

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

J. C. Thompson, *Die Beziehungen zwischen den Atomzahlen verwandter Elemente*. Vf. gibt arithmet. Reihenentwicklungen für die Ordnungszahlen u. für einige At.-Geww. von Isotopen gegenseitig verwandter Elemente, z. B. für die Gruppe der Edelgase, der Alkalien, Halogene usw. (Chem. News 129. 123—25.) FRANKENBURGER.

A. Hare, *Einige Fälle von Umwandlungsenergien polymorpher Substanzen*. Vf. diskutiert die Frage, ob die Tatsache, daß gewisse Substanzen nur unterhalb eines polymorphen Umwandlungspunktes Kathodoluminescenz zeigen, damit zusammenhängt, daß an den von den Kathodenstrahlen getroffenen Stellen die betreffende Umwandlung sich vollzieht u. dann unter Emission des Luminescenzlichtes rückgängig verläuft. Zur Entscheidung dieser Frage mittels Betrachtung der Energiebilanz ist es nötig, einerseits die zur Erregung der Kathodoluminescenz erforderliche Minimalenergie der Elektronen, andererseits die Umwandlungswärme der betreffenden Substanz zu kennen. — Zur Messung dieser letzteren Größe bringt Vf. die zu untersuchende Substanz in einen aus einer dicht in Asbest gepackten Quarzröhre bestehenden elektr. Ofen, Messung der Temp. erfolgt mit Pt-PtRh-Thermoelementen. Das Prinzip der Messung besteht in einem Vergleich der Wärmemengen, die zu gleicher Zeit unter gleichen Bedingungen einerseits von der zu untersuchenden Substanz, andererseits einem gleichen Vol. von Kieselsäure bei der Abkühlung von einer gewissen Temp. ausgestrahlt werden. Die Abkühlungskurven des Ofens, der Kieselsäure u. der Substanz lassen die Wärmetönung daraus berechnen, daß die Temp. der letzteren bei ihrem Umwandlungspunkt eine gewisse Zeit lang konstant bleibt; Vf. gibt an, wie auch im Fall eines nicht scharf knickförmigen Verlaufs der Abkühlkurve (bei langsamer Umwandlung) auf die Umwandlungstemp. u. Umwandlungswärme geschlossen werden kann. Es werden folgende Werte bestimmt:

	Umwandlungs- temp.	Umwandlungswärme (in Kg-cal pro Gramm-Mol.)
$K_2SO_4$ . . . . .	569°	2,57
$K_2CrO_4$ . . . . .	664°	2,45
$PbSO_4$ . . . . .	866°	4,06
$Li_2SO_4$ (Kahlbaumsches) . .	566°	6,77
(Universitätspräparat)	569°	6,96
Natriummolybdat . . . . .	440°	14,60
Natriumwolframat . . . . .	579°	9,51

Außer für Natriummolybdat ergaben sich sowohl bei Abkühlung als auch bei Erhitzung der Substanzen die gleichen Werte; ersteres zeigt eine sehr langsame zeitliche Veränderung, welche sich in einer Verschiebung der Werte für die Umwandlungswärme von 0 bis 14,6 kenntlich macht, eine mathemat. Analyse der Zeitkurve dieser langsamen Veränderung läßt auf das Vorhandensein von 2 gleichzeitigen monomolekularen Umwandlungen schließen (analog dem Zeiteffekt bei der Magnetisierung des Eisens). (Philos. Magazine [6] 48. 412—21. Leeds, Univ.) FRA.

E. Carozzi, *Beziehungen des Isomorphismus zwischen einigen kubischen Verbindungen des Pt, Pb, Se, Sn*. Vf. hat Darst. u. Eigenschaften der sechs in

Oktaedern u. Würfeln kristallisierenden Verbb.  $(NH_4)_2PbCl_6$ ,  $(NH_4)_2SnCl_6$ ,  $(NH_4)_2PtCl_6$ ,  $(NH_4)_2SeBr_6$ ,  $(NH_4)_2SnBr_6$  u.  $(NH_4)_2PtBr_6$  beschrieben u. daraus folgende isomorphe Gemische hergestellt:  $(NH_4)_2PbCl_6 \cdot (NH_4)_2SnCl_6$ ,  $(NH_4)_2SnCl_6 \cdot (NH_4)_2PtCl_6$ ,  $(NH_4)_2SeBr_6 \cdot (NH_4)_2SnBr_6$ ,  $(NH_4)_2SeBr_6 \cdot (NH_4)_2PtBr_6$ . Krystallform u. Farbe der Mischkristalle zeigen deutlich den gleichmäßigen Übergang von einer Komponente in die andere, ebenso das spezif. Vol., das tabellar. u. graph. wiedergegeben ist u. als Kurve deutlich eine Gerade darstellt; vom Gemisch  $(NH_4)_2PbCl_6 \cdot (NH_4)_2SnCl_6$  sind auch die Brechungsindices angegeben. Durch die Herst. der Gemische ist einmal das Substitutionsvermögen von  $Pb^{IV}$ ,  $Sn^{IV}$  u.  $Pt^{IV}$  von neuem festgestellt (vgl. BELLUCCI u. PARRAVANO, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 14. 457 [1905]) u. ferner das zwischen  $Se^{IV}$  u.  $Sn^{IV}$  u. zwischen  $Se^{IV}$  u.  $Pt^{IV}$  zum ersten Male entdeckt worden. (Gazz. chim. ital. 54. 556—67. Turin.) DEHN.

J. P. Wibaut, J. J. Diekmann und A. J. Rutgers, *Untersuchungen über die Addition von gasförmigem HCl und HBr an Äthylen und Propylen unter dem Einflusse von Katalysatoren*. (Vgl. WIBAUT u. DIEKMANN, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 271; C. 1923. III. 900.) Die Addition von HCl an Äthylen erfolgt zwischen 170° u. 270° ohne Katalysator nicht oder nur mit sehr geringer Geschwindigkeit. In Ggw. von  $BiCl_3$  findet dagegen schon bei gewöhnlicher Temp. eine Rk. statt; zwischen 120° u. 200° verläuft sie rasch u. ohne B. von Zwischenprodd. Die Addition von HBr an Äthylen erfolgt etwas leichter, unterbleibt jedoch bei 20° u. wird erst in der Nähe von 140° bemerkbar;  $BiBr_3$  bewirkt schon bei 20° eine lebhaftere Rk. — Propylen addiert viel rascher als Äthylen, sowohl HCl wie HBr. Die Versuchsergebnisse sind in 4 Tabellen geordnet, von denen die II. u. IV. auf Propylen bezüglichen erkennen lassen, daß sowohl bei 20° wie bei 100° hauptsächlich Isopropylchlorid bzw. bei 20° u. 170° hauptsächlich Isopropylbromid gebildet wird. Schließlich wird die Darst. von Äthylchlorid aus Steinkohlengas (das benutzte Amsterdamer Leuchtgas enthielt 1—1,8% Äthylen) beschrieben. Das Leuchtgas wurde zunächst durch Waschen mit Kresotöl von Bzl.-Dampf befreit, getrocknet u. mit einer kleinen Menge HCl-Gas gemischt. Dieses Gemisch wurde bei Temp. zwischen 150° u. 200° über den  $BiCl_3$ -Katalysator geleitet. Das gebildete Äthylchlorid wurde durch Adsorption mit aktiver Kohle, die die Hauptbestandteile des Leuchtgases nicht adsorbiert, isoliert. Durch Erhitzen der aktiven Kohle wurde das Chloräthyl in Freiheit gesetzt u. durch Abkühlen kondensiert. Aus 360 l Leuchtgas wurden 5,8 g reines Chloräthyl gewonnen, das aus einem W.-Bad von 15° ganz überdestillierte, u. außerdem eine sehr kleine Menge höher sd. Alkylchloride, was einer Ausbeute von 50%, der im Leuchtgas anwesenden Mengen Äthylen entspricht. Die benutzte Katalysatorenmasse blieb selbst nach langer Versuchsdauer unverändert. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 481—95. Amsterdam, Univ.) K. WOLF.

#### A<sub>1</sub>. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Ferruccio Zambonini, *Die Atomstruktur nach Bohr und der Isomorphogenismus der Metalle der seltenen Erden mit denen der Calciumgruppe*. Die Eigenschaft vieler Metalle der seltenen Erden, in den Verbb. der Erdalkalien, des Al (Alaune) usw. diese Elemente teilweise zu ersetzen, erklärt Vf. aus der Bohrschen Atomtheorie, nach welcher der chem. Charakter eines Elementes in erster Linie durch Zahl u. Anordnung der Elektronen bestimmt ist. Bei den Elementen von den Ordnungszahlen 57—71 bleiben die beiden äußeren Elektronenhüllen unverändert, während die hinzukommenden Elektronen nur eine ganz geringe Änderung der chem. Eigenschaften hervorrufen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. II. 16—20. Neapel.) DEHN.

