

fünf desmotropen Formen bestehen und zeigt offenbar besondere Verhältnisse. Dazu gehört z. B. der Befund Acree's, daß das Verhältnis zwischen den Ausbeuten an Sauerstoffäthern und Stickstoffhomologen bei der Alkylierung von der Temperatur unabhängig ist, was mit dem Verhalten anderer tautomerer Substanzen nicht übereinstimmt. Desmotrope Salze auf Grund dieser Untersuchung allgemein d. h. in allen Teilen annehmen zu wollen, würde unrichtig sein. Man müßte dann auch annehmen, daß jede dieser isomeren Formen, gelöst oder ionisiert, das ihm entsprechende Alkylderivat auf dem Wege der reinen Substitution liefere.

Viele Chemiker werden in den letzten Jahren den Eindruck erhalten haben, daß die überraschende Entdeckung der Waldenschen Umkehrung das Problem des Verlaufs der Umsetzungsreaktionen völlig verwirrte. Es ist ja in der Tat eine Erklärung sehr schwierig. Es scheint mir aber fraglich zu sein, ob die Erklärungsversuche von E. Fischer und von Werner auf die Umsetzung tautomerer Metallverbindungen überhaupt anwendbar ist. Werner glaubt zwar etwas derartiges, aber es ist kein Weg ersichtlich, wie man die rein auf das asymmetrische Kohlenstoffatom zugeschnittene Vorstellung auf unsere Reaktionen übertragen könnte.

Wenn ich zum Schluß das Ergebnis dieser Überlegungen zusammenfasse, so glaube ich, daß man die Additionstheorie aufgeben muß. Wenn das Problem im übrigen ohne endgültige Antwort geblieben ist, so mag man hierin die Anregung zu einem eingehenden Studium der Umsetzungsvorgänge erblicken. [A. 109.]

Über die Einwirkung von Sublimat auf Salvarsan und Neosalvarsan.

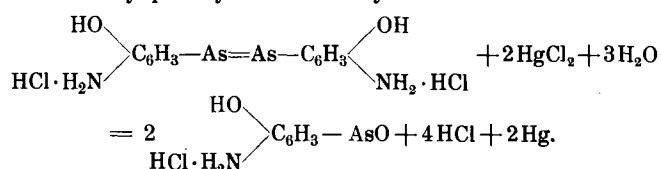
Von A. BINZ und H. BAUER.

Aus der Chemischen Abteilung des Georg Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.
(Vortrag gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker, Stuttgart 1921, von A. Binz, in der Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie.)
(Eingeg. 31./5. 1921.)

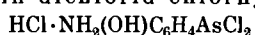
In neuerer Zeit gewinnt die Anwendung eines Gemisches von Sublimat mit Salvarsan und besonders von Neosalvarsan anscheinend große praktische Bedeutung¹⁾. Wir haben darum auf Anregung von W. Kollé das Studium der Reaktionen aufgenommen, welche beim Zusammenbringen jener Substanzen in wässriger Lösung stattfinden, da die Komponenten jedenfalls nicht unverändert nebeneinander bestehen bleiben, und somit den Patienten eine Mischung eingespritzt wird, über deren chemische Zusammensetzung bis jetzt nichts Sicheres bekannt ist. Es ist notwendig, hier Klarheit zu schaffen, denn es lassen sich verschiedene Reaktionen voraussehen, die biologisch zu entsprechend verschiedenen Wirkungen führen müssen: Das Merkurichlorid wird entweder zu Kalomel oder zu Quecksilber reduziert werden, und das Salvarsan kann dabei theoretisch sowohl das giftige Amino-oxy-phenyl-arsinnoxid als auch die weit harmlosere Amino-oxy-phenyl-arsinsäure geben, während es beim Neosalvarsan fraglich ist, ob die Oxydation an der Arsenogruppe oder am Sulfoxylschwefel oder an beiden Stellen gleichzeitig einsetzt, und schließlich ist beim Salvarsan sowohl wie beim Neosalvarsan zu erwägen, ob nicht gemäß einem bekannten Vorgang²⁾ Arsen am Kern durch Quecksilber unter Bildung einer komplexen Metallverbindung substituiert wird, wobei das Arsen als arsenige Säure frei werden müßte.

