tuberkulös infizierten, fiebernden Kaninchen im Serum Proteasen (?) auf, die α über 0,04° hinaus ändern. Behandlung frischen Serums mit Agar, Kaolin oder Chlf. ändert seine Fähigkeit, α konstant zu halten, nicht. (Sperimentale **76**. 293—311. Sassari, Univ.; Ber. ges. Physiol. **19**. 343. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

H. Chabanier, M. Lebert und **C. Lobo-Onell**, *Über die Adsorption von salicylsaurem Natrium durch Blutserum.* Ohne Berücksichtigung der verschiedenen p_H wurde gefunden, daß dem Serum zugefügtes salicylsaures Na (0,1‰) gegen 0,95%ig. NaCl mit ebensoviel Salicylat dialysiert, sich vermehrt. Das Salicylat wird vom Serum adsorbiert. In vivo scheint es ebenso zu sein. (C. r. soc. de biologie **88**. 178—80. Paris.) MÜLLER.

Julius Holló und **Heinrich Lax**, *Untersuchungen über die Schutzwirkung des Blutserums gegenüber Kongorubin. (Physikalische Struktur und biologisches Verhalten des Blutserums.)* Unter „*Schutzkraft*" verstehen Vff. die Best. der entsprechenden „*Rubinzahlen*" (OSTWALD, Kolloidchem. Beihefte **10**. 179; C. **1919**. IV. 309), d. h. die Best. der kleinsten Mengen des Schutzkolloides (d. i. des Serums) in Reihenverss., die eben noch genügt, um den Farbenumschlag des Kongorubins durch das verwendete Salz zu verhindern. Es ergab sich, daß inakt. Serum gegenüber Kongorubin eine größere Schutzkraft hat als akt. Die Unterschiede sind jedoch nicht größer als jene, welche unbehandelte u. akt. Sera untereinander zeigen. Von den einzelnen Serumfraktionen hat die Albuminfraktion gegenüber Kongorubin eine bedeutend größere Schutzkraft als die Globulinfraktionen. Die Schutzkraft dieser Fraktionen gegen *Gold* verhält sich umgekehrt, wahrscheinlich infolge entgegengesetzter Ladung von Gold u. Kongorubin. Auch das Ultrafiltrat von Serum zeigt bedeutende Schutzkraft. Serum schützt besser als Plasma. Ein Zusammenhang dieser Erscheinung mit dem Fibrinogengehalt des Plasmas läßt sich nicht nachweisen. Zwischen Schutzkraft des Serums u. Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen sind keine Beziehungen zu finden. Bei der unspezif. u. schemat. aufgefaßten physikal. Erklärung serolog. Phänomene ist Vorsicht anzuwenden. (Biochem. Ztschr. **139**. 482—90. Budapest, Ligetsanat.) WOLFF.

M. Schierge und **Ottheinrich Köster**, *Über die Ausfällung proteolytischer Fermente aus Menschenserum mittels Alkohol nebst einigen allgemeinen Bemerkungen über Proteasewirkungen im Organismus.* (Vgl. SCHIERGE, Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **32**. 142; C. **1923**. III. 400.) Diejenige Proteasenmenge, die sich mit der entsprechenden Menge Serumeiweiß aus einem Serumeiweiß-A.-Nd. wieder in Lsg. bringen läßt, zeigt meist viel stärkere proteolyt. Wrkg. als die entsprechende Menge im genuinen Zustande. Bei einer Rk., die etwa der des Blutserums u. der Gewebsflfl. entspricht, wird *Wittepepton* rascher gespalten als *Casein*. Die stärkere Einw. der Proteasen im Blutserum auf Pepton entspricht der Wrk. der Organproteasen, die, falls keine stärkere Abweichung vom Neutralitätspunkt nach der sauren Seite hin besteht, ebenfalls Pepton als Eiweiß spalten. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **34**. 442—55. Leipzig, Univ.) FRANK.

M. A. Rakusin und **G. F. Pekarskaja**, *Über die optischen und einige andere Eigenschaften des Pankreatins.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48**. 1314—15. 1916. — C. **1922**. III. 644.) BIKERMAN.

M. A. Rakusin und **G. D. Flier**, *Die zerspaltende Adsorption des Tuberkulins Denys durch Aluminiumhydroxyd.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48**. 1316—19. 1916. — C. **1922**. III. 644.) BIKERMAN.

M. A. Rakusin und **G. D. Flier**, *Die zerspaltende Adsorption des Diphtherieheilserums durch Aluminiumhydroxyd.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48**. 1324—30. 1916. — C. **1922**. III. 644.) BIKERMAN.

Spiro Pesopulos, *Über die p_H des Harns, sowie die Ausscheidung des Stickstoffs bei verschiedener Ernährung.* (Vgl. VEIL, Klin. Wchschr. **1**. 2176; C. **1923**. II. 949.) Der Nüchternharn hat einen p_H von 5,4—5,8; nach Fett- u. Kohlenhydratgaben verschiebt er sich ein wenig nach der alkal. Seite, stärker nach Eiweiß, am stärksten nach gemischtem Frühstück, wohl in Zusammenhang mit der Säureausscheidung durch den Magen. Einnahme von HCl bringt eine Abnahme der [H'], wahrscheinlich infolge gesteigerter Sekretionstätigkeit des Magens. Gleichzeitig wurde die N-Ausscheidung bestimmt. Bei Eiweißnahrung beträgt der NH_3-N ca. 3% des Gesamt-N, bei Zuckergaben ist der NH_3-N bis auf 6% vermehrt, nach Fett liegen die Werte niedriger u. nähern sich denen für Eiweiß. Nach Fett, ähnlich nach Eiweiß, betragen die *Harnstoff*werte 75—80% des Gesamt-N. (Biochem. Ztschr. **139**. 366—70. Berlin, Krkhs. am Urban.) WOLFF.

Gengs Matsuno, *Über Stickstoffausscheidung und -verteilung im Kaninchenharn nach Kälte- und Wärmestich.* Wärmestich steigert nicht den Eiweißzerfall im Organismus, Kältestich setzt ihn nicht herab; beide Eingriffe beeinflussen hauptsächlich den chem. Wirkungsmechanismus des Kohlenhydratstoffwechsels, jedenfalls nicht den des Proteinstoffwechsels. Der N-Bestand des Körpers wird nicht gemindert oder die Harnstoff- bezw. die Kreatininausscheidung beeinflußt. (Biochem. Ztschr. **139**. 139—51. Wien, Univ.) WOLFF.

D. Maestrini, **C. Luchetti**, **A. Golamini** und **P. Lugini**, *Beitrag zur Kenntnis der Fermente im normalen und pathologischen menschlichen Harn, mit besonderer Berücksichtigung des Diabetes und der Addisonschen Krankheit. Amylase* ist im Harn bei Nephritis ein wenig, bei Diabetes stark erhöht, bei Addison stark vermindert. *Proteasen*, im n. Harn schwach wirksam, sind bei Nephritis erhöht, bei Diabetes gar nicht nachweisbar. *Lipasen* fehlten stets. (Rif. med. **39**. 265—68; Rom, Univ.; Ber. ges. Physiol. **19**. 210. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

J. Bernard Cohen, *Über die Verteilung des Harnstoffs im menschlichen Blut und in menschlichen Sekreten.* Mit der Ureasemethode von JACOBY stellte Vf. fest, daß die Verteilung des Harnstoffs im menschlichen Blut keinen bestimmten Gesetzmäßigkeiten unterliegt. Die Zahlen sind sehr schwankend. Meist ist das Plasma reicher an Harnstoff als die Blutkörperchen, bisweilen enthalten beide gleich viel, mitunter die Blutkörperchen mehr. Die Höhe des Harnstoffspiegels im Blute ist dabei belanglos. In *Galle*, *Pankreassaft*, *Darmsaft* u. *Liquor cerebrospinalis* ist weniger Harnstoff enthalten als im Blut. Der Harnstoffgehalt der Galle geht nach Nahrungsaufnahme noch unter den Nüchternwert herunter. (Biochem. Ztschr. **139**. 516—26. Berlin, Rud. Virchowkrkhs.) WOLFF.

Alan Leighton und **Courtland S. Mudge**, *Über die endotherme Reaktion, die das Auftreten eines sichtbaren Gerinnsels bei der Hitzegerinnung der Milch begleitet: ein Beitrag zur Hitzegerinnung der Milch.* Die bei der Hitzegerinnung der Milch auftretende endotherme Rk. ist Fällung von Ca u. Mg als Phosphat u. Citrat. — Das Dickwerden von kondensierter Milch kann verhindert werden durch vorheriges Erwärmen auf 110—120°. Dadurch wird die Kondensmilch haltbarer. Erwärmen ½ Stde. auf 95° erzeugt ein wenig haltbares Prod. — Das Salzgleichgewicht in der Milch ist entscheidend für die Haltbarkeit gegen Hitzegerinnung. So läßt sich auch die kondensierende Wrkg. des Zuckers erklären. (Journ. Biol. Chem. **56**. 53—73. U.-S. Dep. Washington.) MÜLLER.

W. Grimmer, C. Kurtenacker und **R. Berg**, *Zur Kenntnis der Serumeiweißkörper der Milch.* Die Serumeiweißkörper der Milch sind durch Hitzekoagulation nicht vollständig fällbar, auch durch Säure- oder Salzzusatz wird nur eine optimale, keine maximale Fällung erreicht bei einer [H·] von nur geringer Breite durch Säuren oder Salze wie *Kalialaun*, $CaCl_2$, $NaHSO_4$. Die nach vollständiger Fällung der Eiweißkörper durch Gerbsäure oder Phosphorwolframsäure verbleibende N-Menge ist ziemlich konstant 0,028% bezw. 0,027% im Mittel. Durch das Erhitzen des Serums sinkt die Verdaulichkeit der darin enthaltenen Eiweißkörper. Das aus Labmolke erhaltene „Molkeneiweiß" wird von Verdauungsfermenten schwerer angegriffen als Quark; es ist auch gegen trypt. Fermente ziemlich resistent. Bei kurz dauernder Labwrkg. finden sich in der Molke erheblich größere Mengen von hitzekoagulablem N als bei langer Labeinw. Der *Tryptophan*gehalt des Milchserums schwankt je nach dessen N-Gehalt zwischen 0,012 u. 0,021%. Die nicht hitzekoagulablen Eiweißkörper haben anscheinend denselben Tryptophangehalt wie die koagulablen, im Mittel 3,1%. Im Filtrat des Nd. durch Gerbsäure oder Phosphorwolframsäure ist kein Tryptophan mehr nachweisbar. Labserum hat infolge der durch die Labwrkg. entstandenen Spaltprodd. des Caseins einen erhöhten Tryptophangehalt. Die Abspaltung des Tryptophans aus dem Eiweißmol. verläuft etwa parallel mit der Abspaltung der übrigen Aminosäuren bei der Labmolke. (Biochem. Ztschr. **137**. 465—83. Königsberg i/Pr., Univ.) WOLFF.

Carl R. H. Rabl, *Über die Kalkablagerung bei der Knochenentwicklung.* (Vgl. Klin. Wchschr. **2**. 202; C. **1923**. III. 84.) Nachw. des Ca in gel. Form im verknöchernden Gewebe mittels Ammoniumoxalat in neutraler u. alkal. Lsg. Aufführung verschiedener Formen der Knochenentwicklung. (Klin. Wchschr. **2**. 1644—45. Berlin, Charité.) FRANK.

E. C. Dodds, *Veränderungen einiger Harnbestandteile und die alveolare Kohlenstoffdioxydspannung in Beziehung zur Nahrungsaufnahme.* (Vgl. DODDS u. BENNETT, Journ. of Physiol. **55**, 381; C. **1922**. I. 302.) Frühstück aus Tee, Speck, Butter, Brot u. Eiern verursachte für 2 Stdn. Abnahme der Harnacidität u. der NH_3-Menge, Steigen von p_H, darauf folgend die Umkehrung dieser Erscheinungen. Die 1. Periode fiel mit der Abscheidung von Magensaft, die 2. mit der von Pankreassaft zusammen. (Brit. Journ. of exp. pathol. **4**. 13—19. London, Middlesex hosp.; Ber. ges. Physiol. **19**. 209. Ref. LOEWY.) SPIEGEL.