A. von Antropoff, *Zur Umwandlung von Quecksilber in Gold*. Vf. schließt sich

der Erklärung SODDYS (S. 1431) für die Umwandlung von  $Hg$  in  $Au$  an, erweitert sie aber dahin, daß die gebildeten  $Au$ -Atome mit den  $Hg$ -Atomen isobar sein müssen. Es läßt sich nämlich bei den beiden benachbarten Elementen  $Au$  u.  $Hg$  die Existenz von Isobaren fast mit Sicherheit annehmen.  $Hg$  hat die Isotopen 197, 198, 199, 200 (nach ASTON alle vorhanden), 202 u. 204. Das At.-Gew. des  $Au$  ist 197,2, es konnte bisher noch nicht auf Isotope untersucht werden. Bei der Umwandlung kann sich ein Mischelement bilden, dessen At.-Gew. von dem des gewöhnlichen  $Au$  nicht abzuweichen braucht. Nach den vom Vf. entwickelten Gesichtspunkten ist also die Umwandlung von  $Hg$  in  $Au$  nur möglich, falls  $Au$  mit  $Hg$  isobare Isotope hat. Allgemein hat als ein notwendiges Kennzeichen für die Möglichkeit von Atomumwandlungen durch Anlagerung von Elektronen das Vorhandensein von isobaren Nachbar-elementen in der Natur zu gelten. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 827—28. Karlsruhe.)

BEHRLE.

L. B. LOEB und M. F. ASHLEY, *Ionenbeweglichkeit in Gasgemischen*. Vf. suchen die Frage zu entscheiden, ob die Gasionen traubenförmige Gebilde von mehreren zusammenhängenden Moll. sind, oder ob jedes Ion nur aus einem einzigen aufgeladenen Mol. besteht. Zu diesem Zweck wird nach der früher verwendeten Versuchsanordnung (S. 277) mittels der Rutherford'schen Wechselstrommethode die Ionenbeweglichkeit in *Luft-NH<sub>3</sub>*-Gemischen bestimmt. In  $NH_3$  beträgt sie 0,6 cm/sec pro Volt/cm, in Luft 1,8 cm/sec pro Volt/cm. Wenn nur einfache Ionen in einem Gemisch gebildet werden, muß der Abfall von der Ionenbeweglichkeit in Luft zu der Ionenbeweglichkeit in  $NH_3$  linear erfolgen, während er im Fall einer B. von komplexen Ionen annähernd hyperbol. verläuft. Die Meßresultate lagen gerade in der Mitte dieser beiden Möglichkeiten, so daß keine genaue Entscheidung getroffen werden konnte. — Weiter wird gezeigt, daß die Ionenbeweglichkeit in einem Gas umgekehrt proportional dem Produkt  $M(D-1)$  ist, wenn  $M$  das Mol.-Gew. des Gases u.  $D$  seine DE. bedeutet. (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 351—55. Californien, Univ.)

BECKER.

G. H. HENDERSON, *Die Herstellung von linienförmigen Quellen von Radium C*. Vf. beschreibt eine Methode, um  $RaC$  auf  $Pb$ -Drähten niederzuschlagen, so daß die Aktivität des Drahtes eine sehr große wird. Es wird der Draht in ein Glasröhrchen eingeschlossen, dessen Boden mit  $Hg$  bedeckt ist. Der Draht ist von einer dünnen  $Ni$ - oder  $Fe$ -Folie umgeben, welche nach dem Auspumpen des Röhrchens u. Füllen desselben mit  $Ra$ -Emanation mit dem  $Hg$  eine positive Elektrode bildet, während der Draht negativ aufgeladen wird. Bei einer Spannungsdifferenz von 110 Volt zwischen Draht u. dem Zylinder, werden 40—45% des aktiven  $Nd$ . auf den 0,4 mm dicken Draht niedergeschlagen, während ohne diesen Zylinder aus  $Fe$  oder  $Ni$  die am Draht niedergeschlagene Menge des  $RaC$  nur 10—15% der Gesamtmenge betrug. Bei 200 Volt wurden 50% niedergeschlagen. Das Röhrchen soll keinen kleineren Durchmesser als 7 mm haben u. der Zylinder soll möglichst eng an den Glaswänden anliegen. (Nature 114. 503. Saskatchewan, Saskatoon. Univ.)

BECKER.

G. REBOUL und BODIN, *Über eine neue Methode zur Erzeugung von Strahlen des Zwischengebiets zwischen Ultraviolett und Röntgenstrahlung*. Vf. untersuchen die Strahlungen, die emittiert werden, wenn ein Leiter von sehr hohem Widerstand u. heterogener Beschaffenheit plötzlich mit einem elektr. Strom belastet wird. Es werden kleine Zellen verwendet, die aus zusammengepreßten Pulvern verschiedener Substanzen bestehen. Ihr Durchmesser ist etwa 1,3 cm, ihre Höhe 0,5 bis 1 cm; sie werden zwischen 2 mit den Polen einer Hochspannungsakkumulatoren-batterie verbundenen Elektroden eingeklemmt, deren eine netzförmig gestaltet ist, um den Durchgang der Strahlung zu ermöglichen, letztere wird durch Ionisierungsmessungen des umgebenden Gases erkannt. Die Natur der emittierten Strahlung

hängt von der Art der verwendeten Verbb., der Korngröße der Pulver usw. ab, ohne daß bisher ein einfacher Zusammenhang erkannt zu werden vermochte. Vff. geben eine tabellar. Übersicht über einige als Material der Zellen verwendete Stoffe, die daran angelegten Spannungen (200—2500 V) u. die relativen Intensitäten der jeweils emittierten Strahlungen. Bei manchen Substanzen bewirken Verschiebungen der angelegten Spannung um einige Volt große Variationen der Strahlungsintensität. Eine Unters. der Absorptionskoeffizienten der emittierten Strahlungen in Luft ergibt Resultate gleicher Größenordnung für die verschiedenen Zellen, entsprechend den schon früher von REBOUL mit Papierblättern als Strahlern erhaltenen, nämlich Werte von 9 bis 15 cm<sup>-1</sup>. Es bestehen Anzeichen dafür, daß die Strahlungen komplexer Natur sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 37—39.) FRANKENBURGER.

Joseph A. Becker, *Die Compton- und Duaneffekte*. Vff. weist nach, daß das Auftreten der COMPTONverschiebung (Physical Review [2] 21. 483; C. 1924. I. 395) u. der Tertiärstrahlung nach CLARK u. DUANE (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 41; C. 1924. I. 1742) lediglich von der Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung abhängt. Verss., die Streustrahlung von Al mittels eines eigens zu diesem Zweck konstruierten Spekrometers unter einem Streuwinkel von etwa 100° zu messen, wenn als primäre Strahlenquelle eine Molybdänröntgenröhre verwendet wurde, ergab bei zwei Aufnahmen das Spektrum der primären Mo-Strahlung u. ein zweites, um 0,027 Å verschobenes Spektrum, welches von dem Comptoneffekt herrührt. Von der Clark u. Duaneschen Tertiärstrahlung wurde nichts beobachtet. Wurde dagegen die Stromstärke in der Röhre u. damit die Intensität der Strahlung um ein 1/3 herabgesetzt u. dafür der photograph. Film dreimal länger belichtet, dann trat neben den vom Comptoneffekt verschobenen  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Linien noch mit sehr schwacher Intensität eine Linie auf, welche der Tertiärstrahlung entsprach. (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 342—46. Pasadena.) BECKER.

Maurice de Broglie und A. Dauvillier, *Ergänzende Untersuchungen über den Compton-Effekt*. Vff. setzen die Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 908; C. 1924. I. 2668) fort, in denen das Vorhandensein eines Comptoneffektes bestätigt wird. Sie wenden sich gegen die Ansicht von CLARK und DUANE (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 41. 92. 148; C. 1924. I. 1742. 2564. II. 153), daß die Frequenzänderung der abgelenkten Strahlung auf einer Filterwirkung absorbierender Substanzen gegenüber einem kontinuierlich verbreiterten Strahlungsbereich u. damit verknüpfter Verschiebung des maximalen Helligkeitsgebietes beruht. Vff. untersuchen die Abbeugung der durch einen Kollimatorspalt von 0,4 mm Breite dringenden K-Strahlung des Ag beim Auftreffen unter Winkeln von  $\pi/4$ ,  $\pi/2$  u.  $3\pi/4$  auf C als Sekundärstrahler; die Verschiebungen entsprechen den theoret. aus der Comptonschen Beziehung berechneten Werten. Ferner werden Aufnahmen bei senkrechter Incidenz der Strahlung auf Strahler von Be u. B gemacht; in diesen Fällen ist der Effekt noch intensiver als beim C; d. h. die Verschiebung hat den 4- bis 5fachen Wert als bei letzterem. Um zu entscheiden, ob der Comptoneffekt davon beeinflusst wird, ob der Sekundärstrahler in kristallisierter oder amorpher Form vorliegt, untersuchen Vff. die einerseits von parallel der opt. Achse geschnittenem Bergkrystall, andererseits von geschmolzener Kieselsäure abgelenkte Sekundärstrahlung; in beiden Fällen ist die Intensität der abgelenkten Comptonkomponenten gleich groß; als Sekundärstrahler kommen hierbei die O-Atome in Betracht; der Effekt ist dementsprechend intensiver als beim Al (schweres Element). Dies erweist auch, daß die im Al die metall. Leitfähigkeit verursachenden „freien“ Elektronen auf den Comptoneffekt nicht besonders leicht ansprechen, da sonst eine größere Verschiebung als bei dem — nicht metall.-leitenden — Quarz zu erwarten wäre. Die spezif. Reflexion der Röntgenstrahlung in Krystallgittern scheint mit dem Comptoneffekt unmittelbar nicht zusammenzuhängen u. ist vielleicht darauf

zurückzuführen, daß die elementaren Abbeugungszentren infolge des Einflusses der mit ihnen im Krystallgitter in Phase oszillierenden Nachbarzentren eine Erhöhung ihres Dispersionsvermögens erleiden. Vf. wenden sich gegen die durch CLARK u. DUANE gemachte Annahme einer „tertiären Strahlung“, gegen deren Vorhandensein sämtliche experimentellen Ergebnisse der Vf. sprechen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 11—14.)