Die Untersuchung hat hierüber folgendes ergeben:

Während Salvarsan und Quecksilberchlorid sich in alkoholischer Lösung zu einem orangefarbenen Additionsprodukt vereinigen³⁾, erfolgt, wie schon Ehrlich und Karrer festgestellt haben, in Wasser Zersetzung. Läßt man daher Sublimat in wässriger Lösung auf Salvarsan einwirken, so tritt im ersten Augenblick eine orangefarbene Fällung auf, die sich alsbald in eine schwarzgrüne verwandelt. Letztere besteht, falls kein Überschuß an Sublimat verwandt wurde, aus Quecksilber, und als Oxydationsprodukt des Salvarsans fanden wir das 3-Amino-4-oxy-phenyl-1-arsinnoxid:



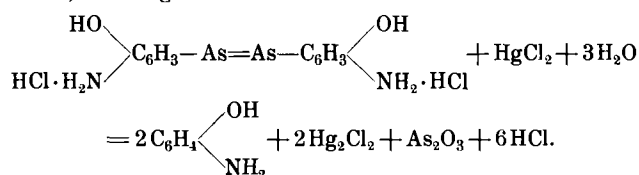
Das Arsinoxyd wurde durch Einleiten von Salzsäuregas als 3-Amino-4-oxy-phenyl-1-arsin-dichlorid-chlorhydrat



isoliert. Über das Arsinoxyd scheint die Oxydation bei den praktisch in Betracht kommenden Mengenverhältnissen (Überschuß an Salvarsan) nicht hinauszugehen, wenigstens fanden wir das nächsthöhere Oxydationsprodukt, die Amino-oxy-phenyl-arsinsäure, $\text{NH}_2(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$, nicht.

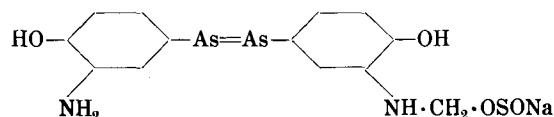
Das bei der Reaktion auftretende Quecksilber bleibt größtenteils, wenn nicht ganz, im Kolloidzustand, worauf schon Rothmann⁴⁾ hingewiesen hat, und was therapeutisch wichtig zu sein scheint.

Bei Anwendung eines Sublimatüberschusses erfolgt ein weitergehender Abbau des Salvarsans, und zwar, wie uns von A. Kircher und F. v. Ruppert aus dem pharmazeutischen Untersuchungslaboratorium der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning mitgeteilt wird, mit folgendem Endzustand der Reaktion:



Es entstehen also Aminophenol, Kalomel und arsenige Säure.

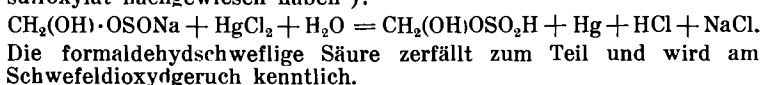
Die Reaktion zwischen Neosalvarsan und Quecksilberchlorid ist naturgemäß verwickelter als die vorige. Neosalvarsan wird durch Kondensation von Formaldehydsulfoxylat mit Salvarsan dargestellt⁵⁾. Es enthält nach Bertheim⁶⁾ nur einen Methylensulfoxylatrest und würde demgemäß die Formel



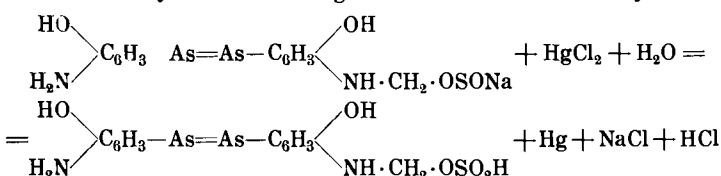
haben. Die Analyse der Handelsware ergibt indessen die doppelte Schwefelmenge, und demnach enthält die Substanz entweder einen kleinen Überschuß an Formaldehydsulfoxylat oder aber gemäß der von A. Binz geäußerten Ansicht⁷⁾ einen zweiten Methylensulfoxylatrest in chemischer Bindung. Welche von diesen beiden Möglichkeiten der Wirklichkeit entspricht, läßt sich einstweilen nicht entscheiden und ist auch für die vorliegende Untersuchung belanglos, denn es ist nicht anzunehmen, daß die Wirkung des Sublimats auf die Methylensulfoxylgruppe davon beeinflusst wird, ob sie restlos an Stickstoff gebunden ist oder nicht. Wir wollen darum der Einfachheit halber das Neosalvarsan als ein Monomethylensulfoxylat mit einer kleinen Beimengung von Formaldehydsulfoxylat betrachten.