L. Berczeller und **A. Billig**, *Über die biologische Wirkung der einzelnen Nahrungsstoffe.* II. (Vgl. Biochem. Ztschr. **129**. 217; C. **1922**. III. 525.) Nur mit *Stärke* ernährte Ratten fressen in $3^1/_2$—5 Tagen so viel, wie ihr Gesamtkörpergewicht ausmacht. Je mehr Stärke die Tiere verbrauchen, um so kürzer leben sie. Es handelt sich also nicht nur um eine Ergänzung der Nahrung, sondern auch um eine akt., schädigende Wrkg. ebenso wie bei Eiweiß u. Fett. (Biochem. Ztschr. **139**. 470—75. Wien, Univ.) WOLFF.

Osamu Hirai, *Über den Einfluß von partiellem Mangel an Nahrung auf den Blutzucker.* Bei Mangel der Nahrung an Vitamin B (ausschließliche Ernährung mit geschliffenem Reis oder Zusatz von Butter, Salzgemisch u. Casein) stellt sich bei Ratten Hyperglykämie ein. (Transact. of the Japan. pathol. soc. **11**. 20—21. 1921. Kyoto, Univ.: Ber. ges. Physiol. **19**. 43. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Casimir Funk, Julia B. Paton und **Louis Freedman**, *Die Wirkung der Reinigung von Casein auf seinen Nährwert.* Behandelt man eine neutrale Lsg. von Casein in NaOH mit Fullererde u. oxydiert es mit H_2O_2 oder durch Erhitzen an der Luft, so geht sein Nährwert für Ratten verloren. Es fehlt ihm auch die Substanz, die das Wachstum von Streptokokken anregt. In dem Adsorptionsmittel war das jetzt fehlende Vitamin nicht aufzufinden. (Journ. Metabol. Res. **3**. 1—11. Columbia Univ.) MÜLLER.

H. C. Sherman und **M. M. Kramer**, *Versuche über Vitamin A.* Vitamin A wird im Körper gespeichert, u. die Lebensdauer bei A-freier Kost ist um so größer, je höher der Gehalt des Körpers an jenem ist. Bei eben entwöhnten jungen Ratten kann man so einen Einblick in den A-Gehalt der Muttermilch oder der mütterlichen Kost gewinnen; auch in späteren Lebensaltern zeigt Verfütterung von Kostformen mit verschiedenem Vitamingehalt wesentlichen Einfluß auf die Lebensdauer bei vitaminfreier Ernährung. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **20.** 201—2. New York, Columbia Univ.; Ber. ges. Physiol. **19.** 179. Ref. WIELAND.) SP.

Thomas B. Osborne und **Lafayette B. Mendel**, *Eier als Quelle von Vitamin B.* Ein Hühnerei entspricht im Gehalt an Vitamin B ungefähr 150 ccm frischer Kuhmilch. Besonders hochwertig ist ein aus Dotter hartgesottener Eier durch Ausziehen mit W., Ausschleudern, Filtrieren, Eintrocknen im Vakuum gewonnener Extrakt (1,5 % des feuchten Dotters), von dem eine Tagesgabe von 0,033—0,066% den Bedarf einer wachsenden Ratte an Vitamin B deckt. (Journ. of the Americ. med. assoc. **80.** 302—3. New Haven, YALE Univ.; Ber. ges. Physiol. **19.** 40. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Richard Gralka, *Über die Verteilung des antiskorbutischen Vitamins in frischen Gemüsen und aus ihnen hergestellten Dauerpräparaten.* Bei skorbutmachender Kost (Hafer oder Gerste u. W. beliebig, täglich 4 g Trockenmilch) verhinderten 40 g Weißkohl oder frische Mohrrüben Skorbut sicher, gefrorene oder angefaulte Mohrrüben nicht. Durch Auspressen, Einengen, Trocknen aus Gemüse hergestellte Präparate wirkten auch in ansehnlichen Mengen höchstens verzögernd (frischer Mohrrübensaft bei 20—40 ccm, Mohrrübenpräparat „Rubio" in 100 g Mohrrüben entsprechender Tagesmenge). Gemüsetrockenpulver war ganz wirkungslos. (Jahrb. f. Kinderheilk. **100.** 265—80. Breslau, Univ.; Ber. ges. Physiol. **19.** 41. Ref. WIELAND.) SP.

Carlo Setti, *Avitaminose, Immunität und Virulenz.* Die natürliche Resistenz von Tauben gegen Schweinerotlauf wird ebenso wie die gegen Milzbrand (PETRAGNANI u. GUERRINI) durch vitaminfreie Ernährung vermindert. Die aus den so eingegangenen Tieren gezüchteten Stämme beider Erreger waren dann auch für n. ernährte Tauben virulent. Die Erkrankung der vitaminfrei ernährten dürfte daher nicht auf ihrer erhöhten Empfindlichkeit, sondern auf Virulenzsteigerung der Bakterien beruhen. (Biochim. e terap. sperim. **9.** 197—206. 1922. Modena, Univ.; Ber. ges. Physiol. **19.** 341. Ref. BERGER.) SPIEGEL.

Shintaro Kawakita, **Susumu Suzuki** und **Shigeru Kagoshima**, *Über die Reiserkrankung der Säugetiere.* (Vorläufige Mitteilung.) Akute Erkrankung (Lähmungen, Krampfanfälle, Bewußtseinsstörung) bei Hunden nach ca. 3 Monate langer Verfütterung von kohlenhydratreicher, an Vitamin B armer Kost. Hyperglykämie vorhanden. An der Leiche fand sich u. a. Abnahme des Kolloids in der Schilddrüse, oft Zunahme in der Zwischenzone der Hypophyse. (Trans. of the Japan. pathol. soc. **11.** 24—25. 1921. Sendai, Univ.; Ber. ges. Physiol. **19.** 43. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

T. Ukai und **O. Kimura**, *Beiträge zur Reiserkrankung der Hühner.* Im Verlauf ausschließlicher Verfütterung von geschliffenem Reis an Hühner steigt die amylolyt. Kraft ihres Blutserums anfangs ein wenig, fällt aber dann allmählich mit Unterbrechungen tief herab, ähnlich wie nach Unterbindung des Pankreasausführungsganges. Vff. nehmen bei jener Fütterungsart Auftreten einer Hypersekretion des Pankreas an. Lipolyt. Fähigkeit des Blutes u. der Organe nehmen anfangs ganz leicht zu, dann ab. (Transact. of the Japan. pathol. soc. **11.** 24—25. 1921. Sendai, Univ.; Ber. ges. Physiol. **19.** 43. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Shuzo Ozawa, **Keizo Kurume**, **Osamu Tamura** und **Seki Taniguchi**, *Einige biologische Untersuchungen über experimentelle Avitaminosen.* Bei B-frei ernährten Kaninchen ist der Gehalt der Leber an Maltose nicht verändert, die Leberautolyse

gering, bei C-frei ernährten Meerschweinchen jener verringert, diese sehr stark. Die Autolyse des Muskels ist bei beiden Tierarten gesteigert, der Gehalt des Blutes an Aminosäuren bei den Meerschweinchen vermehrt. (Transact. of the Japan. pathol. soc. **11.** 19. 1921. Osaka, Univ.; Ber. ges. Phys. **19.** 42—43. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

J. Lopez-Lomba und **Randoin**, *Beitrag zum Studium der Avitaminose B bei der Taube.* Es kam zu einer Zunahme der Nebennieren, Abnahme der Hoden, des Pankreas u. der Thyreoidea. Auch Milz u. Leber zeigten eine erhebliche Gewichtsabnahme, die Thymus war fast vollständig verschwunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **176.** 1249—51.) LEWIN.

J. Lopez-Lomba, *Veränderungen im Gewicht der Organe bei Tauben im Laufe der Avitaminose B.* (Vgl. vorst. Ref.) Darst. der verschiedenen Phasen im Syndrom der Avitaminose. (C. r. d. l'Acad. des sciences **176.** 1417—19.) LEWIN.

J. Lopez-Lomba und **Randoin**, *Über den durch Fehlen des Faktors C in einer sonst biochemisch zureichenden Diät erzeugten Skorbut.* (Vgl. vorst. Ref.) Hier fand sich bei Meerschweinchen eine Gewichtszunahme der Nebennieren u. der Thyreoidea, Abnahme von Leber u. Thymus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **176.** 1573—76.) LEW.

J. Lopez-Lomba, *Gewichtsschwankungen in den Organen beim Meerschweinchen im Verlauf der Avitaminose C.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Veränderungen in den vier Stadien des Skorbuts werden in analoger Weise beim Meerschweinchen gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **176.** 1752—55.) LEWIN.

Leroy S. Palmer und **Clara T. Hoffman**, *Biochemische Eigenschaften des Blutes von Tauben bei Polyneuritis und Hunger.* Die Ergebnisse der Unterss. erhellen aus folgender Tabelle:

Zustand des Tieres	Trockensubstanz %	Gesamt-N %	Eiweiß-N %	CO_2 in 100 ccm Plasma ccm	Erythrocyten in 1 ccm Millionen
Normal	22,24	3,46	3,305	49,6	3,1
Hunger	17,83	2,66	2,561	44,2	2,8
Latente Polyneuritis	18,73	2,88	2,829	57,5	2,5
Akute Polyneuritis .	16,65	2,55	2,483	49,9	2,2
Geheilt	22,59	3,46	3,381	61,3	3,4
Hunger bei geheilten	18,46	2,42	2,323	50,3	3,2

(Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **20.** 118—19. 1922. St. Paul, Univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. **19.** 62. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Arthur Scheunert und **M. Bartsch**, *Notiz über den Einfluß normaler Zugarbeit auf die Blutzusammensetzung des Pferdes.* Leistung der üblichen Tagesarbeit beeinflußt nicht den Gehalt des Blutes an *Zucker*, *Rest-N*, *Harnstoff-N*, *Kreatinin* u. *Kreatinin + Kreatin.* Das CO_2-Bindungsvermögen des Blutplasmas ist regelmäßig herabgesetzt. (Biochem. Ztschr. **139.** 34—37. Berlin, Landwirtschaftl. Hochsch.) WOLFF.

L. F. Shackell, *Farben-Eiweiß-Aggregate.* I. *Congofibrin.* Wenn man Fibrin in 0,1-n. NaOH löst, Congorot hinzufügt u. durch n. H_2SO_4 fällt, bekommt man eine homogene Masse. Dasselbe erzielt man mit einer Lsg. von Eiereiweiß in 5%ig. NaCl. — Die Pepsinverdauung hängt ab von der Größe der Kolloidteilchen. Es ist noch unsicher, ob die Verdauung nach dem Massenwirkungsgesetz verläuft. (Journ. Biol. Chem. **56.** 887—94. Chicago.) MÜLLER.

George R. Cowgill, *Ein verbessertes Verfahren für Stoffwechselversuche.* Um bei langdauernden Verss. an Hunden die Tiere bei guter Freßlust zu halten, ist es nicht nötig, Fleisch oder Fleischextrakt als Grundlage zu wählen. Man kann sie mit 38% Casein, 35% Zucker, Talg u. Butterfett (zusammen 17 + 7%), 2% Knochen-

asche u. 1% eines Salzgemisches (10 NaCl, 4 Ca-Lactat, 4 Mg-Citrat, 1 Ferricitrat, wenige Tropfen Lugollsg.) monatelang bei Appetit erhalten. Man darf nicht mehr Calorien geben, als der Körper des Tieres bei der Außentemp. u. körperlicher Inanspruchnahme gerade zur Erhaltung oder bei jungen Tieren zu n. Gewichtszunahme braucht. (Journ. Biol. Chem. **56.** 725—37. New Haven.) MÜLLER.

Arthur Scheunert, Adolf Schattke † und **Marta Weise**, *Über den Kalk- und Phosphorsäurestoffwechsel des Pferdes bei normaler Fütterung.* Unterss. über die Ausscheidungsverhältnisse von Ca u. P im Harn u. Kot n. ernährter Pferde im Verlauf einer mehrtägigen Periode zeigten, daß individuelle Unterschiede bestehen, so daß kurze Bilanzperioden bei nicht geeigneten Tieren leicht zu ganz falschen Schlüssen führen können. Die Ausscheidungen von CaO u. P_2O_5 im Kot verlaufen weitgehend parallel. Die Kotmenge verläuft aber durchaus nicht mit der Größe der Mineralausscheidung, sondern die Exkretion aus dem Darm erfolgt unabhängig von der Kotmenge gewissermaßen schubweise. Der Ernährungszustand des Versuchstieres ist bei derartigen Mineralstoffwechselverss. zu berücksichtigen. (Biochem. Ztschr. **139.** 1—9. Dresden, Tierärztl. Hochsch.) WOLFF.