FRANKENBERGER.

**Katherine Chamberlain**, *Die Feinstruktur von Röntgenstrahlenabsorptionsbandkanten*. Vf. deutet die zwei e Absorptionsbandkante, welche bei Verb. hochwertiger Elemente neben der ersten Bandkante gegen das langwellige Spektrum verschoben erscheint, als Absorptionsbande einer niedrig wertigeren Verbindungsstufe. Zum Nachweis, daß Röntgenstrahlen eine Verb. zu reduzieren vermögen, wurde  $HJO_3$  u.  $KMnO_4$  in Lsg. belichtet u. dann im ersten Fall freies  $J_2$ , im zweiten Fall eine Entfärbung der Lsg. nachgewiesen. Röntgenspektroskop. wurde vom Vf. die Absorptionsbande des  $J_2$  in  $HJO_3$ , des  $Te$  in  $TeO_3$ , des  $Sb$  in  $Sb_2O_3$  u. des  $Sn$  in  $SnO_2$  nachgewiesen, da mit der höher wertigen Verbindungsstufe die Bandkante gegen das kurzwellige Ende des Spektrums rückt. Es scheint sich daher bei den Verss. COSTERS (S. 1437) nicht um Auffindung einer neuen Absorptionsbandkante zu handeln, da diese Erscheinung durch die Reduktionswrkg. der Röntgenstrahlen erklärt u. experimentell belegt werden kann. (Nature 114. 500 bis 501. Michigan, Univ.)

BECKER.

**M. Deslandres**, *Erweiterte Gültigkeit einer bereits für mehrere Bandenspektren beobachteten Eigenschaft für mehrere Linienspektren*. Vf. bezieht sich auf seine frühere (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 745. 1365; C. 1920. I. 601.) bekanntgegebene Feststellung, daß in 34 Bandenspektren (des C, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> u. deren einfachsten Vbb.) die Bandenköpfe größter Intensität bis auf geringe Abweichungen Frequenzen entsprechen, welche alle ganzzahlige Vielfache derselben Elementarfrequenz  $\nu = 1062,5$  sind. Die ganzzahligen Faktoren variieren zwischen 1 u. 52. Vf. findet nun, daß auch die intensivsten Linien der Linienspektren zahlreicher Elemente in großer Annäherung sich in diese, für ihre Frequenzen gültige Regel einbeziehen lassen, so z. B. die Linie 18756,17 Å (Grundterm der Paschen Serie) des H<sub>2</sub>, die D<sub>1</sub> u. D<sub>2</sub>-Linien des Na, die D<sub>2</sub>-Linie des He, die violette K-Linie des Ca, die Linie 2536 des Hg usw. Er führt 54 solcher, besonders intensiver Linien aus den Linienspektren von 17 Elementen an, die bis auf eine mittlere Abweichung von  $\pm 42$  ganzzahlige Vielfache von 1062,5 als Frequenzahlen aufweisen. Vf. glaubt auch in diesen Abweichungen einen systemat., nach der Periodizität des Systems der Elemente abgestuften Gang zu erkennen. Eine theoret. Deutung dieser Beziehung liegt vielleicht in der Annahme, daß diesen Linien Strahlungen der inneren Teile bezw. der Kerne der Atome entsprechen, welche durch die Bewegung der Außenelektronen angeregt sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 5—11.)

FRANKENBURGER.

**Edwin B. Wilson**, *Das Coulombsche Gesetz und das Wasserstoffspektrum*. Vf. stellt eine mathemat. Beziehung zwischen den aus der Quantentheorie folgenden Gleichungen u. dem Coulombschen Gesetz auf. (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 346—48. Boston.)

BECKER.

**T. Takamine**, *Der Starkeffekt bei Fundamental- (Bergmann) Serien*. Nach der Bohrschen Theorie sollte der Starkeffekt bei der Bergmannserie am größten sein. Messungen des Vfs. zeigten, daß die Aufspaltung der Linien durch ein elektr. Feld von 68000 V bei den Triplets 1,2 bis 2,7 Å, bei den Doublets 2,8 bis 4,3 Å betrug. (Nature 114. 433.)

BECKER.

**Franco Rasetti**, *Der Einfluß des magnetischen Feldes auf die Polarisation der Resonanzstrahlung*. Vf. hat die Verss. von WOOD u. ELLET (Proc. Royal Soc. London [Serie A] 103. 396; C. 1923. III. 885) mit Hg-Dampf erweitert u. gezeigt,

daß alle beobachteten Erscheinungen leicht durch den Zeemaneffekt u. die Stellung der Atome im magnet. Felde erklärt werden können. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. II. 38—41.)

DEIN.

**L. Vegard**, *Die Lumineszenzspektren des festen Stickstoffs und ihre Beziehung zum Nordlicht und dem zerstreuten Licht des nächtlichen Himmels*. Vf. beschreibt die bei Bombardement von festem N<sub>2</sub> mit Kathodenstrahlen emittierten Lumineszenzspektren (vgl. S. 169. 1907). Mit N<sub>2</sub> verunreinigtes, gefrorenes Ar emittiert ebenfalls ein Spektrum mit den N<sub>2</sub>- u. N<sub>1</sub>-Banden; je nach dem Gehalt des Ar an N<sub>2</sub> schwankt das Hauptmaximum im Bereich von  $\lambda$  5555 zu  $\lambda$  5664 u. zeigt hierbei die typ. Nordlichtlinie in seiner Mitte. Gegenüber den Banden des reinen N<sub>2</sub> sind die von den Verunreinigungen des Ar an N<sub>2</sub> herrührenden schmaler u. zwar — unabhängig von der Temp. — um so schmaler, je kleiner die Teilchen gefrorenen N<sub>2</sub> sind. Die Nordlichtlinie (5577) tritt als Kante der N<sub>1</sub>-Bande auf, wenn die im Raun schwebenden N<sub>2</sub>-Partikel die Größenordnung molekularer Dimensionen aufweisen. Auch im Ultraviolett u. Ultrarot ist die Emission des mit Kathodenstrahlen angeregten festen N<sub>2</sub> ident. mit der des Nordlichtes. Mit N-, H- u. He-Kanalstrahlen angeregt treten ebenfalls die Nordlichtbanden, im Blau u. Violett dagegen eine andere Serie diffuser Banden auf; das Nordlicht ist somit sicher größtenteils auf die Wrkg. von Kathodenstrahlen zurückzuführen. Sehr rasche Kathodenstrahlen erzeugen auch noch eine diffuse Bandenserie analog der durch Kanalstrahlen erzeugten; diese Serie zieht sich bei Anregung von in gefrorenem Ar vorhandenen Spuren von N<sub>2</sub> auf einige Linien ( $\lambda = 4523, 4473$  u. 4236, 4211) zusammen, die sich nach LORD RAYLEIGH'S Beobachtungen im diffusen Licht des nächtlichen Himmels vorfinden. Letzteres scheint also durch den Einfluß sehr rascher Kathoden- oder langsamer positiver Strahlen angeregt zu werden. (C. r. d. l'Acad. des Sciences 179. 35—37.)

FRANKENBURGER.

**L. Vegard**, *Die Lichtemission gefrorener Gase und ihre Beziehung zu kosmischen Phänomenen*. Zu den Reff. auf S. 169, 582, 1907 ist nachzutragen: Neue Verss. zeigen, daß eine längere Zeit mit schnellen Kathoden- oder Kanalstrahlen bombardierte Schicht von festem N<sub>2</sub> ein sehr beständiges Nachleuchten zeigt; in demselben sind die N<sub>2</sub>-Banden vorherrschend, jedoch treten bei sehr kräftiger Lumineszenz auch die im Blauen liegenden u. die N<sub>1</sub>-Banden auf. Bei Temp.-Erhöhung des gefrorenen N<sub>2</sub> wird die aufgespeicherte Energie plötzlich unter lebhaftem Aufleuchten emittiert. Bei einer gewissen Temp. geht die vorher eisartige Substanz in eine pulvrige Form über (vermutlich bei 35,5° absol. Temp.); bei diesem Punkt setzt auch das plötzliche Aufleuchten ein. (Nature 114. 357 bis 359. Kristiania, Univ.)

FRANKENBURGER.