Für die Einwirkung des Quecksilbersalzes handelt es sich nun darum, ob der Angriff am Arsen oder am Schwefel erfolgt. Es hat sich gezeigt, daß die Oxydation an beiden Stellen gleichzeitig einsetzt, und zwar bei Anwesenheit eines Überschusses von Neosalvarsan, wie es der ärztlichen Praxis entspricht, in folgender Weise:

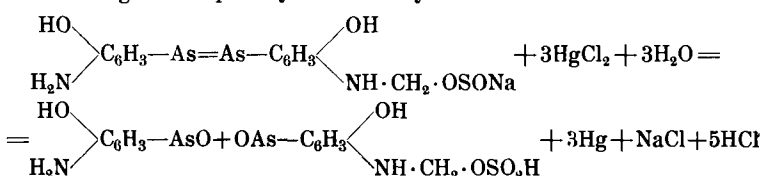
Das Formaldehydsulfoxylat geht in formaldehydschweflige Säure über, wie das Binz und Haberland für reines Formaldehydsulfoxylat nachgewiesen haben⁸⁾:



Das Neosalvarsan wird zum Teil zu 4,4'-Dioxy-3-amino-3'-imino-methylen-schwefligsäure-arsenobenzol oxydiert:



Zum Teil zerfällt das Neosalvarsan weiter in ein Gemisch von 4-Oxy-3-amino-phenyl-arsinoxyd und 4-Oxy-3-imino-methylen-schwefligsäure-phenyl-arsinoxyd:



Diese Arsinoxyde bleiben in dem Reaktionsgemisch gelöst und lassen sich nach Entfernung der unlöslichen Reaktionsprodukte durch Reduktion mit unterphosphoriger Säure nachweisen, indem sie sich zu dem schon erwähnten unsymmetrischen 4,4'-Dioxy-3-amino-3'-imino-methylen-schwefligsäure-arsenobenzol zusammenschließen, das durch die Unlöslichkeit in Säure, die Löslichkeit in Soda, die gelbe Farbe und die Analyse kenntlich ist. Die Substanz ist identisch mit der nach D. R. P. 249 726⁹⁾ durch Erwärmen von Dioxy-

⁴⁾ Deutsche med. Wochenschr. 47, 71 [1921].

⁵⁾ D.R.P. 245 756 d. Farbwerke Meister, Lucius & Brüning [1911], Friedl. 10, 1249.

⁶⁾ Handbuch d. organ. Arsenverbindungen. Stuttgart 1913, S. 159.

⁷⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 33, 265 [1920].

⁸⁾ Ber. 53, 2030 [1920].

⁹⁾ Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Friedl. 10, 1248.

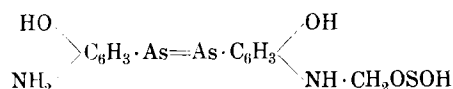
¹⁾ Linser, Med. Klinik 15, 1027 [1919].

²⁾ D.R.P. 272 289, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

³⁾ Ehrlich u. Karrer, Ber. 48, 1634 [1915].

diamino-arsenobenzol mit Formaldehydbisulfid und Fällen mit Säure erhältlichen Substanz. Bei der Reduktion der genannten beiden Arsinoxyde könnte man theoretisch auch erwarten, daß sich nicht wie in vorstehender Gleichung die verschiedenartigen, sondern die gleichartigen Moleküle zu symmetrischen Arsenobenzolderivaten vereinigen, indessen ist bekanntlich¹⁰⁾ das Entstehen unsymmetrischer Arsenobenzolverbindungen bevorzugt.