Arthur Scheunert, Adolf Schattke† und **Marta Weise**, *Über die Wirkung alleiniger Haferfütterung auf den Kalk- und Phosphorsäurestoffwechsel des Pferdes.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei kalkarmer, aber sehr phosphorreicher Fütterung, z. B. durch Hafer, gelingt es, erwachsenen Pferden in kurzer Zeit recht erhebliche Mengen Kalk zu entziehen. Dabei tritt eine gründliche Umstellung der Phosphorsäureausscheidung ein. Der Harn verändert seine Eigenschaften im Sinne einer Annäherung an die des Fleischfresserharns, wahrscheinlich deshalb, weil infolge Mangel an Kalk und wohl auch *Mg* die n. Ausscheidung der Phosphorsäure durch die Enddarmschleimhaut nicht in genügendem Umfange erfolgen kann. Es kommt also zu einer Phosphatämie u. Ausscheidung durch die Nieren als l. Alkaliphosphat. Mit **M. Bartsch** konnte bereits das Bestehen einer Herabsetzung des CO_2-Bindungsvermögens des Blutes des Versuchspferdes, also das Bestehen einer *Avidose*, bei der reinen Haferfütterung nachgewiesen werden. (Biochem. Ztschr. **139.** 10—16. Dresden.) WOLFF.

Roger S. Hubbard, *Nahrungsfett und Körperfett als Vorläufer von Acetonkörpern.* (Vgl. Journ. Biol. Chem. **55.** 537; C. **1923.** I. 1602.) Bei sehr reichlicher Fettnahrung fand sich bei einer gesunden Frau erhöhte Ausscheidung von Acetonkörpern. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **20.** 189—90. 1922. Clifton Springs [N. Y.]; Ber. ges. Physiol. **19.** 301. Ref. VAN REY.) SPIEGEL.

Carl S. Williamson und **Frank C. Mann**, *Studien über die Physiologie der Leber. V. Die Bedeutung der Leber bei Chloroform- und Phosphorvergiftung.* (II. vgl. MANN u. MAGATH, Arch. of int. Med. **30.** 73; C. **1923.** I. 367.) Nach Leberexstirpation sinkt der Blutzuckerspiegel, die hypoglykäm. Symptome schwinden durch Zuckerinjektion. Im Blut erscheint Harnsäure, die n. Hunden fehlt. — Wenn auch $CHCl_3$ u. P die Leberfunktion stark schädigen, so doch nicht so stark, daß die gleichen klin. u. objektiven Veränderungen wie bei Leberentfernung auftreten. — Man kann daher die Leberfunktionen nicht allein aus solchen Giftstudien erschließen. (Amer. Journ. Physiol. **65.** 267—76. Rochester, Mayo Found.) MÜLLER.

Frank C. Mann und **Thomas B. Magath**, *Studien über die Physiologie der Leber. VII. Die Wirkung von Insulin auf den Blutzucker nach totaler und teilweiser Entfernung der Leber.* (V. vgl. vorst. Ref.) Bei Hunden beeinflußt Leberexstirpation die hypoglykäm. Erscheinungen nach *Insulin* nicht, auch wird nicht weniger davon gebraucht, wenn ein Teil der Leber ausgeschaltet ist. — Ohne Leber kann der Blutzuckerspiegel nicht auf n. Höhe gehalten werden. — Bei teilweiser Entfernung verzögert sich nach Insulin der Wiederanstieg der Blutzuckerkurve beträchtlich gegenüber n. Verlauf. — So ist die Leber zwar nicht unbedingt

erforderlich für den Eintritt der Wrkg. des Insulins, auch nicht direkt oder indirekt bei ihr beteiligt, andererseits aber ist die Leber n. unentbehrlich im Kohlehydratstoffwechsel. (Amer. Journ. Physiol. 65. 403—17. Rochester.) MÜLLER.

Pro V. Prewitt, *Lipasebildung in der Leber.* Wenn man die Hundeleber mit Blut-Ringerlsg. unter Zusatz von frischem *Secretin* durchströmt, so bildet sie reichlich Lipase. — Kurzdauernde Asphyxie u. *Pilocarpin* bewirken Steigerung der B. von Lipase bei der Durchströmung. — Die nicht durchströmte Leber enthält viel mehr Lipase als die durchströmte. Im Durchströmungsblut ist sie nicht entsprechend vermehrt. (Amer. Journ. Physiol. 65. 287—94. New York.) MÜLLER.

F. Rosenthal und **M. Frhr. v. Falkenhausen**, *Weitere Beiträge zur Physiologie und Pathologie der Gallensäurensekretion beim Menschen.* III. Mitteilung. (Vgl. Berl. klin. Wchschr. 58. 1293; C. 1922. I. 155.) Die Ausscheidung des Gallenfarbstoffes u. die des Cholesterins durch die Gallenwege sind voneinander weitgehend unabhängig. Die Gallensäureausscheidung durch die menschliche Leber verläuft ohne erkennbare Beziehungen zum Gallenfarbstoffgehalt. Den Hauptbestandteil der Gallensäuren bei perniziöser Anämie bildet nicht, wie meist beim Gesunden, die Glykocholsäure, sondern die Taurocholsäure. (Klin. Wchschr. 2. 1487—90. Breslau, Univ.) FRANK.

Alfred C. Redfield und **Elizabeth M. Bright**, *Hämolytische Wirkung von Radiumemanation.* Hauptsächlich die α-Strahlen schädigen die Erythrocyten. Austritt von Hämoglobin u. Zerfall des Stromas verlaufen unabhängig voneinander. — Mit Zunahme der Hämolyse steigt der elektr. Widerstand des Blutes, mit beginnendem Zerfall der Stromata fängt er an zu sinken. (Journ. Amer. Physiol. 65. 312—18. HARVARD Med. School.) MÜLLER.

R. Breitner, *Bemerkungen zur Jodwirkung auf die Schilddrüse.* Klin. Abhandlung über die günstige Beeinflussung des Kropfes u. der Basedowschen Krankheit durch kleinste J-Dosen. (Wien. klin. Wchschr. 36. 603—5. Wien. Univ., Chirurg. Klin.) FRANK.

Gottfried Holler und **Franz Singer**, *Zur Frage der Ablenkung der Pharmaka durch erkrankte Gewebskomplexe. Die Jodspeicherung im erkrankten Organismus.* (Vgl. VON DEN VELDEN, Biochem. Ztschr. 21. 123; C. 1909. II. 1671.) Jod (geprüft: Mirion) hat schon unter physiol. Verhältnissen hohe Avidität zu innersekretor. Drüsen. In höheren als den physiol. Dosen speichert sich J namentlich noch in Hypophyse, Geschlechtsdrüsen, Nebenniere, unter patholog. Verhältnissen auch in allen entzündlich oder degenerativ veränderten Gewebskomplexen. Eine Spezifität kommt daher dieser *Jodotropie* nicht zu, ihre Intensität ist anscheinend von dem Grade der Körperfremdheit des krankhaft veränderten Gewebes abhängig. Entzündlich verändertes Gewebe speichert daher mit großer Vorliebe J, nach den Verss. der Vff. aber nicht das unveränderte Tumorgewebe, bei dem das Jodspeicherungsvermögen von dem Grade regressiver Vorgänge abhängt. Die Grundumsatzänderung nach J trifft mit reichlicher J-Ablagerung in den endokrinen Drüsen zusammen. Wegen der Jodophilie entzündlich veränderten Gewebes, in dem das J Herdrkk. erzeugt, erscheint es als Zusatz zu Proteinkörperpräparaten erwünscht. (Biochem. Ztschr. 139. 199—212. Wien, Univ.) WOLFF.

W. E. Gye und **E. H. Kettle**, *Silicose und Bergmannsphthise.* (Vgl. GYE u. PURDY, Brit. Journ. of exp. pathol. 3. 75. 86; C. 1922. III. 892.) Während Mäuse von Natur sehr widerstandsfähig gegen Tuberkulose sind, kommt es nach subcutaner Beibringung von kolloidaler Kieselsäure zu ausgesprochener Gewebsnekrose u. fortschreitender Tuberkulose. Da lebendes Gewebe leicht kolloidale Säure aus den gewöhnlichen staubförmigen Silicaten bildet, kann nach Vff. durch silicathaltigen Staub in den Lungen Fibrose entstehen u. die Entw. von Tuberkulose begünstigen. Kohlenstaub ist dagegen kein Zellgift, demgemäß der Bergmann in

Kohlengruben nicht mehr als sonst gefährdet. (Brit. Journ. of exp. pathol. 3. 241 bis 251. 1922. London, ST. MARYS hosp.; Ber. ges. Physiol. 19. 345. Ref. MEISSEN.) SPIEGEL.

S. M. Neuschlosz, *Über die Bedeutung der K-Ionen für den Tonus des quergestreiften Skelettmuskels.* I. Mitteilung. (Vgl. Klin. Wchschr. 2. 21; C. 1923. III. 86.) Ausführlichere Darlegung. Durch erhöhte K-Konz. der Ringer-Lsg. auf etwa den zehnfachen Betrag läßt sich der Muskeltonus auf reversible Weise erhöhen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 199. 410—36. Buenos-Aires.) FRANK.

Ch. Duprez, *Antiallergische Wirkung von Kaliumjodid.* Durch abgetötete Tuberkelbacillen kann bei Meerschweinchen ein allerg. Zustand hervorgerufen werden. Spritzt man nach intravenöser oder intraperitonealer Injektion des Antigens nach BESREDKA subcutan KJ 10 Tage lang, so treten allerg. Rkk. (Intradermork.) nicht auf, erscheinen aber wieder, wenn die KJ-Behandlung eine Woche lang ausgesetzt wird. (C. r. soc. de biologie 89. 421—22. Brüssel.) WOLFF.

J. P. Bouckaert und **Jan Belehradek**, *Über die für den Froschmuskel optimale Konzentration des Calciums.* Perfusionsverss. am Muskel zeigten nicht die Ca-Konz. der n. Ringerlsg. (0,12 g i. Liter) als geeignetste für die Muskelkontraktion, sondern eine wesentlich höhere, ca. 0,84 g i. Liter. (C. r. soc. de biologie 88. 973—75. Louvain, Inst. de physiol.) SPIEGEL.

Loewenberg, *Die kardiotonische und die diuretische Wirkung des Calciumchlorids. Die Wirkung des Calciumchlorids auf die Blutkonzentration.* Für diuret. Wrkg. sind wenigstens 1,5—2 g $CaCl_2$ erforderlich, für deutliche Herztonisierung 0,1—1,0 g. Für beide Wrkgg. wird daher verschiedener Mechanismus angenommen. Niedrige Gaben bewirken leichte Verminderung, höhere (diuret.) Erhöhung der Blutkonz. (Ann. de méd. 13. 172—81. Straßburg, Med. Klin. B.; Ber. ges. Physiol. 19. 205. Ref. STRAUSS.) SPIEGEL.

René Reding und **Auguste Slosse**, *Vorläufige Studie über die Wirkung von Magnesiumsulfat und metallischem Magnesium auf den Stoffwechsel.* Intramuskuläre Injektion von 70 ccm 10%ig. $MgSO_4$-Lsg. vermindert die Ausscheidung des Gesamt-N, der Harnsäure u. besonders des NaCl, während die des Mg ansteigt. Bei einem Kranken mit Rectumcarcinom sanken nach Injektion von 20 ccm der gleichen Lsg. Gesamt-N, NH_3-N u. NaCl, während Harnsäure u. Kreatin anstiegen. Ein Kaninchen, dem ein Stück metall. Mg unter die Haut genäht wurde, verhielt sich wie der gesunde Mensch. Ca verhält sich in allen Fällen wie Mg. (C. r. soc. de biologie 88. 644—46. Brüssel, Univ. Lab. Solvay.) WOLFF.