**A. G. Shenstone**, *Niederspannungsbogenspektren von Kupfer und Silber*. Bei 8,2 V u. 6 Milliampère konnte der Vf. mit Hilfe einer Dreielektrodenröhre im Vakuum im Niederspannungsbogen das Cu- u. Ag-Spektrum frei von Funkenlinien erhalten. In Cu-Dampf traten dann eine Anzahl von Funkenlinien hinzu. (Nature 114. 501. Toronto, Univ.)

BECKER.

### A<sub>2</sub>. Elektrochemie. Thermochemie.

**N. R. Campbell** und **E. G. New**, *Das Verschwinden von Gas in der elektrischen Entladung* (5). (Vgl. Trans. Amer. Electr. Soc. 44. 183; C. 1924. I. 138.) Vff. suchen im Anschluß an die früheren Verss. eine Beziehung zwischen dem Maß der Absorption eines Gases in der elektr. Entladung u. dem Maß der Ionisierung seiner Moll. zu finden. Die Experimente zeigen, daß in N<sub>2</sub> u. CO die Absorption proportional mit der Ionisierung steigt u. ziemlich unabhängig vom Druck, der Geschwindigkeit der ionisierenden Elektronen u. der Anordnung der Elektroden ist. Vff. arbeiten mit einer nach Art der Verstärkerröhren gebauten Röhrenform.

Sehr stark hängt die Absorption von der Form, weniger vom Material der Gefäßwände ab. Die Zahl der verschwindenden Moll. ist gewöhnlich bedeutend größer als die der ionisierten. In Ar u. H<sub>2</sub> liegen die Verhältnisse noch unklarer: im ersteren scheint kein Zusammenhang zwischen Absorption u. Ionisierung zu bestehen; im letzteren scheint die elektr. Absorption bedeutend rascher als in N<sub>2</sub> u. CO zu erfolgen. — Trotz der einfachen Beziehung zwischen Absorption u. Ionisierung läßt sich doch die Annahme nicht aufrechterhalten, daß die Ionen absorbiert werden. Es wird diskutiert, ob es möglicherweise durch die Ionisierung entstandene Atome oder ob es nur teilweise ionisierte bezw. angeregte Moll. sind, welche absorbiert werden; auch diese Ansichten lassen sich mit dem experimentellen Befund nicht in Einklang bringen. Allem Anschein nach sind es n. Moll., welche durch Rk. mit den Gefäßwänden zur Absorption kommen. (Philos. Magazine [6] 48. 553—80. London.)

FRANKENBURGER.

G. G. Salazar, *Änderung der Dielektrizitätskonstante der Gemische von Wasser mit einigen Alkoholen mit deren Zusammensetzung*. Die Größe der DE. kann Aufschluß über polaren oder nicht polaren Bau eines Mol. geben: bei polaren ist DE. nicht =  $n^2$ ; ferner wird der Einfluß der Temp. u. der Wechselzahl Aufschlüsse geben. — Wenn sich zwischen polaren Stoffen, wie W. u. Alkohol, Verbb. bilden, muß sich das in der DE. deutlich ausprägen.

Die sehr ausführliche mathemat. u. physikal. Diskussion der benutzten Methode u. Apparatur läßt sich nicht kurz wiedergeben. Die Versuchstemp. ist 25°. Verwendet werden: reinstes W., acetonfreier *Methylalkohol* von KAHLBAUM, dessen Gehalt mit der Mohrschen Wage bestimmt wird, absol. A. von MERCK, dessen Konz. ebenso gefunden werden, u. zwei Proben *Propylalkohol* von KAHLBAUM u. POULENC. Zeichnet man die DE. der W.-Methylalkohol-Gemische als Funktion der Zus., so ergeben sich drei Knickpunkte, die den Zuss. CH<sub>3</sub>OH + 6H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH + 3H<sub>2</sub>O u. CH<sub>3</sub>OH + 1H<sub>2</sub>O entsprechen. Frühere Resultate von THWING (Ztschr. f. physik. Ch. 14. 286 [1894]) hatten zu Hydraten CH<sub>3</sub>OH + 1H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH + 4H<sub>2</sub>O u. 2CH<sub>3</sub>OH + 1H<sub>2</sub>O geführt, während HARRINGTONS Werte (Physical. Review 8. 581 [1916]) ungefähr mit denen des Vf. zusammengehen. Bei den A.-W.-Gemischen ist der Knick bei C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 1H<sub>2</sub>O sehr ausgeprägt, weniger deutlich die bei C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 3H<sub>2</sub>O u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 6H<sub>2</sub>O. THWING hatte die gleichen Hydrate, wenn auch weniger sicher, gefunden. Bei den Propylalkohol-W.-Gemischen prägen sich die Knicke für C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH + 1H<sub>2</sub>O, + 3H<sub>2</sub>O, + 5H<sub>2</sub>O u. + 16H<sub>2</sub>O sehr deutlich aus; das Hydrat mit 16 W. tritt bei den ersten Alkoholen nicht auf. Die beiden verwendeten Präparate von Propylalkohol gaben ident. Werte. Die Zahlen für die reinsten Präparate sind: 99,166%ig. Methylalkohol DE. = 33,55, 99,542%ig. A. 24,11, 99,862%ig. Propylalkohol 19,01, 99,870%ig. 18,93. Die DE. nimmt also mit steigendem Mol.-Gew. deutlich ab. W. u. die Alkohole zeigen starke innere Ionisation. Die Mischungen mit W. gehorchen nicht der Mischungsregel. Zwischen den Hydratpunkten ändert sich die DE. linear mit der Zus., also verteilen sich die meisten Molekeln proportional zwischen den beiden benachbarten Hydraten. Der Hydratbefund bestätigt die Hypothese, daß Substanzen mit polaren Molekülen am leichtesten Komplexverbb. geben. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 22. 275—338. Madrid, Lab. de Invest. fis.)

W. A. ROTH.

A. Mallock, *Spezifische und latente Wärme von Eisen und Stahl*. Vf. bespricht den Einfluß, den latente Wärme auf die Form der Abkühlungskurven von Stahl u. C-freiem Eisen ausübt, wenn Umwandlungspunkte durch eine sprunghafte Änderung der spezif. Wärme auftreten, wie sie früher vom Vf. festgestellt (S. 160) worden waren. Infolge der freiwerdenden Wärme tritt beim Umwandlungspunkt eine S-förmige Verzerrung der Abkühlungskurve auf. Mit zunehmendem C-Gehalt des Stahles verschiebt sich dieser Umwandlungspunkt. Vf. zeigt dies an Abkühlungs-

kurven, welche an Thermiteseisen aufgenommen wurden, das verschiedene Zeiten einem Zementationsprozeß unterworfen worden war. (Nature 114. 429—30. Exter.)  
BECKER.

H. v. Wartenberg, A. Muchlinski und G. Riedler, *Untersuchungen über Formaldehyd*. Es werden die Verbrennungswärmen der drei genau definierten Modifikationen des Formaldehyds bestimmt. 1. Gasförmiger Aldehyd, Darst. durch Erhitzen des Paraformaldehyds:  $\text{CH}_2\text{O}_{\text{Gas}} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{fl.}} + 158,8 \pm 0,33 \text{ Cal.}^*)$  2. Paraformaldehyd, Darst. durch Eindampfen wss. Lsg. von  $\text{CH}_2\text{O}$ , enthält 5,4% W.:  $\text{CH}_2\text{O}_{\text{Para}} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{fl.}} + 122,1 \pm 0,085 \text{ Cal.}^*)$  DÉLÉPINE (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 1527 [1897]) fand 120,8 Cal. — 3.  $\alpha$ -Trioxymethylen von AUERBACH, Darst. durch Sublimation von techn. Trioxymethylen (mit etwas Paraffinöl überschichtet, bei 120—130°, Auffangen in Eiswasser, Dest. u. Krystallisation aus Ä.), F. 63°.  $\frac{1}{3}(\text{CH}_2\text{O})_3 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{fl.}} + 109,5 \pm 0,07 \text{ Cal.}^*)$  — Umwandlungswärmen also:  $\text{CH}_2\text{O}_{\text{Gas}} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}_{\text{Para}} + 36,7 \rightarrow \frac{1}{3}(\text{CH}_2\text{O})_3 + 12,6^*) \text{ Cal.}$  — Mit den Rothschen Bildungswärmen von  $\text{CO}_2$  aus Diamant u.  $\text{H}_2\text{O}_{\text{fl.}}$  von 94,430 bzw. 68,380 Cal. ergibt sich die Bildungswärme:  $\text{C}_{\text{Diamant}} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{CH}_2\text{O}_{\text{Gas}} + 4,0 \pm 0,3 \text{ Cal.}$  DÉLÉPINE (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 816 [1897]) fand über Hexamethylentetramin 25,4. Aus Bildungswärme von  $\text{CO}$  aus Diamant von 26,1 Cal. folgt:  $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_2\text{O} - 22,1 \text{ Cal.}$ , also stark endotherm, während man nach DÉLÉPINE  $-0,7 \text{ Cal.}$  annahm. Therm. B. von Formaldehyd aus  $\text{CO} + \text{H}_2$  ist also nur bei Tempp. möglich, wo  $\text{CH}_2\text{O}$  instabil. Vff. versuchen Darst. im Ozonisorator; hier wird aber umgekehrt fertiger  $\text{CH}_2\text{O}$  völlig zers. — Aus  $\text{COCl}_2 + 2\text{H}_2 = \text{H}_2\text{CO} + 2\text{HCl} + 4,0$  ergibt sich nach dem Nernstschen Wärme-  
satz der Umsetzungsgrad von  $\text{COCl}_2$  bei 100° zu 97%, bei 400° zu 94%. Phosgen mit 15fachem Überschuß von  $\text{H}_2$  u. Zusatz von  $\text{HCl}$  (der den Zerfall von  $\text{HCOCl}$  verzögert) bei 300° über Ni auf Bimsstein ergab 3,6% Ausbeute an Formaldehyd; alle anderen Verss. weniger. — Oxydation von Methan durch ozonhaltige Luft mit 30 g/cbm  $\text{O}_3$  ergab, als Optimum, bei 650° mit 11 l Gas pro Stde.,  $\text{PbCrO}_4$  als Katalysator u.  $\text{O}_3 : \text{CH}_4 = 1 : 1,3$  eine Ausbeute an Formaldehyd (titriert nach ROMYIN) von 15% bezogen auf  $\text{O}_3$ , 2% bezogen auf  $\text{CH}_4$ . (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 457—59. Danzig, Techn. Hochsch.)  
ARNDT.