Außer den genannten Arsenverbindungen entsteht schließlich noch unter der Einwirkung des freiwerdenden Chlorwasserstoffs auf den Neosalvarsanüberschuß „Neosalvarsansäure“ (4,4'-Dioxy-3-amino-3'-imino-methylen-sulfoxyssäure-arsenobenzol)

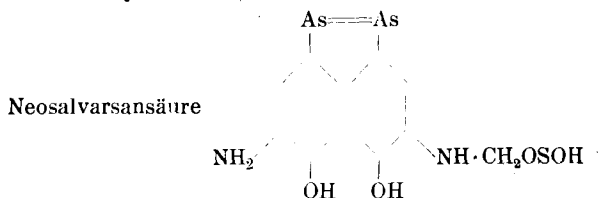


eine Verbindung, welche kolloid oder semikolloid in Lösung bleibt. Auch das Quecksilber tritt, ebenso wie beim Oxydieren von Salvarsan mit Sublimat, in kolloider Form auf. Es wird das durch den Überschuß der Arsenverbindungen bedingt, welche als Schutzkolloide wirken.

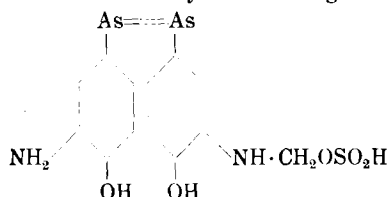
Das Gesamtergebnis der Untersuchung ist also folgendes:

Verwendet man, wie es in der Praxis jetzt meistens geschieht, eine Mischung von Sublimat und überschüssigem Neosalvarsan, so treten mindestens sechs Reaktionsprodukte auf:

kolloides Quecksilber,



formaldehydschweflige Säure $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{OSO}_2\text{H}$
Oxy-amino-imino-methylen-schwefligsäure-arsenobenzol



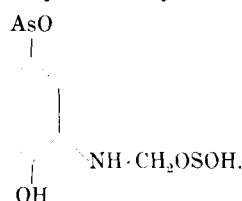
Oxy-amino-phenyl-arsinoxyd

$$\begin{array}{c} \text{AsO} \\ \diagdown \quad \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As}=\text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \quad \quad \quad \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{OSO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{array}$$

Oxy-imino-methylen-schwefligsäure-phenyl-arsinoxyd

$$\begin{array}{c} \text{AsO} \\ \diagdown \quad \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As}=\text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \quad \quad \quad \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{OSO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{array}$$

neben unverändertem Neosalvarsan und Chlornatrium. Vielleicht entsteht auch etwas Oxy-imino-methylen-sulfoxyssäure-phenyl-arsinoxyd



Die Frage, welche dieser Produkte therapeutisch von Belang sind, ist Sache der biologischen Forschung. Vom chemischen Standpunkt kann hier der Fingerzeig gegeben werden, daß bei jeder der nebeneinander verlaufenden Reaktionen kolloides Quecksilber und Neosalvarsansäure auftreten, so daß diese Substanzen in erster Linie neben dem unveränderten Neosalvarsan in Betracht zu ziehen sind. Die übrigen Verbindungen verteilen sich auf die verschiedenen Reaktionen und sind darum jedenfalls nur in verhältnismäßig geringen Mengen vorhanden.

Das ist insbesondere für die therapeutische Einschätzung der Arsinoxyde wichtig, da größere Mengen davon sicher giftig wirken würden¹¹⁾.

Wird nicht Neosalvarsan, sondern Salvarsan zusammen mit Sublimat verwendet, so treten auf: kolloides Quecksilber, Oxy-amino-phenyl-arsinoxyd, Chlorwasserstoff, welcher den entsprechenden Teil der zur Lösung des Salvarsans verwandten Natronlauge absättigt.

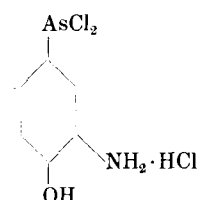
Die Menge des Arsinoxyds ist hier größer, als bei der Anwendung von Neosalvarsan, weil nicht wie bei letzterem ein Teil des Sublimats durch den Sulfoxylschwefel reduziert wird, sondern alles mit der Arsenogruppe in Reaktion tritt.