Sachikado Morita, *Die Hyperglykämie und Glykosurie durch Ammoniumchlorid und Magnesiumsulfat bei der Katze.* Beide Salze verursachen subcutan an n. Katzen mehrstd. Hyperglykämie u. Glykosurie, ferner paradoxe Pupillenerweiterung, Erniedrigung der Körpertemp., meist auch, aber mit kürzerer Dauer, Atembeschleunigung. Entfernung des Splanchnicus verhindert bei NH_4Cl alle Erscheinungen außer der Temperaturerniedrigung, bei $MgSO_4$ nur die Pupillenerweiterung, während Glykosurie, Hyperglykämie u. Atembeschleunigung hier nur vermindert werden. (Tôhoku Journ. of exp. med. 3. 363—413. 1922. Sendai, Tôhoku Univ.; Ber. ges. Physiol. 19. 315—16. Ref. BÜRGER.) SPIEGEL.

John Hughes Muller und **Miriam Stewart Iszard**, *Die Wirkung von Germaniumdioxyd auf das Blut.* Wenn Blut von mit GeO_2 behandelten Tieren durch O_2-Entziehung in vacuo. oder ähnliche Methoden red. wird, zeigen sich Unterschiede gegen n. Blut. Bei Ggw. von Oxyhämoglobin sind sie nicht vorhanden. — Im O_2-haltigen Blut ist das meiste GeO_2 frei im Plasma, nur wenig in den Blutzellen vorhanden. Bei Venenblut ist mehr in den Zellen als im Plasma. — Blut kann maximal 0,014 Gewichtsprozent GeO_2 absorbieren. Bei Tieren wurden

über 0,006% gefunden. — GeO_2 hat große Ähnlichkeit mit CO_2. Nur ist GeO viel stärker alkal. als CO, so daß sich möglicherweise ein dem CO-Hämoglobin analoges Prod. bei Red. von GeO_2 bildet, das wieder zu GeO_2 oxydiert werden kann. — Ge wirkt als O_2-Überträger u. als Reizmittel auf die B. von roten Blutzellen. (Journ. Metabol. Res. **3.** 181—99. Philadelphia.) MÜLLER.

M. Ohtaki, K. Sukegawa und **S. Sawaguchi**, *Über die Art der Wirkung von Kohlenhydraten auf den Organismus.* Von den untersuchten Kohlenhydraten zeigten sich *Glucose* u. *Glykogen* wirksam. Nach mehrmaliger Vorbehandlung mit ihnen fanden sich im Serum gesunder Kaninchen *Typhusantikörper.* (Japan med. world **2.** 288—91. 1922. Tokyo, Juntendo hosp.; Ber. ges. Physiol. **19.** 247—48. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Rudolf Roubitschek, *Die Verwertung von intravenösen Milchzuckerinjektionen beim Diabetiker.* Intravenös zugeführter Milchzucker erschien beim Gesunden fast quantitativ als Milchzucker im Harn wieder, beim Diabetiker bestand unter gleichen Bedingungen die ganze ausgeschiedene Zuckermenge aus Traubenzucker. (Klin. Wchschr. **2.** 1647—48. München, II. med. Kin.) FRANK.

Alfredo Chistoni, *Biologische und physikochemische Untersuchungen über komplexe Kupfercyanide.* Untersucht wurden $Cu_2(CN)_2 \cdot KCN \cdot H_2O$ (*A*), $Cu_2(CN)_2 \cdot 2KCN$ (*B*) u. $Cu_2(CN)_2 \cdot 3KCN$ (*C*). In 2‰ig. Lsg. intravenös injiziert, bewirkten sie schwere Anurie, nach 1—2 Tagen Tod. Dosis letalis für Meerschweinchen von *A* 2,5—3 mg, von *B* 3—4 mg, von *C* 4—5 mg pro kg, also weit giftiger als KCN. (Ähnliche Vergiftungsbilder gaben mit NH_3 neutralisierte Cu-Acetatlsgg.) Durch kleinere Gaben *B* bei Hund u. Kaninchen mittelschwere Nierenentzündungen, beim vorher mit Morphin behandelten Hund ferner kurze Erhöhung des Blutdruckes u. flüchtige Beschleunigung der Atmung. Lsgg. von *C* zeigten mit zunehmender Verdünnung elektrolyt. Dissoziation u. Anzeichen für eine Hydrolyse mit einer noch nicht erklärten Unregelmäßigkeit in den erhaltenen Kurven. Wahrscheinlich entsteht dabei ein komplexes Anion (?) Cu(Cn), das die besondere Giftigkeit der Präparate erklärt. (Arch. di scienze biol. **4.** 1—20. Napoli, Univ.; Ber. ges. Phys. **19.** 127—28. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

F. M. R. Bulmer, *Experimentelle Untersuchung über die Verteilung und Ausscheidung von organischen Arsenverbindungen nach intravenöser Zufuhr.* Bei Kaninchen findet man nach intravenöser Injektion von 8 mg pro kg. Salvarsan 5 Min. später am meisten As in der Leber; 1 Stde. u. bis zu 4 Tagen danach zwar auch das meiste in der Leber, aber etwa 10—50% davon in dem Lungengewebe u. 10% in den großen Knochen. — Das As des Salvarsan wird in die Galle u. von da in den Kot, viel weniger durch die Nieren entfernt. Aber nur 40% wurden wiedergefunden, so daß immerhin die Möglichkeit der Lungenausscheidung besteht. — Die Resultate erklären die Wrkg. auf die Leberzellen u. auf das Knochenmark. — Beim Hund war nach einmal 0,18 g. Salvarsan noch 38 Tage lang As in Harn u. Kot nachweisbar. Nach 40 Tagen war das Blut frei von As; die Leber enthielt 0,024, Lungen 0,003, Herz 0,002, Nieren 0,004, Oberschenkelknochen 0,004 mg As_2O_3. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **21.** 301—11. Toronto.) MÜLLER.

F. Blum, *Mitteilungen über Tonophosphan.* Das gemeinsam mit BENDA (Casella Werke) hergestellte *Tonophosphan*, ein Salz der dimethylamidomethylphenylphosphinigen Säure, zeigte sich als unschädlich im Tiervers. u. am Menschen. Sehr günstige Erfolge wurden erzielt bei Rachitis, Osteomalazie u. Basedowscher Krankheit. Im pharmakolog. Experiment konnte eine erhebliche stimulierende Wrkg. auf den geschwächten Herzmuskel festgestellt werden. (Münch. med. Wchschr. **70.** 1087—89. Frankfurt a. M., Biol. Inst.) FRANK.

Antonio Risi, *Experimenteller Beitrag zur Untersuchung der Hormonwirkung des Adrenalins.* Am Uterus jungfräulicher Kaninchen ließ sich deutliche Rk. hervor-

rufen mit dem Blute von Kaninchen, denen 4 Tropfen 1‰ig. Adrenalinlsg. injiziert waren, nicht aber durch 1 Tropfen. (Folia med. **9.** 201—7. Napoli, Univ.; Ber. ges. Physiol. **19.** 219—20. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

Emil Abderhalden und **Ernst Gellhorn**, *Das Verhalten des Herzstreifenpräparates (nach Loewe) unter verschiedenen Bedingungen.* III. Mitteilung. *Weitere Versuche zur Kenntnis der Adrenalinwirkung.* (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **196**. 608; C. **1923.** I. 552.) Serum u. Plasma verstärken in einer an sich völlig unwirksamen Menge die Wrkg. von *Adrenalin* am Herzstreifen. Diese Verstärkung ist nicht an die Anwesenheit von im kolloidalen Zustand befindlichen Stoffen, wie Eiweiß, gebunden, sondern wird beispielsweise durch sehr geringe Mengen von Aminosäuren bewirkt. Kohlenhydrate haben diesen Einfluß nur in relativ hohen, im Tierkörper nicht vorhandenen Konzz. Nach dem Grade der Oxydationshemmung besteht die Reihe: Maltose, Lactose > Galaktose > Rohrzucker > Fructose, Glucose. Die Thermostabilität von Adrenalin-Ringerlsgg. wird durch Zusatz von Aminosäuren bedeutend erhöht. Die wirksame Gruppe im Adrenalin besitzt große Widerstandsfähigkeit gegen H_2O_2, Temperaturerhöhung u. starke Alkalien. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **199.** 437—56. Halle, Univ.) FRANK.

Stefan Robert Brünauer, *Klinische Erfahrungen mit Diphasol.* Das nach Angaben von A. u. E. SAGI hergestellte *Diphasol* (Chemosanwerke, Wien) ist eine molekulardisperse Lsg. von oxybenzoesulfosauren Salzen mit 5% Hg-Gehalt. Es handelt sich nicht um eine kolloide Lsg., sondern, durch Übergang des Gels in echte Lsg. durch Komplexsalzbildung, um eine Dissolution. Die Toxizität ist gering, die Ausscheidungsverhältnisse günstig, die klin. Bewährung sehr gut. (Klin. Wchschr. **2.** 1637—40. Wien, Allgem. Krankenh.) FRANK.

H. C. Syz, *Über den Eintritt von Krämpfe erzeugenden Farbstoffen in die Gehirn- und Rückenmarksubstanz nach Verletzung ihrer Strukturen.* Ohne Verletzung der Gebiete des Zentralnervensystems färbt dieses sich beim Frosch nicht, wenn man Fuchsin S, Phenolsulfophthalein oder andere Sulfonfarbstoffe injiciert. Hat man aber Teile des Vorderhirns geschädigt oder von den tieferen Gebieten abgetrennt, so färbt es sich sofort diffus, u. es treten allgemeine Krämpfe des Tieres auf. Vorher ist es in einer farblosen Umwandlungsform im Körper vorhanden, aber nicht in den nervösen Gebilden. — Ursache ist nicht Diffusion an den verletzten Stellen oder Störung von Herz- u. Lymphkreislauf, sondern wahrscheinlich vermehrte Durchlässigkeit der Blutgefäße nach Störung ihrer Innervation bei verändertem Druck. — Die Farbstoffabsorption allein erklärt nicht das Eintreten der Krämpfe. Es dürfte auch ein Wegfall von n. Hemmungen vorliegen. — Die Meningen schützen das Hirn vor Einw. auf sie aufgebrachter krystalloider oder kolloidaler Stoffe. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **21.** 263—90. JOHNS HOPKINS Univ.) MÜLLER.

Willy Hemke, *Über die 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure-o-Anilidocarbonsäure (Artosin).* Das *Artosin* (Hersteller: F. BOEHRINGER u. SÖHNE, Mannheim-Waldhof) ist *2-Phenylchinolin-[carbonsäure-4-(carboxy-2'anilid)]*, ll. in A., Bzl. u. Aceton, F. 226°. Es besitzt eine vermehrte Atophanwrkg., die erst am Tage nach der Medikation einsetzt u. in verstärktem Maße am 2. u. 3. Tage fortdauert. Magenverstimmungen u. Nebenerscheinungen traten nicht ein. (Klin. Wchschr. **2.** 1490—93. München, Univ.) FRANK.

J. Morgenroth, **R. Schnitzer** und **E. Berger**, *Über die Bakteriotropie und Organotropie des Rivanols.* Die Blutkörperchen verankern das *Rivanol* in ähnlicher Weise fest, wie es bei hämolyt. Amboceptoren bekannt ist, so daß sie wie eine Rivanollsg. behandelt u. verd. werden können. Die mit Rivanol beladenen Blutkörperchen geben dasselbe aber mit Leichtigkeit u. in bedeutender Menge an empfindliche Streptokokken ab, verhalten sich also bzg. Desinfektionswrkg., in vitro u. in vivo,

wie eine wss. Rivanollsg. In Tiervers. mit Rivanol beladenen Blutkörperchen ist die Erscheinung der Vergrünung der Platten nicht oder nur in geringem Maße zu beobachten, im Reagensglasvers. dagegen tritt diese in hohem Maße zutage. Die beiden antisept. wirksamen Funktionen des Rivanols, die abtötende u. virulenzabschwächende, können vikariierend füreinander eintreten, ihr Anteil an der Gesamtwrkg. hängt von äußeren Umständen ab. Die auf starken Affinitäten im Sinne Ehrlichs beruhende Organotropie des Rivanols gegenüber Erythrocyten vermittelt ihrerseits Abtötung u. Virulenzverminderung, beide als Ausdruck der Bakteriotropie. In der Blutbahn wird das von den Erythrocyten gebundene u. festgehaltene Rivanol sehr rasch u. in ziemlich hohen Maße wieder abgegeben. (Klin. Wchschr. 2. 1633—37. Berlin, Inst. „Robert Koch".) Frank.