S. Chapman und W. Hainsworth, *Einige Notizen zur Theorie der Viscosität, Wärmeleitung und Diffusion*. Vff. verallgemeinern PIDDUCKS Theorie der Viscosität u. Wärmeleitung in mehratomigen Gasen (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 101. 101; C. 1922. I. 1355), d. h. von Gasen, die sowohl translator. als Rotationsenergie besitzen, mit Hilfe eines Molekülmodells, welches dem Umstand Rechnung trägt, daß infolge der verschiedenen relativen Geschwindigkeiten beim gegenseitigen Zusammenstoß zweier Moll. ihre Minimalabstand verschieden groß sein kann; die berechneten Werte für für den Ausdruck  $\lambda/\mu \cdot C_v \cdot \nu =$  Wärmeleitfähigkeit,  $\mu =$  Viscosität,  $C_v =$  spezif. Wärme bei konstantem Vol.) u. für die Abhängigkeit der Viscosität von der Temp. stimmen mit den für verschiedene zwei- u. mehratomige Gase beobachteten Werten annähernd überein. Weiterhin diskutieren Vff. den Temperaturbegriff für ein, nicht im stationären Zustand befindliches vielatomiges Gas u. geben einen theoret. Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten desselben. Weiterbin werden Formeln u. Tabellen für verschiedene, mit der Wärmeleitfähigkeit zusammenhängende Größen, gültig für ein einatomiges Gas, angegeben. (Philos. Magazine [6] 48. 593—607.)  
FRANKENBURGER.

\*) Im Original Komma eine Stelle weiter links. Die Bildungswärme für  $\text{CH}_2\text{O}$  von  $4,0 \pm 0,3 \text{ Cal.}$  ergibt sich aber nur aus obigen Werten; für die Umwandlungswärme Gas  $\rightarrow$  Para steht auch im Original 36,7. D. Ref.



Carl Barus, *Dichte und Diffusionsmessungen durch veränderliche Interferometrie in extremen Fällen*. Die früher entwickelte Methode (S. 160) wird an  $H_2$  u.  $Hg$ -Dampf geprüft. Mit Hilfe dieser Versuchsanordnung kann auch der Ausdehnungskoeffizient von Gasen bestimmt werden. (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 349—51. BROWN Univ.)

BECKER.

A<sub>3</sub>. Kolloidchemie.

P. P. von Weimarn, *Einige fundamentale Prinzipien meiner Theorie des kolloidalen Zustandes*. (Vgl. Kolloidchem. Beihefte 17. 72. 18. 165; C. 1923. III. 969. I. 1640.) Allgemeinerer Ausführungen. (Rev. g n. des Colloides 2. 193—200. Osaka.)

THIESSEN.

Antonio de Gregorio Rocasolano, *Physikalisch-chemische Hypothese über das Altern*. Der Vf. stellt sich auf den Standpunkt, daß das Studium des Alterns nur an den einfachsten Systemen der „lebenden Materie“ Erfolg verspricht. Die Organismen u. auch die Zellen als Ganzes sind noch zu verwickelte Gebilde. Innerhalb der Zellen steht aber der Ablauf der Lebensvorgänge in einfacher Beziehung zu den kolloidalen Substanzen, die den Hauptinhalt der Zellen bilden. Vf. hat selbst viel ultramikroskop. u. kolloidchem. Unters. an der inneren Substanz lebender Zellen gemacht. Daneben verwertet er eine sehr große Menge von Beobachtungen anderer Autoren über das elektr. Verh., die Viscosität u. die katalyt. Fähigkeit von Zellkolloiden. Aus der Gesamtheit dieser Ergebnisse ist er zu der Überzeugung gekommen, daß das Altern von Zellen u. Geweben zurückzuführen ist auf eine mit der Zeit fortschreitende Koagulation der Zellkolloide, die ein Zurückgehen der elektr. Ladung u. freien Oberfläche bedingt. Gleichzeitig damit nimmt die Reaktionsfähigkeit ab. Die vollständige Flockung der Zellkolloide bedingt den Tod der Zelle. Vf. hält die Unters. des Verh. der Zellkolloide für eine geeignete Basis, um der Erkenntnis der Ursachen des Alterns näher zu kommen. (Kolloidchem. Beihefte 19. 441—76. Zaragoza, Univ.)

THIESSEN.

R. Reiger, *Die Kinetik der Gelatinierung und ihre allgemeine Bedeutung*. Die Gelatinierung ist die Folge einer Reihe von Einzelprozessen, die sich stufenweise (wie bei den radioaktiven Substanzen) auseinander entwickeln. Es wird dies im Anschluß an die Tatsache erschlossen, daß die endgültigen Werte für die innere Reibung, die Elastizität, besonders aber der Drehung der Polarisationssebene bei Temp.-Wechsel nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit einstellt. Mindestens 6 verschiedene Vorgänge müssen beim Übergang vom Sol zur Gallerte angenommen werden. Hydrolyse, B. von Krystallmolekülen im Sinne von v. WEIMARN kommen bei deren Deutung gar nicht, Dissoziationseffekte kaum in Betracht. Die B. von Hydraten ist zwar wichtig, jedoch ist kaum anzunehmen, daß jedem der 6 Vorgänge ein bestimmtes Hydrat entspricht. Am wahrscheinlichsten handelt es sich um B. von verschiedenen Molekülaggagaten, die dann ihrerseits verschiedene Mengen Hydrat-W. zu binden vermögen.

An der Hand der Literatur wird eine ähnliche Superposition verschiedener Vorgänge angenommen bei der zeitlichen Änderung der inneren Reibung von Benzopurpurin-Lsgg. (W. BILTZ), der Oberflächenfestigkeit von Farbstofflsgg. (ROHDE), des Vol., Leitfähigkeit, Viscosität kolloidaler Fe-Verbb. (GROSSMANN), der Viscosität des Al(OH)<sub>3</sub>-Sols (FREUNDLICH, GANN), der Viscosität der Gips suspensionen (Wo. OSTWALD), Stärke, Serumalbumin (SAMEC) u. des Caseins (PAULI). — Das Schmelzen einer Gelatine-Gallerte bei einer bestimmten Temp. erfolgt in so sehr verschiedener Art, je nachdem sie frisch oder gealtert war, daß man hier von F. schlechthin kaum sprechen kann. (Kolloidchem. Beihefte 19. 381—440. Erlangen.)

LIESEGANG.

E. F. Burton, *Oberflächenspannung und feine Partikelchen*. Vf. leitet ab, daß

die Beschleunigung, mit welcher zwei kolloidale Teilchen sich zu einem einzigen vereinigen können, verkehrt proportional dem Quadrat des Teilchenradius ist. (Nature 114. 502. Toronto, Univ.) BECKER.

**P. Rehbinder**, *Über die Abhängigkeit der Oberflächenaktivität und der Oberflächenspannung der Lösungen von der Temperatur und Konzentration*. I. Nach der Maximalblasendruck- (teilweise auch nach der Steighöhenmethode) wurden die Oberflächenspannungen  $\gamma$  von wss. Lsgg. der *Propion-, n-Butter-, n-Valerian-, n-Capron-, n-Heptylsäure*, des *Tetramethyl-, Tetraäthyl- u. Tetrapropylammoniumjodids* in ihrer Abhängigkeit von der Temp. u. der Konz. gemessen. Die Konzentrationsabhängigkeit ist durch die Formel SZISZKOWSKIS (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 385; C. 1908. II. 1995)  $\gamma_c = \gamma_0 - b \log(ac + 1)$  wiedergegeben;  $a$  bzw.  $b$  beträgt bei 0° 7,73 bzw. 29,0; 21,5 bzw. 29,1; 147,2 bzw. 24,03, 201 bzw. 32,9; die Angaben betreffend Heptylsäure, Tetramethyl- u. Tetraäthylammoniumjodid sind unzureichend; für Tetrapropylammoniumjodid ist  $a$  15,83,  $b$  8,71. Bei 80° sind  $a$  u.  $b$  nur für Propion-, Butter- u. Valeriansäure berechnet: 3,56 bzw. 31,1; 6,22 bzw. 40,37; 19,72 bzw. 40,80; im Falle des  $N(C_3H_7)_3J$  sind  $a$  u.  $b$  von der Temp. wenig abhängig. Die „Oberflächenaktivität“ =  $-d\gamma/dc$  besitzt meistens ein Maximum bei mittleren Temp., das bei verd. Lsgg. höherer Säuren besonders deutlich ist; sein Auftreten steht im Einklang mit LIINS (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 145; C. 1924. I. 1491) Anschauungen. Das geometr. Anwachsen der Oberflächenaktivität bei Vergrößerung des Mol. um  $CH_2$  wiederholt sich auch bei 80°; bei 0° ist der konstante Faktor 3,10, bei 80° 2,67 (in Fettsäurereihe). (Ztschr. f. physik. Ch. 111. 447—63. Moskau, Wiss. Inst.) BIKERMAN.