Für die ärztliche Praxis ist zu bemerken, daß andere Reaktionsprodukte auftreten werden, wenn das Verhältnis zwischen Salvarsan und Neosalvarsan einerseits, Sublimat andererseits so verschoben wird, daß erstere nicht erheblich vorwalten. Man hat dann Calomel, arsenige Säure, Aminophenol und vielleicht auch Merkuri-amino-phenol und dementsprechend andere und vielleicht ungünstige biologische Wirkungen zu gewärtigen.

Experimenteller Teil.

I. Einwirkung von Sublimat von Salvarsan.

1. Amino-oxy-phenyl-arsindichlorid-monochlorhydrat



10 g Salvarsan (Dioxy-diamino-arsenobenzol-dichlorhydrat) in 100 ccm Wasser werden eingetragen in eine lauwarme Lösung von 22 g Merkurichlorid in 220 ccm Wasser. Die zuerst auftretende Orangefärbung geht rasch in Olivgrün und schließlich in das Weiß des Merkurichlorids über. Man entfernt letzteres und leitet in das Filtrat Chlorwasserstoffgas ein, wobei sich farblose Nadeln des Chlorhydrats des Oxy-amino-phenylarsindichlorids ausscheiden. Ausbeute 7,7 g. Im Vakuum getrocknet. Verfärbt sich bei etwa 160° und schmilzt unscharf gegen 200°, 0,2008 g Substanz: 0,2952 g AgCl — 0,2044 g Substanz nach A. Kirchner und F. v. Ruppert¹²⁾ aufgeschlossen und titriert brauchten 13,75 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung. 0,2532 g brauchten 17,4 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung, 1,1654 g (nach Kjeldahl, wegen Gasmangel) brauchten 4,15 ccm n. Schwefelsäure.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_7\text{ONAsCl}_3(290,4)$	Gefunden	
As	25,81	25,21	25,76
N	4,82	4,99	—
Cl	36,63	36,37	—

Die Substanz ist identisch mit der nach D.R.P. 272289 durch Reduktion von Amino-oxy-phenyl-arsinsäure dargestellten¹³⁾.

2. Salvarsan und Quecksilberchlorid im Verhältnis 20 : 1 nach Linser.

4 g Salvarsan wurden in 200 ccm Wasser gelöst, durch Zusatz von 7,6 ccm 15% Natronlauge alkalisiert und mit 20 ccm einer 1%igen Quecksilberchloridlösung (entsprechend 0,04 g HgCl_2) vermischt. Der im ersten Augenblick entstandene schmutzgrüne Niederschlag löste sich wieder auf, nach etwa 10 Minuten begann die Ausscheidung eines feinen, schwarzen Pulvers, das sich allmählich zu Boden setzte. Die überstehende, klare, gelbe Lösung wurde abgehebert, der Bodensatz mit Wasser und einem Tropfen Natronlauge, um Abscheidung von Salvarsanbase durch die Kohlensäure der Luft auszuschließen, herausgespült und abzentrifugiert. Nach dem Trocknen im Vakuum war das schwarze Pulver zu Quecksilbertropfen zusammengelaufen.

0,1386 g Subst.: 0,1612 g Hg_2Cl_2 .		
	Berechnet	Gefunden
Hg	100	98,82

Die abgeheberte Lösung enthielt kein Quecksilber mehr, also keine komplexe Quecksilberverbindung. Zur Prüfung wurde ein Teil mit Salzsäure angesäuert und mit Jod zur Aminooxyphenylarsinsäure oxydiert. Anwesendes Quecksilbersalz hätte jetzt mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von Quecksilbersulfid liefern müssen, was nicht der Fall war. Ein anderer Teil der Lösung wurde nach dem Eindampfen mit Königswasser und dann mit Schwefelammonium behandelt. Auch diese Probe fiel negativ aus.