Max M. Ellis, *Barbitursäurenarkose und Hypothermie bei Tauben.* Ebenso wie bei Hunden kann man bei Tauben durch intraperitoneale Injektionen von *Diäthylbarbitursäure* (0,1—0,2 g pro kg) einen bis zu 12 Tagen dauernden Schlaf erzeugen, von dem die Tiere sich ganz erholen. Die Körpertemp. sinkt stark, fast um 4°. — Minimal tödl. Dose ist 0,225—0,25 g pro kg. — Eine chirurg. Narkose ist es nicht. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 21. 323—42. Missouri.) Müller.

Vittorio Susanna, *Wirkung des Coffeins auf die Frequenz der Herzschläge.* Geringe Dosen (1—28 mg pro kg Hund, Lsg. 1 : 40000 am isolierten Kaninchenherzen) vermindern die Frequenz, größere erhöhen sie. Bei der ersten Wrkg. handelt es sich wahrscheinlich um Reizung der Vagusfasern, bei der zweiten um direkte Muskelwrkg. Beeinflussung sympath. Nervenendigungen war nicht nachzuweisen. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. 27. 265—75. 1922. Neapel, Univ.; Ber. ges. Physiol. 19. 261. Ref. v. Skramlik.) Spiegel.

Hanns Löhr, *Über die Wirkung von Coffein auf den respiratorischen Stoffwechsel des Meerschweinchens.* Bei hungernden, somit für den Grundumsatz gleichmäßige Nüchternwerte bietenden Meerschweinchen zeigte sich nach Coffeininjektionen eine erhebliche Steigerung der O_2-Aufnahme. Der Höhepunkt der vermehrten Oxydation liegt in der 1. Stde. Der respirator. Quotient wird nur wenig gesteigert, nie so stark wie bei der Kohlenhydratverbrennung. Die durch Coffein erzeugte Glykämie geht also nicht mit einer vermehrten Kohlenhydratverbrennung einher. Die starke Stoffwechselsteigerung findet ihre Erklärung in der großen akt. Sekretionsarbeit der Nieren u. der anderen Drüsen sowie in der erheblichen Arbeit, die beim Ein- u. Ausstrom von W. u. Eiweiß vom Gewebe zum Blute u. umgekehrt während der Coffeindiurese geleistet wird. (Biochem. Ztschr. 139. 38—46. Berlin, Landwirtsch. Hochsch.) Wolff.

K. Dresel und **H. Zemmin**, *Die Wirkung parasympathischer Reizung, insbesondere des Cholins, auf den Blutzucker.* Subcutane u. namentlich orale Zufuhr von Cholinchlorhydrat ruft bei Stoffwechselgesunden wie bei Diabetikern meist eine Herabsetzung des Blutzuckers hervor. Die auch an anderen Angriffspunkten festgestellte Erregung des Parasympathicus führt hier zu Hypoglykämie durch Stabilisierung von Pankreassekret, Glykogenaufbau u. vermehrten Zuckerverbrauch in den Geweben. Die Blutzuckererhöhung nach *Pilocarpin* u. *Physostigmin*, bisweilen auch nach subcutaner Injektion von Cholin, ist nicht der Ausdruck für einen parasympath. Zucker. (Vgl. Bornstein u. Holm, Biochem. Ztschr. 132. 138; C. 1923. I. 263.) (Biochem. Ztschr. 139. 463—69. Berlin.) Wolff.

Richard Hoffmann, *Zur Pharmakologie des vegetativen Nervensystems.* I. Mitteilung. Der Widerspruch in Mitteilungen über kombinierte Wrkg. von *Adrenalin* u. *Pilocarpin* beim Menschen wird dahin geklärt, daß es wesentlich auf die Reihenfolge der Darreichung ankommt. Für *Speichel-* u. *Schweißsekretion* ist in der Regel bei Pilocarpin nach Adrenalin die fördernde Wrkg. von jenem stark gehemmt, bei umgekehrter Reihenfolge verstärkt. *Zuckerausscheidung* fehlt meist, wenn Adrenalin

zuerst gegeben wird, stets nach Pilocarpin allein, tritt in der Mehrzahl der Fälle bei Adrenalin nach Piiocarpin auf. Bzgl. *Pulsfrequenz* u. *Blutdruck* schwankten die Wrkgg. der einzelnen Gifte selbst an demselben Individuum zu sehr, um Schlüsse bzgl. der kombinierten Wrkg. zu ermöglichen. (Arch. f. inn. Med. **5.** 543—52. Wien, Allg. Krankenh.; Ber. ges. Physiol. **19.** 261—62. Ref. RIESSER.) SPIEGEL.

Marcelle Lapicque, *Wirkung des Nicotins auf die Erregbarkeit des Muskels. Antagonismus gegenüber Curare.* Die Nicotinvergiftung des Froschmuskels trifft gemäß Best. der Chronaxie die Muskelfaser selbst, nicht nervöse Elemente, findet sich auch an anderen muskulären Elementen (Herz, glatte Muskeln des Darms). Es zeigt sich Verminderung der Chronaxie, bei kleinen Konzz. bestehen bleibend, bei größeren später in Erhöhung umschlagend. Nur im 1. Stadium wirkt Curare als Antagonist; hier zeigt sich auch verstärkte Quellung des Muskels, ähnlich wie bei Einw. von Eserin oder Veratrin. (Journ. de physiol. et de pathol. gén. **20.** 488—94. 1922; Ber. ges. Physiol. **19.** 170. Ref. RIESSER.) SPIEGEL.

A. d'Istria, *Untersuchungen über den Sauerstoffverbrauch des Frosches unter der Einwirkung von Curare, Atropin und Nicotin.* 1 mg Curare verringerte den O_2-Verbrauch um 31—63% (allgemeine Muskellähmung), 1 mg Nicotin um 18—66% (Sympathicuslähmung?), 1 mg Atropinsulfat erhöhte ihn um 8—43% (Vaguslähmung?). (Arch. di scienze biol. **4.** 208—12. Neapel, Univ.; Ber. ges. Physiol. **19.** 263. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

V. E. Henderson, *Über die Wirkung von Atropin auf Darm und Harnblase.* Atropin setzt den Tonus der Harnblase in situ herab, hebt auch die Wrkg. von Pilocarpin auf, läßt dagegen selbst in großen Gaben die Kontraktilität von Muskeln u. Darm unbeeinflußt. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. **27.** 205—11. 1922. Toronto, Univ.; Ber. ges. Physiol. **19.** 261. Ref. v. SKRAMLIK.) SPIEGEL.

M. Großmann und **J. Šandor**, *Die pharmakologische Beeinflussung des Blutzuckers.* I. Mitteilung. In einem gewissen Teil der Fälle gelang vorübergehende Erniedrigung des Blutzuckerspiegels durch *Atropin.* Die Wrkg. von *Pilocarpin* war schwankend u. inkonstant. (Wien. Arch. f. inn. Med. **5.** 419—28. Zagreb, Med. Univ.-Klin.; Ber. ges. Physiol. **19.** 316. Ref. BÜRGER.) SPIEGEL.

H. Sugata und **A. L. Tatum**, *Die Wirkung der Chininvergiftung auf das Atemzentrum des Kaninchens.* Die Zunahme der Alkalireserve beim chininvergifteten Kaninchen (TATUM u. CUTTING, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **20.** 393; C. **1923.** I. 1240) nach tox. Dosen erklärt sich nur zum Teil aus oberflächlicherer Lungenventilation, wenn CO_2 retiniert wird, aber kein O_2-Mangel besteht. Doppelseitige Vagusdurchschneidung ändert allein das Atemvol. nicht erheblich; mit Chinin zusammen steigt es über normal. Die Alkalireserve fällt steil ab. Das Tier stirbt bald. — Chinin erhöht die Erregbarkeit des Atemzentrums. — Nach Morphin, doppelseitiger Vagusdurchtrennung u. Chinin nimmt das Atemvol. ab, die Alkalireserve sinkt nicht, das Tier kann sich von der Chininvergiftung erholen. — Nach *Kaffein* findet man den Unterschied mit u. ohne Vagi nicht; das Atemvol. steigt immer. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **21.** 293—99. Chicago.) MÜLLER.

H. Sugata, *Die Wirkung von Chinin auf den Jodgehalt der Schilddrüse.* Durch Hungern nimmt bei Hunden das J der Schilddrüse ab, durch 0,2—0,3 g Chininsulfat pro kg per os nach etwa 1 Woche u. durch hohe Außentemp. zu. — Bei Kaninchen bewirkt Hunger allein oder nur Eingabe von 1%ig. HCl Abnahme des Schilddrüsenkolloids u. Zelldegeneration in der Drüse. — Die Verteilung des J im Körper hängt irgendwie mit dem Eiweißzellstoffwechsel zusammen. (Amer. Journ. Physiol. **65.** 282—86. Chicago.) MÜLLER.

A. Clerc und **C. Pezzi**, *Antagonismus zwischen Adrenalin und den wichtigsten Chinaalkaloiden. Mechanismus der durch kleine Dosen dieser Alkaloide hervorgerufenen*

Herzbeschleunigung. Wie Chinin (Journ. de physiol. et de pathol. gén. **18.** 1174; C. **1921.** I. 960) wirken auch *Chinidin, Cinchonin* u. *Cinchonidin* dem Adrenalin antagonistisch. — Über den 2. Punkt ist schon anderweit (C. r. soc. de biologie **87.** 1075; C. **1923.** I. 1049) berichtet. (Arch. des maladies du coeur etc. **16.** 1—15; Ber. ges. Physiol. **19.** 321. Ref. ROTHBERGER.) SPIEGEL.

J. Abelin, *Beiträge zur Kenntnis der physiologischen Wirkung der proteinogenen Amine.* VII. Mitteilung. *Über den Einfluß des Dijodtyrosins, des Dijodtyramins und des Hordenins auf den Gaswechsel.* (VI. vgl. Biochem. Ztschr. **137.** 273; C. **1923.** III. 328.) Während Dijodtyramin u. Dijodtyrosin die Metamorphose der Froschlarven stärker beschleunigen als Tyramin (vgl. Biochem. Ztschr. **102.** 58; C. **1920.** I. 762), erhöht zwar dieses, subcutan einverleibt, den Gaswechsel, die jodierten Verbb. aber nicht. Dijodtyramin hat auch viel geringere sympathomimet. Wrkg. als Tyramin. Hordenin (Dimethylthyramin) erniedrigt, peroral beigebracht, den Gaswechsel, wie dies früher (Biochem. Ztschr. **129.** 1; C. **1922.** III. 74) für Adrenalin u. kleinere Mengen Thyramin oder Phenyläthylamin nachgewiesen wurde. (Biochem. Ztschr. **138.** 161—68. Bern, Univ.) SPIEGEL.

E. Rothlin, *Über die physiologische Wirkung des Ergotamins, des wirksamen Prinzips des Mutterkorns.* (Vgl. Schweiz. med. Wchschr. **52.** 978; C. **1923.** III. 413.) Das *Ergotamin,* eine der wisksamsten Substanzen des Mutterkorns, bietet infolge seiner chem. Reinheit die Gewähr einer absol. konstanten Wrkg. TIFFENAU bestreitet die einwandsfreie physiol. Wrkg. der *Ergotamins,* das vielfach dem *Ergotoxine* TANRET ähneln soll. (C. r. de biologie **88.** 470—72.) FRANK.

E. Rothlin, *Über die toxische Wirkung des Ergotamins, des wirksamen Prinzips des Mutterkorns.* Es gelang, bei Tieren durch *Ergotamin* die für Ergotismus charakterist. Erscheinungen hervorzurufen, jedoch nur durch tox. u. fast tödliche Dosen, so daß keineswegs hierdurch die klin. Verwendung unterbunden wird. Die sog. konvulsiven u. gangränösen Ergotismen sind nur Erscheinungsformen der gleichen Krankheit. (C. r. soc. de biologie **88.** 472—73.) FRANK.