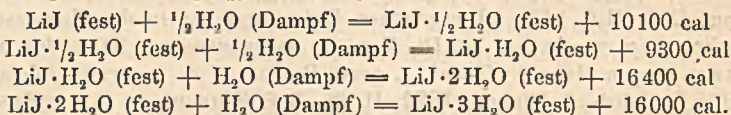
**R. Zsigmondy**, *Über den Zerteilungszustand hochmolekularer Farbstoffe in wässriger Lösung*. (Verss. von Fr. Beger u. E. Joël.) Es wurden der osmot. Druck u. die Leitfähigkeit von *Kongorot, Benzopurpurin 4B u. Benzopurpurin 10B* gemessen; in Übereinstimmung mit älteren Verss. ergab sich, daß der osmot. Druck auf das n. Mol.-Gew. hindeutet, die hohe Leitfähigkeit dagegen auf eine starke Dissoziation. Um den Zerteilungszustand der Farbstoffe zu ermitteln, wurden noch Ultrafiltrations- u. Fällungsverss. angestellt, die aber nicht nur verschiedene absol. Werte für die Mizellengröße, sondern auch verschiedene Reihenfolge der Farbstoffe nach dem Zerteilungsgrad ergaben. Es sind einige Erklärungsmöglichkeiten erörtert. (Ztschr. f. physik. Ch. 111. 211—33. Göttingen, Univ.) BIKERMAN.

**Kap-Soo-Lee**, *Über das Adsorptions- und Entgiftungsvermögen verschiedener Kohlearten*. In Übereinstimmung mit Verss. von JOACHIMOGLU u. TAKAMATSU (Biochem. Ztschr. 134. 493; C. 1923. II. 654) wird an einer Anzahl von Kohlesorten gefunden, daß keine Parallelität zwischen der Adsorptionskraft für Jod in vitro u. deren Bindungsvermögen für Na-Arsenit bzw. -Salicylat in vivo besteht, u. daß das Entgiftungsvermögen für Strychninnitrat, Na-Arsenit u. -Salicylat im Magendarmkanal des Hundes bei den untersuchten Kohlen parallel geht. Die Forderung von JOACHIMOGLU (l. c.), daß therapeut. verwendete Kohlen nicht nur auf Adsorptionskraft gegen Jod in vitro, sondern auch pharmakolog. auf ihr Entgiftungsvermögen geprüft werden sollen, wird durch diese Verss. unterstützt. (Biochem. Ztschr. 150. 341—47. Berlin, Univ.) A. R. F. HESSE.

**Robert C. Brimley**, *Absorption von Dämpfen verschiedener Flüssigkeiten durch Baumwolle*. Sorgfältig getrocknete ägypt. Baumwolle adsorbiert bei Zimmertemp. von folgenden Dämpfen in ungebleichtem Zustand die angegebenen Mengen (die Zahlen in der Klammer beziehen sich auf gebleichte Baumwolle): *W.* 18—20% (19—21); *Essigsäure* 18—20% (17—19%); *A.* 3—3½% (8½—9%); *CS<sub>2</sub>* 1½—2% (1½—2%); *Bzl.* 1½—2% (1—2%); *Ä.* 7—7½% (7—7½%); *Nitroblz.* 1½—2% (1½ bis 2%); *Aceton* 2—2½% (6½—7%). (Nature 114. 432. Bollington, Cheshire.) BECKER.

## B. Anorganische Chemie.

**Gustav F. Hüttig** und **Fritz Pohle**, *Studien zur Chemie des Lithiums*. II. Über die Hydrate des Lithiumjodids. (I. vgl. S. 1670.) Als Ausgangsprö. diente wasserhaltiges LiJ, dessen Entwässerung wegen eintretender Hydrolyse mit großen Schwierigkeiten verknüpft war. Bei einem allmählichen Entziehen von W. aus einer wss. Lsg. von LiJ durch Erhitzen bei konstantem Wasserdampfdruck von 7,2 mm geht die Substanz 7mal aus dem fl. in den festen Zustand bezw. umgekehrt über, als letzte Umwandlung kommt noch das Schmelzen des festen LiJ hinzu. Das Schema für die Begrenzung der Existenzgebiete der einzelnen Gleichgewichte weicht von dem beim Chlorid u. Bromid auftretenden, die ebenfalls gezeichnet sind, ab, weil bei dem System LiJ-W. das Schmelzen die übrigen Erscheinungen überlagert. Ferner tritt außer den stabilen  $\text{LiJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{LiJ} \cdot \text{H}_2\text{O}$  auch noch das stabile  $\text{LiJ} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  auf. Die Löslichkeitswerte von LiJ in W. sind in einer Tabelle angegeben. Die kongruenten FF. der Hydrate sind für  $\text{LiJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  75°,  $\text{LiJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  79°,  $\text{LiJ} \cdot \text{H}_2\text{O} \geq 131^\circ$ . Folgende thermochem. Daten wurden bestimmt:



Die bei gleichem Wasserdampfdruck untereinander verglichenen Zers.-Temp. der festen Hydrate (absol. gezählt) verhalten sich untereinander wie die Affinitäten der betreffenden Zers.-Rkk. Die absol. Zers.-Temp. für  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 100$  mm sind für  $\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  331,  $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  338,  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  373,  $\text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  335,  $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  358,  $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$  413,  $\text{LiJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  385,  $\text{LiJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  401 ( $Q = 16800$  cal),  $\text{LiJ} \cdot \text{H}_2\text{O}$  451 ( $Q = 19000$  cal),  $\text{LiJ} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  486 ( $Q = 20400$  cal). In der graph. Darst. dieser Daten sind auch die der festen Lithiumhalogenidammoniakate aufgenommen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 138. 1—16. Jena, Univ.)

JOSEPHY.

**G. Mazzetti**, *Über die thermische Dissoziation einiger Carbonate*. Vf. hat ähnlich wie in der früheren Arbeit (S. 2132) die Zeit-Temp.-Diagramme u. daneben mittels des App. von MONTMARTINI u. LOSANA (Gazz. chim. ital. 53. 89; C. 1923. IV. 378) die Temp.-Gewicht-Diagramme einiger Carbonate aufgestellt. —  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  zeigt die Umwandlung zu  $\text{Ag}_2\text{O}$  u. die von  $\text{Ag}_2\text{O}$  zu Ag im ersten Diagramm bei 218° u. 414° u. im zweiten Diagramm bei 168° u. 389°, während sich aus dem Nernstschen Theorem 275° ergibt. — In  $\text{CdCO}_3$  beginnt die Zers. nach dem ersten Diagramm bei 332°, nach dem zweiten bei 355°, nach NERNST bei 346°. — Für  $\text{PbCO}_3$  zeigt das Zeit-Temp.-Diagramm bei 346°, das Nernstsche Theorem bei 337° die beginnende Zers. — Bas. Carbonate wurden in keinem Falle erhalten. Die Unstimmigkeiten beim  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  sind wahrscheinlich auf die verschiedene Geschwindigkeit des Erhitzens zurückzuführen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. II. 46—50. Rom.)

DEHN.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**Gilbert Greenwood**, *Zirkularpolarisation in zweiachsigen Krystallen*. Vf. untersucht das Triphenylbismutindichlorid, das rhomb. bisphenoid. mit  $a:b:c = 0,774:1:0,409$  krystallisiert. Brechungsexponent für  $\alpha_D = 1,735$ ,  $\beta_D = 1,734$ ,  $\gamma_D = 1,795$ . Für die grüne Hg-Linie ist  $\alpha = 1,7445$ ,  $\beta = 1,745$ ,  $\gamma = 1,803$ , für die violette Hg-Linie  $\alpha = 1,785$ ,  $\beta = 1,7885$ ,  $\gamma = 1,848$ . In der Auslöschungsstellung wird noch monochromat. grünes Licht durchgelassen, woraus auf Zirkularpolarisation geschlossen werden kann. (Ztschr. f. Krystallogr. 60. 311—15. Manchester, Univ.) ENS.