Je 0,4 g Salvarsan wurden in 20 ccm Wasser gelöst und dann mit 0,76 ccm 15%iger Natronlauge alkalisiert. Nach Zusatz wechselnder Mengen 1%iger Sublimatlösung wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd die Salvarsanbase nebst allem Quecksilber niedergeschlagen. Nach Auffüllen des Reaktionsgemisches auf 40 ccm und Filtrieren durch ein trockenes Filter wurden 25 ccm Filtrat mit Salzsäure an-

¹⁰⁾ Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning. D. R. P. 251 104, Friedl. 11, 1070.

¹¹⁾ Vgl. Ehrlich u. Bertheim. Ber. 45, 764 [1912].

¹²⁾ Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 1920, Heft 8.

¹³⁾ Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Friedl. 11, 1121.

gesäuert und mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung titriert. Bei Verwendung von 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20 ccm Sublimatlösung betrug in derselben Reihenfolge der Jodverbrauch 1,5; 2,2; 2,9; 3,6; 4,4; 6,3; 9,1 ccm, entsprechend 6,0; 8,8; 11,6; 14,3; 17,5; 25,1; 36,2% Amino-oxy-phenylarsinoxyd berechnet in Prozenten des angewandten Salvarsans. Die gefundenen Werte stimmen insoweit mit der Theorie 3,7; 7,3; 11,0; 14,7; 18,3; 27,5; 36,7% überein, daß man sagen kann: beim Mischen von Salvarsan in schwach alkalischer Lösung mit Sublimat entsteht die dem Sublimat äquivalente Menge Amino-oxy-phenyl-arsinoxyd.

II. Neosalvarsan und Sublimat.

1. Einwirkung von Sublimat auf Neosalvarsan in verschiedenen Mengenverhältnissen.

5 g Neosalvarsan in 25 ccm Wasser wurden in der Kälte mit steigenden Mengen wässriger Sublimatlösung versetzt. Auch hier erfolgt zuerst die Ausscheidung der roten komplexen Quecksilberverbindung, die aber sofort unter Abscheidung von Quecksilber zerfällt. Die vorher gelbe Lösung wird braun, wie man es bei Neosalvarsan beobachtet, welches keinen Überschuß an Formaldehydsulfoxyat hat. Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches löst man die entstandene Neosalvarsansäure und die Schwefligsäurederivate durch Zugabe von Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaktion. Da das Quecksilber zum großen Teil kolloid gelöst ist, und auch das abgeschiedene Metall sich beim Auswaschen wieder löst, so entfernt man es nicht durch ein gewöhnliches Filter, sondern durch ein de Haënsches Membranfilter (Nr. 100) nach Zsigmondy und Bachmann¹⁴⁾. Das Filtrat scheidet auf Zusatz von 20 ccm 2-n. Salzsäure beim Stehen über Nacht die Neosalvarsansäure oder das entsprechende Schwefligsäurederivat aus. In ersterem Fall wird Indigkarmin durch eine Aufschlammung des Niederschlages in der Hitze reduziert. Nach Absaugen des Niederschlages entsteht durch Zusatz von 15 ccm 2-n. Salzsäure und 3 g unterphosphorigsaurem Natrium zum Filtrat infolge der Reduktion der im Filtrat befindlichen Arsinoxyde allmählich der Niederschlag von 4,4'-Dioxy-3-amino-3'-imino-methylen-schwefligsäure-arsenobenzol. Die gelbe Abscheidung wird zwar rasch in Form einer Trübung sichtbar, ist aber in der Kälte erst nach etwa drei Tagen beendet. Erwärmung ist nicht ratsam, da dabei Zersetzungsprodukte auftreten.

Auf diese Weise wurden erhalten aus je 5 g Neosalvarsan in 25 ccm Wasser:

mit 0,25 g Sublimat (Linersche Mischung) in 4,2 ccm Wasser nach Zusatz von 1 ccm 2-n. Sodalösung, Filtrieren, Ansäuern usw. wie angegeben: 2,8 g Neosalvarsansäure, 0,2 g Dioxy-amino-imino-methylen-schwefligsäure-arsenobenzol aus den Arsinoxyden;