E. Frank, M. Nothmann und **E. Guttmann,** *Über die tonische Kontraktion des quergestreiften Säugetiermuskels nach Ausschaltung des motorischen Nerven.* III. Mitteilung. Vermehrung des K-Gehaltes der Gewebsfl. erzeugt am motor. entnervten Warmblütermuskel eine ton. Kontraktur wie das *Acetylcholin* oder die Erregung des parasympath. Nerven. Durch Vorbehandlung mit Ca wird sowohl die K- als auch die Acetylcholinwrkg. aufgehoben. Durch *Scopolamin* wird nur der Acetylcholineffekt, nicht aber der K-Effekt hintangehalten. *Adrenalinjektionen* lassen weder die ton. Kontraktur durch K, nach die Acetylcholinkontraktur zustande kommen. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **199.** 567—78. Breslau, Univ.) FRANK.

Klaus Hoffmann, *Clavipurin, ein neues, natürliches Mutterkornpräparat. Clavipurin* (Hersteller: GEHE u. Co.) ist eine 0,1%ige weinsaure-wss. Lsg. eines klin. hochwertigen, konstanten Gemisches der wirksamen Secalebasen u. enthält keine proteinogenen Amine. Es bewährte sich klin. gut ohne unangenehme Nebenerscheinungen. (Münch. med. Wchschr. **70.** 1090—91. Darmstadt.) FRANK.

Lucien Beco und **L. L. Plumier,** *Experimentelle Untersuchungen über die Gefäß- und diuretische Wirkung kleiner Digitalisgaben beim Kaninchen.* (Vgl. BECO, Arch. internat. de physiol. **18.** 53; C. **1922.** I. 1207.) Nach intravenöser Injektion von $^1/_{30}$ mg Strophanthin, Digalin oder Digitalin pro kg war die Diurese herabgesetzt. In einem Teile der Fälle wurde nach der Operation, besonders in der Narkose, Glykosurie beobachtet, die stets von Harnflut begleitet war. (Journ. de physiol. et de pathol. gén. **20.** 346—55. 1922; Ber. ges. Physiol. **19.** 261. Ref. ELLINGER.) SPIEGEL.

M. Kochmann und **A. de Veer,** *Pharmakologie des Uterus.* 1. Teil. (Klin. Wchschr. **2.** 1513—15. Halle, Univ.) FRANK.

A. Juillet, *Zur Mitteilung von Chevalier und Mercier über die pharmakodynamische Wirkung des Insekten tötenden Prinzips der Pyrethrumblätter.* (Vgl. CHEVALIER u. MERCIER, C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 1847; C. **1923**. III. 637.) Prioritätsansprüche. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 294—96.) WOLFF.

Howard S. Liddell und **Sutherland Simpson**, *Wirkungen von Thyroxin, Schilddrüsenextrakt und von Natriumjodid auf die neuromuskuläre Aktivität bei Kretinschafen.* Bei Schafen, die nach Thyreoidektomie an schwerer allgemeiner Muskelschwäche litten, konnte durch mehrtägige subcutane Injektion von Thyroxin (schon von je $^1/_4$ g) erhebliche Steigerung der Beweglichkeit herbeigeführt werden, durch Verfütterung von je 0,3 g Schilddrüsenextrakt jeden 2. Tag (1 Fall) nur geringere Besserung, durch täglich $^1/_2$ g NaJ (1 Fall) gar keine. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **20**. 197—98. 1922. Ithaka, Cornell Univ.; Ber. ges. Physiol. **19**. 324. Ref. RIESSER.) SPIEGEL.

J. Abelin, *Über Phosphat- und Schilddrüsenwirkung.* (Vgl. ZONDEK u. REITER, Klin. Wchschr. **2**. 1344; C. **1923**. III. 684.) Bei geeigneten Mischungsverhältnissen gelingt es in gewissen Fällen, den Einfluß der Schilddrüsenstoffe auf die Metamorphose der Froschlarven durch Na_2PO_4 zu hemmen. (Klin. Wchschr. **2**. 1650—51. Bern, Univ.) FRANK.

Gerty T. Cori, *Der Einfluß von Schilddrüsenextrakt und Thyroxin auf die Vermehrung von Paramäcien.* (Vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **95**. 378; C. **1923**. I. 1046.) Leicht alkal. Extrakte von Schilddrüsen vermehren das Wachstum von Paramäcien in Heuinfus stark, Thyroxin dagegen nicht nennenswert. (Amer. Journ. Physiol. **65**. 295—99. Buffalo.) MÜLLER.

G. N. Stewart und **J. M. Rogoff**, *Die Nebennieren und Pankreasdiabetes.* Entfernt man bei Hunden eine Nebenniere, entnervt die zweite u. zerstört ihr Mark durch Ausschabung, so daß sicher kein Epinephrin mehr produziert werden kann, entfernt darauf nach Erholung der Tiere das Pankreas, so tritt Diabetes wie sonst ein; auch nach Exstirpation der zweiten Nebenniere besteht er zunächst fort, solange das Tier in gutem Zustand ist. — Korrelative Regulation von Nebennieren u. Pankreas ist unerwiesen. (Amer. Journ. Physiol. **65**. 319—30. Western Reserve Univ.) MÜLLER.

G. N. Stewart und **J. M. Rogoff**, *Die Wirkung von Insulin auf Morphintyperglykämie.* (Vgl. vorst. Ref.) Während die Nebennieren für Entstehung der Hyerglykämie durch Ae, O_2-Mangel u. Piqûre nicht erforderlich sind, scheinen sie die durch Morphin entstehende zu beeinflussen. Insulin wirkt der Morphinhyperglykämie entgegen. Entfernung der Nebennieren ist bei Katzen darauf ohne erheblichen Einfluß. Auch die allgemeinen Symptome bleiben die gleichen. — Insulin verhindert das Steigen der Körpertemp. bei morphinisierten Katzen. — Insulin hat keinen Einfluß auf die Prod. von Epinephrin. (Amer. Journ. Physiol. **65**. 331—41. Western Reserve Univ.) MÜLLER.

G. N. Stewart und **J. M. Rogoff**, *Die Wirkung von Insulin auf nebennierenlose Kaninchen.* Wrkg. bei gutem Allgemeinzustand nicht anders als normal. (Amer. Journ. Physiol. **65**. 342—45. Western Reserve Univ.) MÜLLER.

E. R. Mc Carthy und **H. C. Olmstead**, *Einfluß von Pankreasdurchströmungsflüssigkeit auf Pankreasdiabetes von Hunden.* Durchblutet man ein Hundepankreas $^1/_4$—1 Stde. mit Blut von pankreasdiabet. Hunden u. transfundiert die Fl. solchen Tieren, die konstante Hyperglykämie u. Verhältnis $D:N$ haben, so ergibt krit. Betrachtung der Resultate keine spezif. Wrkg. auf Zucker- oder N-Ausscheidung. — Es treten immer giftige Stoffe aus dem durchströmten Pankreas in die Fl. über, da die Drüsenzellen während der Durchströmung nicht n. Sekretin u. andere Hormone absondern. Diese werden bei Durchströmung mit Ringerlsg. höchstens

herausgewaschen, so daß die Fl. dann wie ein Pankreasextrakt wirkt. (Amer. Journ. Physiol. **65**. 252—66. Chicago.) Müller.

A. Biedl, *Über die Abfuhrwege des Pankreasinkretes und die Bedeutung des Insulins für die Theorie des Pankreasinkretes.* In der Lymphe des Ductus thoracicus ist ein Stoff enthalten, der den Blutzuckerspiegel herabdrückt, wenn man die Lymphe intravenös injiciert. Das Pankreasinkret geht also in den Lymphstrom über, wird sicher im Pankreas intra vitam gebildet. — Insulin wirkt günstig auf den Diabetiker durch Dämpfung der bei ihm ungehemmten Zuckerproduktion, aber nicht durch Steigerung der Kohlenhydratverbrennung. Das in den Geweben vorhandene Glykogen u. der Zucker werden soweit verbraucht, daß durch Zuckerverarmung des Blutes Störungen im Zentralnervensystem auftreten. Sie werden durch Zuckereingabe behoben. (Dtsch. Med. Wchschr. **49**. 937—38. Prag.) Mü.

H. Strauß, *Über Insulinbehandlung bei Diabetes mellitus.* **H. C. Hagedorn**, *Erfahrungen mit Insulin in der Diabetesbehandlung.* **W. Erecklentz**, *Über die Behandlung des Diabetes mit Insulin.* In Dänemark wird auf Grund von Verss. von A. Krogh Insulin in Lsgg. von p_H 3,5—4,5 oder in Tablettenform hergestellt, aus denen eine zu injicierende Suspension bereitet wird. Sie soll durch verlangsamte Resorption länger wirken als die Lsg. Die Best. der Wirkungsstärke erfolgt an Mäusen. — Die erheblichen Gewichtszunahmen während der Behandlung sind die Folge von Wasserretention u. von Stoffansatz. Es wurden 3—4 mal täglich je 2 Einheiten injiciert. — Man muß vor Beginn der Behandlung klin. die Toleranz des Kranken genau feststellen. Die diätet. Behandlung bleibt an erster Stelle dauernd zu berücksichtigen. In Breslau wurden täglich 3 mal 5—10 Einheiten gegeben. Bei ambulanter Behandlung soll stets eine geringe Glykosurie bestehen, damit der Blutzucker über 0,1% liegt. Dann braucht man keine Bedenken zu haben. (Dtsch. Med. Wchschr. **49**. 971—72. Berlin. 1005—07. Kopenhagen. 1073 bis 1074. Breslau.) Müller.

Léon Blum und **Henri Schwab**, *Akromegalischer Diabetes und Insulin.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **88**. 1156; C. **1923**. III. 508.) 30 Einheiten Insulin beeinflußten den Blutzucker eines Akromegalikers genau so wie sonst eines Diabetikers: Abfall von 301 auf 173 mg %. (C. r. soc. de biologie **88**. 195—96. Straßburg.) Müller.

Richard S. Lyman, **Elizabeth Nicholls** und **Wm. S. Mc Cann**, *Der respiratorische Gaswechsel und Blutzuckerkurven normaler und diabetischer Individuen nach Epinephrin und Insulin.* Bei 6 n. u. 8 diabet. Patienten erzeugte Epinephrin Ansteigen von respirator. Quotienten, Wärmeb. u. Blutzuckerb. bei gleichen subjektiven Erscheinungen u. Änderungen im Kreislauf. Der respirator. Quotient stieg beim Diabetiker nur weniger hoch, die Wärmeproduktion blieb auch unternormal. Es ist fraglich, ob eine Zunahme der Kohlenhydratverbrennung erfolgt. — Insulin erzeugte nach gelegentlichem kurzen Sinken Anstieg des respirator. Quotienten u. immer Blutzuckerabfall. N. Menschen haben bei tiefstem Blutzuckerstand nicht immer subjektive Erscheinungen. — Auf Epinephrin stark reagierende Menschen sprachen auf Insulin weniger stark an. Gleichzeitige Injektion von Insulin u. Epinephrin ergab meist antagonist. Ergebnisse. Bei 2 Diabetikern hielt Epinephrin den Insulin-Blutzuckerabfall nicht auf. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **21**. 343—65. Johns Hopkins Hosp.) Müller.

James W. Sherrill, *Klinische Beobachtungen mit Insulin. 2. Der Einfluß von Kohlenhydraten und Eiweiß auf den Diabetes und das Insulinbedürfnis.* (1. vgl. Amer. u. Sherrill, Journ. Metabol. Res. **2**. 605; C. **1923**. III. 873.) Kohlenhydrate erhöhen den Zuckergehalt des Harns von Diabetikern in gleichen calor. Mengen stärker als irgendein anderer Nahrungsstoff. Sie erfordern auch größere Insulinmengen zur Unterdrückung der Glucosurie. — Berücksichtigt man außer dem calor.

den theoret. Traubenzuckergehalt, so rangiert Eiweiß auch hinter Kohlenhydrat. Dementsprechend wird die Hypoglykämie nach *Insulin* nur durch viel größere, als die theoret. Mengen Eiweiß beseitigt. — Die eine bestimmte Menge Kohlenhydrat assimilierende Insulindose hängt von individuellen u. beim gleichen Menschen von vielen äußeren u. inneren Bedingungen, so dem gesamten Calorienwert der Nahrung ab. (Journ. Metabol. Res. **3**. 13—59. Morristown.) MÜLLER.