**L. Tokody**, *Mineralien von Rudabánya (Komitat Borsod, Ungarn)*. Vf. beschreibt die in den metasomat. Eisenerzlagerstätten von Rudabánya vorkommenden Mineralien Kupfer, Galenit, Markasit, Calcit, Aragonit, Malachit, Azurit u. Baryt. (Ztschr. f. Krystallogr. 60. 315—22. Budapest, Techn. Hochschule.) ENSZLIN.

**B. Goßner**, *Die chemische Zusammensetzung von Alkali amphibolen*. (Vgl. S. 1678.) Die erste Gruppe der Alkali amphibole hat den Typus 3 Enstatit + 1 Jadeit u. wird durch 2 Glieder, bei denen die früher erwähnten Vertretungen möglich sind, belegt; den *Glaukophan*,  $\text{SiO}_2\text{Mg}[3\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2\text{Na}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3]$  u. den *Riebeckit*,  $3\text{SiO}_3\text{Fe}[3\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2\text{Na}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3]$ . Dazu kommt eine zweite  $\text{SiO}_2$ -ärmere Gruppe bestehend aus 3 Enstatit + 1 Nephelin  $3\text{SiO}_3\text{Mg}[\text{SiO}_2\text{SiO}_2\text{Na}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3]$ . Hierher gehören *Kataphorit*,  $3\text{SiO}_3\text{Fe}[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2\text{Na}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3]$ , *Barkevikit*,  $2\text{SiO}_3\text{Fe} \cdot \text{SiO}_3\text{Ca}[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2\text{Na}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3]$ , *Linosit-Kärsutit*,  $2\text{SiO}_3\text{Mg} \cdot \text{TiO}_3\text{Ca}[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2\text{Ca} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3]$  u. *Cossyrit*,  $3\text{SiO}_3\text{Fe}[\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2\text{Na}_2 \cdot \text{TiO}_3\text{Fe}]$ . (Ztschr. f. Krystallogr. 60. 302—10. Tübingen.) ENSZLIN.

**W. T. Crooke**, *Chemische Bemerkungen über den Davidit*. Der Davidit vom Seltene Hill Code bei Olary hat die Zus.  $\text{TiO}_2$  54,3%,  $\text{FeO}$  16,0%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  13,0%, Seltene Erden 8,3%,  $\text{V}_2\text{O}_5$  +  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  +  $\text{U}_3\text{O}_8$  4,6%,  $\text{MgO}$  0,6%,  $\text{CaO}$  1,5%,  $\text{PbO}$  1,1%, Spur  $\text{CuO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  1,5%. Die seltenen Erden bestehen in der Hauptsache aus Cer. Spektroskop. wurde La, Er, Di, Y u. Sc nachgewiesen. 100 g des Minerals geben etwa 15 cm He ab. (Trans. a. proc. R. Soc. of S. Australia Adelaide 40. 267 [1916]; N. Jahrb. f. Mineral. 1924. II. 36. Ref. KAISER.) ENSZLIN.

**Fritz Sellner**, *Die Pegmatite der Umgebung von Marienbad*. Vf. beschreibt die Mineralien eines tripli führenden Pegmatits u. gibt eine Analyse des *Triplits*. (Ztschr. f. Krystallogr. 60. 275—78. Prag, Techn. Hochsch.) ENSZLIN.

**T. L. Walker**, *Trevorit, eine besondere Mineralart*. Undurchsichtiges, stark magnet., metallglänzendes im reflektierten Licht durchaus homogenes Mineral von der Härte 5, D. 5,165. Dem Magnetit ziemlich ähnlich. Nach der Analyse handelt es sich um ein neues Mineral der Magnetitgruppe. (Contribut. to Canad. Mineral 1923 Univ. of Toronto Stud. Geol. Ser. 16. 53—54. [1923] N. Jahrb. f. Mineral. 1924. II. 25. Ref. EITEL.) ENSZLIN.

**Götting**, *Über die Kupfererzlagerstätten von Savondenj*. Befinden sich bei Laibach an der jetzigen italien. Grenze. Primär Kupferkies aus metasomat. B. in Schiefer, sekundär namentlich Malachit; im Mittel 4,5—5% Cu im erzführenden Gestein, trümmer- u. nesterartig. Bergbau geht auf drei Gruben um, Aussichten für später gut. (Montan. Rundsch. 16. 493—96.) W. A. ROTH.

**P. A. Wagner und T. G. Trevor**, *Platin im Waterberg-Distrikt. Eine Beschreibung der neu entdeckten Lagerstätten Transvaals*. Es wurde in einem mehrmals aufgerissenen Quarzgang gediegenes Pt zum Teil in Verwachsung mit Eisenglanz gefunden. Aus den Schlitzproben ergaben sich Gehalte an Platinmetallen von 9,6—519 g pro Tonne. Ein Konzentrat ergab 372,2 g Pt, 172,2 g Pd, 62,2 g Ir pro Tonne. (South African Journ. of Industries 6. 577—97. [1923]; Ztschr. f. angew. Ch. 37. 831. N. Jahrb. f. Mineral. 1924. II. 47—48.) ENSZLIN.

**Richard W. Smith**, *Geologie und Verwendung der Phosphatgesteine von Tennessee*. Geschichte der Phosphatindustrie von Tennessee, Geologie der Phosphate u. deren Verwendung als Düngemittel, in Metallurgie u. Chemie. (Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg. Eng. 1924. Nr. 1373. 1—20. Mining and Metallurgy 5. 481—84. Nashville [Tenn.]) BEHRLE.

**Giuseppe de Lorenzo**, *Steinkohle im Mesozoicum von Lagonegro in der Basilicata*. Vf. beschreibt Lage u. Umfang eines Kohlenlagers in einer geolog. Schicht, die der oberen Trias oder unteren Jura der Apenninen angehört; es besteht aus einigen Strängen von wenigen cm Dicke u. einer Bank von 15 m Länge u. 30 cm Stärke. — Die von **M. Giordani** ausgeführte Analyse ergab: 82,50% C;

3,09% Feuchtigkeit; 11,26% flüchtige Substanz; 6,16% S; 3,14% Asche. Die Heizkraft betrug 7845 cal. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. II. 21.) DEHN.

**Adolf Hueber**, *Das Zagorjanische Kohlengebiet der Vereinigten Berg- und Hüttenwerk A. G. in Zagreb*. Bei Zlatar breitet sich eine pliozäne Lignitmulde von 20 km Ost-West u. 14 km Nord-Süd aus mit mindestens 3 Flözen von 3—14 m Mächtigkeit, die in zwei Bergbauen abgebaut werden. Es wird ein hochwertiger Urteer durch Schwelen gewonnen, der Lignitkoks hat 7000 cal, daneben werden Briketts hergestellt. Weitere Einrichtungen sind im Bau. Mindestens 500 Millionen t stehen an, vielleicht außerdem Glanzkohle. Brennwert des Rohlignits (lufttrocken) 3598 cal; Zus.: ca. 32% W., 6% Teer, 40% Rohkoks, 22% Verlust u. Gas. Die trockene Kohle enthält 79% C, 2,6% H, 0,93% S, 4,3% Asche. — Östlich davon steht oligomiozäne Glanzkohle an mit 8 bauwürdigen Flözen von ca. 1 m Mächtigkeit. Brennwert 4870—6000 cal. Bisher sind 100 Millionen t sicher nachgewiesen. Die angegebenen analyt. Daten gehen weit auseinander. (Montan. Rundsch. 16. 485—87.)

W. A. ROTH.

**Vincenz Ranzinger**, *Über die Zukunft des Statzendorfer Kohlenwerks in Niederösterreich*. Die Kohle hat 4350—4700 cal., 2,5—4% S, ca. 10% Asche, 10—13% Teer, sie ist langflammig. Die Schwimmsandgefahr scheint überwunden; genügende Aufschlüsse sind vorhanden; 2 Millionen DZ. können jährlich gefördert werden. (Montan. Rundsch. 16. 496—98.)

W. A. ROTH.

**J. R. Cotter**, *Über das Entweichen der Wärme aus der Erdrinde*. Vf. entwickelt eine Theorie für die Wärmeabgabe vonseiten der Erdrinde. Unterhalb des Ozeanbodens besteht diese aus Basalt, in dem die Ggw. radioaktiver Substanzen eine ständige Wärmeerzeugung verursacht. Die zeitlichen Vorgänge in diesen Basaltschichten werden näher diskutiert u. Berechnungen über ihre Wärmeabgabe angestellt. (Philos. Magazine [6] 48. 458—64.)

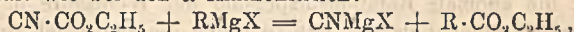
FRANKENBURGER.

## D. Organische Chemie.

**C. Oppenheimer, B. Helferich und K. Freudenberg**, *Bemerkungen zu dem Artikel von Dr. E. Deussen: Glykose oder Glucose, Glykosid oder Glucosid*. Um Verwirrung zu vermeiden, wird gegenüber DEUSSEN (S. 1077) befürwortet, es bei der von E. FISCHER eingeführten Bezeichnung Glucose zu belassen. E. DEUSSEN verteidigt in einer Nachschrift nochmals seinen Standpunkt. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 831—32.)

BEHRLE.