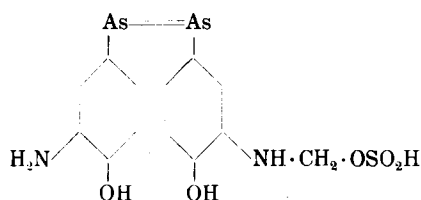
mit 1,87 g Sublimat in 31 ccm Wasser 1,75 g wasserfreier Soda: 1,94 g Dioxy-amino-imino-methylen-schwefligsäure-arsenobenzol als Oxydationsprodukt des Neosalvarsans durch Säure ausgeschieden, 0,45 g der gleichen Substanz aus den Arsinoxyden;

mit 3,75 g Sublimat in 63 ccm Wasser (wobei zuerst Kalomel auftrat) nach Zusatz von 2,5 g wasserfreier Soda (jetzt erst Reduktion bis zum Quecksilber): 1,06 g Dioxy-amino-methylen-schwefligsäure-arsenobenzol beim Ansäuern, 2,9 g der gleichen Substanz aus den Arsinoxyden;

mit 7,5 g Sublimat in 125 ccm Wasser, nach Zusatz von 6 g wasserfreier Soda: kein Dioxy-amino-methylen-schwefligsäure-arsenobenzol beim Ansäuern und nur 1,1 g dieser Substanz durch Reduktion der Arsinoxyde.

Man sieht, wie mit steigender Sublimatmenge zuerst die Menge der Neosalvarsansäure, dann die des direkt entstandenen Dioxy-amino-imino-methylen-schwefligsäure-arsenobenzols abnimmt, während die Menge der Arsinoxyde bis zu dem zuletzt genannten Mischungsverhältnis zunimmt. Bei letzterem dagegen wurde aus der ganz klaren Lösung durch die unterphosphorige Säure eine deutliche Menge Quecksilber abgeschieden, ein charakteristisches Zeichen für die Anwesenheit einer organischen Quecksilberverbindung¹⁵⁾. Demnach hätte auch arsenige Säure in Lösung sein und unter dem Einfluß des sauren Reduktionsmittels Arsen geben müssen. Eine derartige Abscheidung trat indessen nicht ein, und zwar wahrscheinlich deshalb nicht, weil die in Lösung befindlichen Arsinoxyde die arsenige Säure in Reaktion ziehen, wie es im D.R.P. 270 254 beschrieben ist¹⁶⁾.

2. 4,4'-Dioxy-3-amino-3'-imino-methylen-schwefligsäure-arsenobenzol.



¹⁴⁾ Zeitschr. f. anorgan. u. allgem. Chemie 103 [1918].

¹⁵⁾ Analoge Reaktionen s. im D.R.P. 272 289 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Friedl. 11, 1121.

¹⁶⁾ Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Friedl. 11, 1073.

Zum näheren Studium dieser im vorhergehenden genannten Substanz wurden 6 g Sublimat in 50 ccm Wasser unter Umrühren eingetropft in eine Lösung von 6 g Neosalvarsan in 50 ccm Wasser. Nach Entfernung des ausgeschiedenen Quecksilbers wurde das Filtrat mit 10 ccm 2-n. Salzsäure versetzt, wobei keine Ausscheidung erfolgte. Es waren also nur Arsinoxyde in Lösung. Nach Zugabe von 3 g unterphosphorigsaurem Natrium entstand bei 12stündigem Stehen der hellgelbe Niederschlag. Mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen; im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1,7 g. In Soda klarlöslich, unlöslich in Säuren.

0,3098 g Subst. verbrauchten nach Kircher und v. Ruppert 26,9 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung.

0,3008 g Subst. (Carius) 0,1684 BaSO₄.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₄ O ₅ N ₂ As ₂ S(460,2)	Gefunden
As	32,59	32,54
S	6,97	7,68

Bei einer zweiten Darstellung (aus 5 g Neosalvarsan und 3,75 g Sublimat) wurde gefunden:

0,2474 g Subst.: 18,6 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung;

0,2956 g Subst. (nach Carius): 0,1322 BaSO₄.

Gefunden 28,19% As, 6,14% S entsprechend einem Atomverhältnis S:As — 1:1,96. Daß die Prozentzahlen etwas zu niedrig sind, liegt also an einem geringen Feuchtigkeitsgehalt der im Vakuum getrockneten und Wasser energisch festhaltenden Substanz. [A. 113.]