Frederick M. Allen, *Klinische Beobachtungen mit Insulin. 3. Der Einfluß von Fett und Gesamtcalorien auf den Diabetes und das Insulinbedürfnis.* (2. vgl. vorst. Ref.) Das Insulinbedürfnis wird durch Fett u. andere im Stoffwechsel sich umsetzende Stoffe beeinflußt. — Die Zellen brauchen Insulin zu ihrer Ernährung u. zerstören es dabei ziemlich schnell beim Aufbau u. Abbau. Das Minimum des Insulinbedarfs ist feststellbar bei hungernden pankreaslosen Hunden oder schwerem Diabetes des Menschen u. beträgt beim Kind etwa 4, beim Erwachsenen 12 u. mehr Einheiten pro Tag. Sobald auch nur eine den Grundumsatz deckende Nahrungsmenge gegeben wird, muß diese Insulindose verdoppelt werden. — Der Insulinbedarf hängt von der Körpermasse u. dem Nahrungsumsatz ab. Pro kg ist er beim Kind größer als beim Erwachsenen. — Bei starker Steigerung des Zellverbrauchs, so bei Infektion oder Acidose, ferner bei Überernährung u. Gewichtsansatz ist der Insulinbedarf maximal. Dabei braucht Fettgewebe ebensoviel oder mehr als Muskel- oder Eingeweideorganeiweiß, sowohl in ruhendem Zustand wie während Ansatz. Insulin wird also auch zur Erhaltung der Körperzellen gebraucht. — Der Mehrbedarf bei Fettleibigkeit u. Überernährung entspricht den klin. Erfahrungen im Diabetes u. dem Vorzug von Unterernährung. — Die Beobachtungen beweisen, daß Insulin das wirkliche Inkret des Pankreas ist, u. daß der Diabetes nur auf Insulinmangel beruht. (Journ. Metabol. Res. **3**: 61—176. Morristown.) MÜLLER.

C. H. Best und **D. A. Scott**, *Mögliche Quellen von Insulin.* Aus Kartoffeln, Reis, Weizen, Rüben u. Sellerie erhält man durch 70—80%ig. A. mit 0,35% HCl einen Extrakt, dessen Vakuumrückstand, in W. von p_H 2,2 gegeben, sucbutan bei Kaninchen den Blutzucker typ. insulinartig senkt. Auch aus Blut von Ochs, Hund, Kaninchen u. Mensch wurde ein ähnlicher Stoff gewonnen. (Journ. Metabol. Res. **3**. 177—79. Toronto.) MÜLLER.

D. S. Hachen und **C. A. Mills**, *Wirkungen nach intestinaler Zufuhr von (Iletin) Insulin.* Insulin in eine Schlinge des Dünndarms injiciert, bewirkt deutliches Absinken des durch Ae.-Narkose gesteigerten Blutzuckerspiegels bei Kaninchen u. Hunden, zugleich hypoglykäm. Erscheinungen. Beim Menschen ist dagegen Einführung in das Duodenum durch Duodenalsonde oder Einnahme per os mit Sicherung schnellsten Übergangs in den Darm bei n. u. diabet. Menschen ohne jede Wrkg. (Amer. Journ. Physiol. **65**. 395—402. Cincinnati.) MÜLLER.

W. Kopaczewski, *Oberflächenspannung, Quellung und Narkose.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **174**. 321; C. **1922**. I. 1086.) Nicht alle Narkotica setzen die Oberflächenspannung des Serums herab; so z. B. *Morphin, Mg-Salze*, Br- u. J-Alkalien. Zwischen der Wrkg. der Narkotica auf die Oberflächenspannung u. der Quellung bestand kein Parallelismus. Als Maß der Quellung diente hier die Gelatinequellung. Auch die Quellung erklärt nicht erschöpfend den bei der Narkose obwaltenden Mechanismus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 1576—79.) LEWIN.

Heinrich Bart, *Zur Analyse der pharmakologischen Wirkung des Stickoxyduls und der asphyktischen Narkose.* [*Zugleich ein Beitrag zur Physiologie des Lagesinns beim Frosch (Otolithenphänomen).*] (Vgl. Arch. f. Hyg. **91**. 1; C. **1922**. IV. 259. WIELAND, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **92**. 96; C. **1922**. I. 1083.) Die Erscheinungen der einzelnen Narkosestadien beim Frosch werden genau geschildert. Entgegen den Beobachtungen WIELANDS tritt die reine N_2O-Narkose selbst dann

ein, wenn neben N_2O ein O_2-Partiardruck vorhanden ist, der über das zur Atmung gerade notwendige Maß weit hinausgeht. Je niedriger die Temp., desto mehr tritt bei O_2-Mangel die N_2O-Wrkg. gegenüber der durch den O_2-Mangel bewirkten Asphyxie in den Vordergrund. Die mit Fröschen, Froschlarven u. Würmern durchgeführten Verss. ergeben, daß der Mechanismus der N_2O-Wrkg. mit demjenigen der lipoidl. Narkotica wesensgleich ist. (Biochem. Ztschr. **139**. 114—38. Heidelberg, Forschungsinst. f. exp. Ther.) WOLFF.

H. Fühner, *Die Wirkungsstärke der Narkotica.* II. Mitteilung. *Hämolyseversuche.* (I. vgl. Biochem. Ztschr. **120**. 143; C. **1921**. III. 1212.) Von 39 an ungewaschenen Rinderblutkörperchen geprüften Narkoticis wirkten 10 nicht hämolyt., u. zwar *Veronal*, C_2H_7Br (*n* u. *i*), C_2H_5J, *Propylchlorid*, *Bzl.*, *n-Heptylalkohol*, *Propyljodid*, $CHBr_3$, CCl_4; 29 bewirkten Hämolyse, u. zwar CH_3OH, *A.*, *Aceton*, C_3H_7OH (*n* u. *i*), *Äthylurethan*, *Ä.*, *tertiärer Amylalkohol*, *Paraldehyd*, *essigsaures Methyl* u. *Äthyl*, C_4H_9OH (*n* u. *i*), *Propylurethan*, *essigsaures Isopropyl*, *Chloralhydrat*, *Isoamylalkohol*, *essigsaures Propyl*, *Methylenchlorid*, C_2H_5Br, CH_3J, $CH_3 \cdot CHCl_3$, $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$, *Isopral*, *essigsaures Isobutyl*, *Chlf.*, CH_2Br_2, *Chloreton*, *Tetrachloräthan*. Bei diesen bestehen nahe Beziehungen zwischen hämolyt. Wirksamkeit u. Löslichkeit in W. derart, daß $^1/_2$—$^1/_8$ gesätt. wss. Lsgg. der Substanzen mittlerer Löslichkeit in W. hämolyt. wirken. Methylacetat folgt dieser Regel nicht wegen leichter Zers., ebenso nicht Chloralhydrat, Äthylurethan, die beiden Propylalkohole, Aceton, A. u. CH_3OH wegen übermäßiger Löslichkeit in W. (Biochem. Ztschr. **139**. 216—24. Leipzig, Univ.) WOLFF.

Matajuro Yamakita, *Der Gasstoffwechsel und Blutstrom des Gehirns.* I. *Unter Narkose und Hypnose.* (*Ein Beitrag zur Narkosetheorie.*) Nach *Ä.* u. *Chlf.* nehmen im Gehirn O_2-Verbrauch u. Durchblutung im pränarkot. Erregungsstadium in annähernd gleicher Weise zu, ersterer fällt im Stadium der Lähmung auf 51, bezw. 38% des Ausgangswertes, der Blutdurchlauf weniger stark, kann bei Chlf. sogar vorübergehend erhöht sein. Bei Wiedererwachen steigt der O_2-Verbrauch, ohne den Ausgangswert völlig zu erreichen, u. nimmt die Durchblutung etwas zu oder (bei Chlf.) weiter ab. *Morphin* u. *Pantopon* bedingen nur schwache Verminderung des O_2-Verbrauches, *Scopolamin* nur Verlangsamung der Durchblutung. Kombination der eben wirksamen Mengen Morphin u. Scopolamin bewirkt noch stärkere Abnahme des O_2-Verbrauchs als Ä.-Narkose ohne entsprechende Verringerung des Blutstromes, Mg-Narkose gleichfalls (Injektion von Ca, das diese Narkose prompt aufhellt, führt den O_2-Verbrauch nicht zur Norm zurück). Für *Chloralhydrat* liegen die Verhältnisse ähnlich wie für Chlf., bei *Paraldehyd* u. *Urethan* laufen Einschränkungen von O_2-Verbrauch u. Durchblutung parallel. Nach kleinen Mengen *A.* werden beide vorübergehend erhöht, dann allmählich weit unter die Ausgangswerte erniedrigt. (Tôhoku Journ. of exp. med. **3**. 414—95. 1922. Sendai, Tôhoku Imp. Univ.; Ber. ges. Physiol. **19**. 347—48. Ref. SCHOEN.) SPIEGEL.

Matajuro Yamakita, *Der Gasstoffwechsel und Blutstrom des Gehirns.* II. *Die Wirkung erhöhter Tätigkeit des Gehirns auf seinen Sauerstoffverbrauch und Blutstrom und die Wirkung von Arzneimitteln auf die Hirngefäße.* (I. vgl. vorst. Ref.) Zentral erregende Mittel (*Strychnin*, *Kaffein*, *Cocain*) erhöhen den O_2-Verbrauch des Gehirns fast auf das Doppelte, den Blutstrom weniger. Wo keine deutliche Erregung eintritt (*Antipyrin*), folgt die Vermehrung der ersten der des zweiten. Nach *Atropin* steigt nur jener, nach *Nicotin* nur dieser. Stoffe, welche nur auf die Gefäße wirken (*Strophanthin*), vermindern beide in geringem Grade. *Schilddrüsenextrakt* ist unwirksam, *Pituitrin* hemmt stark den zentralen Blutstrom mit Blutdrucksteigerung, erniedrigt den O_2-Verbrauch nur wenig. *Adrenalin* steigert dagegen die Durchblutung, verringert den O_2-Verbrauch. Blutdruckänderungen sind an den Kreislaufschwankungen des Gehirns selten beteiligt. Im übrigen fehlte

ebenso wie bei der Narkose, strenger Parallelismus zwischen Blutstrom u. O_2-Verbrauch. (Tôhoku Journ. of exp. med. **8.** 496—537. 1922. Sendai, Tôhoku Imp. Univ.; Ber. ges. Physiol. **19.** 348—49. Ref. SCHOEN.) SPIEGEL.

Matajuro Yamakita, *Der Gasstoffwechsel und Blutstrom des Gehirns. III. Die Wirkung von warmen und kalten Applikationen auf den Gaswechsel des Gehirns.* (II. vgl. vorst. Ref.) In vitro beschleunigt Erhöhung der Temp. erheblich die Red. des Oxyhämoglobins. Der Blutdurchlauf des Gehirns wurde durch Applikation von Kälte auf den Kopf des Tieres vermindert, von Wärme erhöht ohne Steigerung des Blutdrucks (Unterschiede der Temp. je ca. 3°); der O_2-Verbrauch nahm in beiden Fällen zu, im Zusammenhang mit der durch beide Reize verursachten stärkeren Gehirntätigkeit. (Tôhoku Journ. of exp. med. **3.** 538—55. 1922. Sendai, Tôhoku Imp. Univ.; Ber. ges. Physiol. **19.** 349. Ref. SCHOEN.) SPIEGEL.

Matajuro Yamakita, *Der Gasstoffwechsel und Blutstrom des Gehirns. IV. Das Verhältnis des Blutstroms zum Sauerstoffverbrauch im Gehirn.* (III. vgl. vorst. Ref.) Vf. faßt die Ergebnisse dahin zusammen, daß in tiefer Narkose u. bei starker Erregung des Gehirns O_2-Verbrauch u. Blutstrom zwar ziemlich unabhängig voneinander, aber im allgemeinen in gleicher Richtung verändert werden, bei nur geringen Erregungszuständen parallel laufen, aber um so unabhängiger, je mehr Änderung der Gehirntätigkeit sich geltend macht. Änderungen des O_2-Verbrauches bis 30% können beim n. Tier ohne pharmakol. Einw. auftreten. Der Gesamtbedarf an O_2 ist im Gehirn (Kaninchen) erheblich höher als in anderen Geweben. (Tôhoku Journ. of exp. med. **30.** 556—66. 1922. Sendai, Tôhoku Imp. Univ.; Ber. ges. Physiol. **19.** 349. Ref. SCHOEN.) SPIEGEL.