Personal- und Hochschulnachrichten.

Ehrungen: Die Landwirtschaftliche Hochschule zu Berlin hat Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. N. Caro und Prof. C. Bosch in Anerkennung ihrer Verdienste, die sie sich durch die Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs für die Pflanzenernährung um die Landwirtschaft erworben haben, die Würde eines Doktors der Landwirtschaft e. h. verliehen; Geh. Reg.-Rat Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Riedler, Berlin, wurde anlässlich seiner Emeritierung die Würde eines Dr.-Ing. e. h. von der Technischen Hochschule zu Berlin verliehen; Sir E. Rutherford, ehemals Prof. der Physik an der Universität, wurde zum Ehrendoktor der Wissenschaften an der Universität Manchester ernannt.

Es habilitierten sich: Stabsapotheker a. D. Dr. H. Dieterle, Assistent am Pharmazeutischen Institut der Universität Marburg, daselbst als Privatdozent; Prof. Dr. E. Murmann an der Prager deutschen Technischen Hochschule für chemische Analyse.

Es wurden ernannt (berufen): Prof. P. H. M. P. Brinton, Leiter der chem. Abteilung der Universität Arizona, zum Prof. der analytischen Chemie an der Universität Minnesota; Adjunkt Dr. R. Fanto, mit dem Titel eines a. o. Prof. bekleideter Privatdozent, zum a. o. Prof. für Chemie an der Hochschule für Bodenkultur in Wien; Dr. H. Lüers, Privatdozent an der chem. Abteilung der Technischen Hochschule und Direktor der Wissenschaftlichen Station für Brauerei in München, zum o. Prof. an der Hochschule Weihenstephan.

Geh. Medizinalrat Dr. med. H. Schulz, o. Prof. und Direktor des Pharmakologischen Instituts an der Greifswalder Universität, ist zum 1. 10. 1921 von den amtlichen Verpflichtungen entbunden worden.

Senator P. Ginori Conti folgt Prof. G. Ciamician als Präsident der Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata.

Gestorben ist: Chemiker Dipl.-Ing. Dr. phil. W. Scheuer, Köln-Klettenberg, von der A.-G. für Kalkstickstoffdünger in Köln-Knappsack.

Bücherbesprechungen.

Breitensteins Repetitorien Nr. 19, Repetitorium der Botanik (Morphologie, Physiologie, Systematik) zum Gebrauche für Studierende der Naturwissenschaften, der Pharmazie, Medizin und Landwirtschaft. Von Dr. Hans Trunkel. 5., verb. Aufl. Leipzig 1921. Verlag Joh. Ambr. Barth. Preis M 15,—, geb. M 17,40

Breitensteins Repetitorien haben als solche einen weitverbreiteten und wohlbegründeten Ruf. Auch das in 5., verb. Aufl. neu erschienene Repetitorium für Botanik fügt sich dem bewährten Zyklus als äußerst brauchbar ein. Auch hier hat es der Verfasser verstanden, auf gedrängtem Raum dem Repetierenden all das Wichtige wieder in das Gedächtnis zurückzurufen, das diesem zur Beherrschung des Stoffes vonnöten ist.
von Heyendorff. [BB. 61.]

Metallographie. Von Geh. Reg.-Rat Prof. E. Heyn und Prof. O. Bauer. I. Die Technik der Metallographie und die Metallographie der einheitlichen Stoffe. 109 Seiten mit 62 Abbild. und 8 Lichtbildern. II. Die Metallographie der zusammengesetzten Stoffe, insbesondere Eisen und Kohlenstoff. 133 Seiten mit 40 Abbild. und 32 Lichtbildern. 2., neubearbeitete Auflage. Verein. wissenschaftl. Verleger. Berlin u. Leipzig 1920. Preis je M 2,10 + 100%

Diese beiden Heftchen, Nr. 431 und 432 der Götschen-Sammlung sind neu herausgekommen und werden freudig begrüßt werden. Es ist bekanntlich zwar kein Mangel an Einführungen in die Metallographie, aber kaum eine derselben versucht mit so einfachen Mitteln