M. Tiffeneau und **H. Dorlencourt**, *Über eine neue Reihe von Hypnoticis, den Aryldialkoylglykolen.* Bei Warm- u. Kaltblütern wurde die narkot. Wrkg. festgestellt, u. zwar ist sie abhängig von der Stellung der Glykolgruppe u. schwankt mit der Anzahl der C-Atome im Mol. Von Einfluß ist auch die Lagerung der substituierenden Radikale. Bei Fischen stieg die narkot. Wrkg. mit der Zahl der C-Atome, bei Warmblütern bis zu C_{12}. Für letztere betrug die narkot. Dosis 20—40 cg per os (bei Hunden), 30—40 cg subcutan (bei Mäusen). (C. r. d. l'Acad. des sciences **176.** 1343—45.) LEWIN.

C. Bruhns und **H. Dittrich**, *Zur Frage der intralumbalen Syphilisbehandlung: Inwieweit tritt bei intravenöser Salvarsaneinspritzung Arsen in den Liquor und das Gehirn über?* Mit der Marshschen Probe wurde in 25 Fällen im Liquor von Kranken, die intravenös im ganzen 2—3 g Neosalvarsan erhalten hatten, zuletzt 0,45 g 1 Stde. vor der Entnahme, nur 3mal As im Liquor gefunden (0,02—0,1 mg). — Bei weiteren 25 Kranken wurde 6 Stdn. zuvor jedesmal 100—130 ccm 10%ig. NaCl-Lsg. intravenös injiciert. Es wurde überhaupt kein As im Liquor gefunden. — In 3 Gehirnen wurden nur kleine Mengen As (0,02—0,05 mg auf 100 g) nachgewiesen. (Dtsch. med. Wchschr. **49.** 1082—84. Charlottenburg.) MÜLLER.

Baldwin Lucke und **Joseph V. Klauder**, *Histologische experimentelle Veränderungen bei Kaninchen durch Wismut.* Wss. Lsgg. von weinsaurem Wismut-K u. Na (= „Luatol") oder Ölsuspensionen (= „Trepol") in tödl. Dosen Kaninchen intramuskulär oder intravenös injiciert, erzeugen schwere Veränderungen, besonders an den Tubulis contortis der Niere, dann auch Nekrose der Leberzellen. Die ersten sind stärker, die zweiten etwa wie nach Salvarsan. Die Bilder ähneln sehr denen der Hg-Vergiftung (Ca-Infarkt). (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **211.** 313—21. Philadelphia.) MÜLLER.

Renato Alamanni, *Der Einfluß von künstlichen Oxydasen auf den Verlauf von septischen Läsionen.* Empfehlung der *Manganase* von CORONEDI u. BARBIERI, ein kolloidales Mn-Hydratpräparat von oxydaseähnlicher Wrkg. Intramuskuläre

Injektionen dieses Präparates werden vom Menschen gut vertragen; sie machen Leukocytose u. erhöhte Prod. von Oxydasen, wodurch sie die Heilung sept. Läsionen günstig beeinflussen. (Arch. Farmacologia sperim. **35.** 31—38. 49—56. 65—73. Florenz, Ist. di Studi Sup.) OHLE.

Horatio C. Wood, *Die Wirksamkeit von Eisenhydroxyd als Gegenmittel für Arsenik.* Die Richtigkeit der Angaben von MC GUIGAN, ATKINSON u. BROUGH (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **12.** 327; C. **1923.** III. 876), daß das traditionelle Gegenmittel gegen Arsenikvergiftungen, Eisenhydroxyd, keinen prakt. Wert habe, wird bestritten. Aus den Verss. dieser Vff. selbst geht hervor, daß auch in den schlechtesten Fällen die Lebensdauer mindestens verlängert wird. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **12.** 482—83.) DIETZE.

Hugh Mc Guigan, *Die Wirksamkeit von Eisenhydroxyd als Gegenmittel gegen Arsenik.* Auseinandersetzung mit WOOD (vorst. Ref.) (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **12.** 571—72.) DIETZE.

Ethel Florence Cooper, *Die Giftigkeit alkoholischer Extrakte von Ochsengalle nach Verfütterung an weiße Ratten.* Wss. u. äth. Extrakte von Ochsengalle sind ungiftig, alkoh. stark giftig. Reine Taurocholsäure ist ungiftig in Mengen von 0,05 g täglich. (Amer. Journ. Physiol. **65.** 363—67. Chicago.) MÜLLER.

6. Agrikulturchemie.

E. Blanck, *Theodor Pfeiffer.* Nachruf. * 2/5. 1856. † 29/5. 1923. 1900—1920 Vorsteher der agrikulturchem. Vers.-Stat. der Univ. in Breslau. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung **2.** [Abt. B.] 337—41. Göttingen.) BERJU.

J. E. Greaves und **E. G. Carter**, *Der Einfluß von Feuchtigkeit und löslichen Salzen auf die bakterielle Bodentätigkeit.* (Vgl. GREAVES, Botan. gaz. **73.** 161; C. **1922.** III. 751.) Boden mit 45% Wasserhaltungskraft hatte bzgl. des Vermögens zur B. von NH_3 für Wrkg. von Na_2CO_3, K_2CO_3, KNO_3, $CaCO_3$, $CaSO_4$, $Ca(NO_3)_2$ $MgCl_2$ u. $MgCO_3$ das Optimum bei 30% W., von Na_2SO_4, $NaNO_3$, KCl u. K_2SO_4 bei 35%, von $MgSO_4$ u. $Mg(NO_3)_2$ bei 25%. Für Nitrifikation lagen die Verhältnisse ähnlich, mit etwas anderer Gruppierung der Salze. Die relative Giftigkeit von NaCl, Na_2CO_3, K_2CO_3 u. $CaCO_3$ für den 1. Prozeß nimmt bei höherem Gehalte an W. ab, ist also nur in ihrem osmot. Druck begründet, während alle anderen Salze hier außerdem noch spezif. Wrkg. haben, die bei Nitrifikation nicht zu beobachten war. (Soil science **13.** 251—70. 1922. Utah agric. exp. stat.; Ber. ges. Phys. **18.** 341—42. Ref. BRUNSWIK.) SPIEGEL.

Corrado Lumia, *Die Amide beschleunigen die Denitrifikationsvorgänge im Ackerboden.* Die Verss. des Vfs. erbringen den Nachweis, daß durch Amide die Denitrifikationsvorgänge im Boden beschleunigt werden. Die Zers. geht schon bei niederen Tempp. vor sich, sie ist bei 35—37° = 0. Stallmist u. Gründung, welche von Natur aus amidhaltig sind, beeinträchtigen bei 14—15° die Denitrifikationsvorgänge, Stallmist stärker als Gründung. Besprechung des Einflusses dieser Beobachtungen auf die Düngerausnützung. (Annali Chim. Appl. **13.** 155—60. Rom, Techn. Inst.) GR.

G. Hager, *Bodenstruktur und Kolloidchemie.* Einführung in die Probleme kolloidchem. Bodenforschung u. Besprechung neuer Unterss. über die Beeinflussung der Bodenstruktur durch Ca, NaCl, K-Rohsalze u. $NaNO_3$. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung **2.** [Abt. A] 292—311. Kempen-Rhein.) BERJU.

A. Demolon und **P. Boischot**, *Untersuchungen über die Assimilierbarkeit von Phosphatdüngern.* (Vgl. DEMOLON, Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. **40.** 22; C. **1923.** II. 519.) Als Maßstab diente die Löslichkeit des Düngemittels in CO_2-haltigem W. $CaCO_3$ setzt die Löslichkeit des *Tricalciumphosphats* in CO_2 herab. Dies gilt für synthet. Tricalciumphospat, wie auch für das Phosphat aus Knochen, nicht aber für Superphosphat. Bei der *Thomasschlacke* zeigt sich noch

in gewissem Grade der depressive Einfluß von $CaCO_3$. Hinsichtlich der Schnelligkeit der Zerlegung im Boden stehen die Superphosphate u. die ausgefällten Phosphate an erster Stelle. Das Phosphat aus Knochen verhält sich wie Thomasschlacke bei Fehlen von $OaCO_3$. Die natürlichen Phosphate werden viel schwerer vom CO_2 angegriffen als synthet. Tricalciumphosphat. In Kalkerden ist die CO_2-Löslichkeit der verschiedenen Tricalciumphosphate äußerst gering. (C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 777—79.) Lewin.

Clemens Klitsch, *Die Wirkung einseitiger Düngung auf die Gestaltung der anatomischen, insbesondere der mechanischen Verhältnisse im Roggenhalm.* Mikroskop. Unterss. über den anatom. Halmbau unter dem Einfluß verschiedener einseitiger Düngung u. Messung der für die Festigkeit der Halme besonders in Betracht kommenden Größen, wie Halmdurchmesser, Entfernung der Gefäßbündel von der Peripherie, deren Anzahl etc. Auf Grund dieser Werte wird nach einer von Schwendener entwickelten Formel das Tragvermögen der Halme berechnet. Die hierfür erhaltenen Werte stimmen im allgemeinen ziemlich gut überein mit den von Pfaffenberger durch direkte Messung erhaltenen Werten für die Biegungsfestigkeit von Roggenhalmen, welche in dem gleichen Versuchsjahre 1920/21 u. von denselben Parzellen entnommen wurden. Nach den Unterss. des Vf. ist, wenn die Halmfestigkeit der unter dem Einfluß der $NaNO_3$-Düngung gewachsenen Roggenhalme = 100 gesetzt wird, die Halmfestigkeit nach Düngung mit $(NH_4)_2SO_4$ 112, mit Kainit 119, 40%ig. K-Salz 118, präpariertem Kalk 127, CaO 130, Superphosphat 138. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung **2**. [Abt. A.] 249—91. Gießen.) Berju.

D. A. Olaru, *Bemerkungen über die Anwendung der Mangandüngung.* (Vgl. Bulet. Societaţ de Ştiinte din Cluj **1**. 201; C. **1923**. III. 512.) Vf. wendet sich gegen die Verss. von Drobrescu, bei denen die zulässige Menge von 1 Zentner *Mn*-Salz pro Hektar bei weitem überschritten wurde. (Bulet. Societaţ de Ştiinte din Cluj **1**. 311—13. 1922.) K. Wolf.

Fr. Rambousek, *Rübenschädiger und -krankheiten im Jahre 1922.* (Vgl. Vf. Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **47**. 413; C. **1923**. III. 640). In den vorliegenden Teilen werden das Auftreten der Aaskäfer, der Moosknopfkäfer, des Rübenzünslers, der Schildkäfer, Erdflöhe, Rüsselkäfer, des Wurzelbrandes, der Wintersaateule, der Gammaeule u. des Sägerandes einschließlich der Schlupfwespen, der Eulenart Calocampa exoleta L., der Tausendfüßer, der schwarzen Blattlaus, der Rübenblattwespe, der Rübenälchen (Nematoden), der Schnacken, der Wurzelfäule, Herzfäule u. mehrerer Blattkrankheiten, sowie die gegen diese Schädlinge zu ergreifenden Maßnahmen erörtert. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **47**. 421—27. 429—33.) Rühle.

R. Fontenais, *Ein gefährlicher Feind der Kartoffel, der Doriphore.* Der „Doriphore", oder Leptinotarsa decemlineata Say, ist ein kleiner gelber, aus Colorado stammender, zum Tribus der Chrysomelen gehörender Käfer mit 5 schwarzen Linien auf jedem Flügel. Die Schädigung der Kartoffeln u. die Art der Vertilgung nach einer Veröffentlichung von Feytaux wird mitgeteilt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **28**. 61—66.) Dietze.

A. Kölliker, *Fortschritte in der Bekämpfung von Pflanzenschädlingen.* Bericht über die zahlreichen seit 1920/21 empfohlenen neuen Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten u. über die in den Versuchsanstalten von Dahlem-Berlin, Geisenheim u. Proskau ausgeführten Unterss. (Chem.-Ztg. **47**. 501—4. Wiesbaden.) Berju.

Schluß der Redaktion: den 17. September 1923.