**P. Bruylants**, *Beitrag zum Studium der Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf die Nitrile. Cyanameisensäureäthylester*. (Vgl. S. 336.) Die Hauptrk. verläuft wie bei den  $\alpha$ -Aminonitrilen:



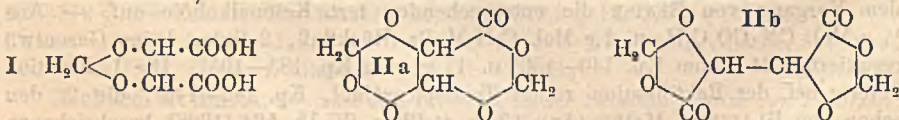
d. h. als Endprodd. werden tert. Alkohole erhalten. Als Nebenprodd. treten nach dem Vorgang von BLAISE die entsprechenden tert. Ketonalkohole auf. — Aus  $\frac{1}{3}$  g-Mol.  $\text{CN}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  u. 1 g-Mol.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  (Rückfluß, 2 Stdn., keine Gasentw.) resultierten 24 g vom Kp. 140—150° u. 17 g vom Kp. 185—195°. Die 1. Fraktion lieferte bei der Rektifikation reines *Triäthylcarbinol*, Kp. 142—143°, die 2. den schon von BLAISE u. MAIRE (Ann. Chim. et Phys. [8] 15. 564 [1908]) beschriebenen Ketonalkohol  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Kp. 189—191°. Letzterer anhydriert sich leicht zum ungesätt. Keton (Semicarbazon, aus A., F. 175—177°). — Man kann also schließen, daß das Radikal CN durch die unmittelbare Nachbarschaft reaktionsfähiger Gruppen ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{R}$ ) eine besondere Beweglichkeit erhält, ähnlich den Halogenen. Bei den  $\alpha$ -Cyanäthern ist ähnliches nicht beobachtet worden, denn sie liefern nach SOMMELET u. GAUTHIER (Ann. Chim. et Phys. [8] 9. 484 [1906]. 16. 289 [1909]) hauptsächlich die entsprechenden Ketone. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 10. 392—95. Löwen, Univ.)

LINDENBAUM.

**P. Karrer und W. Klarer**, *Über die optisch aktive  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionsäure und  $\alpha,\beta$ -Dichlorpropionsäure*. Beide Säuren sind darstellbar durch Einw. der entsprechenden Nitrosylhalogenide auf die Chlor- bzw. Bromhydrate der von KARRER u. SCHLOSSER (Helv. chim. Acta 6. 411; C. 1923. III. 228) dargestellten  $d\text{-}\alpha,\beta$ -Diaminopropionsäure. —  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionsäure,  $C_3H_4O_2Br_2$ , aus dem Bromhydrat (10 g) in 10 g konz.  $H_2SO_4$  + 30 ccm W. + 15 g KBr + 24 g Br durch Einleiten von NO (Kühlung durch Eiswasser); nach 4-std. Einleiten Zugabe von 4 g Br, danach weitere  $1\frac{1}{2}$  Stdn. NO eingeleitet. Entfernung von überschüssigem Br durch Einleiten von  $SO_2$  bis Lsg. farblos geworden; aus Ä. Prismen,  $F. 64-66^\circ$ ,  $Kp., 129^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +7,08^\circ$  ( $l = 1$  dm,  $D. 1,015$ ) in W. —  $\alpha,\beta$ -Dichlorpropionsäure,  $C_3H_4O_2Cl_2$ , aus PAE. durch Kältemischung abgekühlt Nadeln,  $F. 36^\circ$ ,  $Kp., 113^\circ$ , sehr hygroskop.,  $[\alpha]_D^{20} = +18,80^\circ$  in W. — Glycerinsäure, Darst. aus der Dibromsäure nach BECKURTS u. OTTO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 238 [1885]), schwach rechtsdrehend, auf Zusatz von Alkali schlägt die Drehung nach links um; Pb-Salz,  $C_6H_{10}O_8Pb$ , amorph. (Helv. chim. Acta 7. 929-31. Zürich, Univ.) HAB.

**Frank Robert Goss, Christopher Kelk Ingold und Jocelyn Field Thorpe**, *Die Chemie der Glutaconsäuren*. Teil XVI. *Dreikohlenstofftautomerie in der Cyclopropanreihe*. Teil III. *Refraktometrische Beweismittel*. (XV. u. II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 3342; C. 1924. I. 645.) Vff. heben hervor, daß es nicht zugänglich ist, wie v. AUWERS u. OTTENS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 437; C. 1924. I. 2350) es für substituierte Glutaconsäureester getan haben, nur auf Grund spektrochem. Daten bei Verbb. dieser Art den Isomeren cis- oder trans-Struktur zu erteilen, ohne daß chem. Eigenschaften berücksichtigt werden. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1927-30. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.) HABERLAND.

**Percy Corlett Austin und Victor Alexander Carpenter**, *Die Rotationsdispersion von Weinsäurederivaten*. Teil I. *Methylen derivative*. Vff. haben den *Methylenäther* (I) u. den *Methylenätherester* (IIa bzw. b) der Weinsäure dargestellt. Beide Verbb. zeigen einfache Rotationsdispersion. Gegenüber der freien Säure u. ihren Estern zeigen I u. II ein ganz anderes opt. Verh., das Vff. darauf zurückführen, daß bei I u. II H der OH-Gruppen verschwunden ist. Ein Wechsel des Lösungsm. oder Veränderung der Konz., auf die BIOT die Anomalien der Weinsäure zurückführte, bewirkt bei diesen Verbb. keine Veränderung der Rotation: I zeigt sowohl in 6-, als auch in 32%ig. wss. Lsg. dieselben  $[\alpha]$ -Werte, II hat sowohl in  $CH_3CO_2C_2H_5$ , als auch in Aceton prakt. die gleichen  $[\alpha]$ -Werte. Die Konstanz der Rotation besteht durch das ganze Spektrum. — Die Veränderlichkeit der Rotation u. die anomale Rotationsdispersion der Weinsäure u. ihrer gewöhnlichen Ester beruht vielleicht darauf, daß in ihnen die Säure sich in einem „plast.“ Zustande befindet, während in I u. II eine bestimmte Struktur fixiert ist.



Versuche. *Ba-Salz der Methylenweinsäure*,  $C_6H_8O_6Ba$ , Darst.: 100 g Weinsäure + 2 ccm W. werden auf  $165^\circ$  erhitzt u. allmählich mit 30 g Paraformaldehyd versetzt. Nach Abkühlen auf  $60^\circ$  werden 70 g  $H_2SO_4$  zugegeben (Temp. nicht über  $70^\circ$  steigen lassen). Nach Zugabe von 200 ccm W. wird die Mischung gekocht u. die sd. Lsg. mit 136 g  $BaCO_3$  versetzt; nach Entfernung von  $BaSO_4$  wird das sd. Filtrat mit 135 g  $BaCO_3$  neutralisiert, Ba-Tartrat abfiltriert u. das Filtrat, das durch Zugabe von  $BaCO_3$  ständig neutral gehalten werden muß, eingedampft; das Ba-Salz von I bildet aus h. W. lange Nadeln, sehr hygroskop. — *Methylenweinsäure*,

$C_6H_8O_6$  (I), aus W. F. 140,5°, nach Trocknen bei 100° F. 162°, nach langem Stehen im Exsikkator F. 165°, sehr hygroskop., wss. Lsgg. werden beim Kp. nicht verändert.  $[\alpha]_D^{20} = -81.80$  ( $l = 4$  dm, 6,288 g I in 100 ccm W.), (weitere  $[\alpha]$ -Werte für andere Wellenlängen vgl. Original). — *Dimethylentartarat*,  $C_6H_8O_6$  (IIa bzw. b), Darst. nach D. R. P. 130346 [1901] aus 70 g Weinsäure + 2 ccm W. bei 150° mit 30 g Paraformaldehyd versetzt, nach Abkühlen 150 ccm konz.  $H_2SO_4$  zufügen u. in 300 ccm Eiswasser gießen; aus Bzl. F. 119°, l. in k. Aceton, Essigester,  $HCONH_2$ , in der Wärme in: A., Bzl., Chlf.,  $C_2H_4Br_2$ ,  $C_2H_2Cl_4$ ; l. auch in h. W. hierbei jedoch teilweise Hydrolyse,  $[\alpha]_D = +107,9^\circ$  in Essigester ( $l = 2$  dm, 9,80 g II in 100 ccm); in Aceton (5,10 g in 100 ccm,  $l = 4$  dm)  $[\alpha]_D^{20} = +108,8^\circ$ ; weitere Werte im Original. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1939—46. Westminster Training Coll.)

HABERLAND.

**Emil Aberhalden und Ernst Schwab**, *Der Einfluß von Säuren und Alkalien auf Aminosäuren*. Entgegen den Angaben von ZELINSKI u. SSADIKOW (Biochem. Ztschr. 141. 97; C. 1924. I. 164) konnte bei Einw. von k. verd. NaOH oder  $H_2SO_4$  auf *Glycin*, *Alanin*, *Leucin* u. *Glutaminsäure* keine merkliche Abnahme des formoltitrierbaren N festgestellt werden, erst bei Kochen mit n.  $H_2SO_4$  trat bei Glutaminsäure eine solche in geringem Umfange ein, wodurch ein Befund SKOLAS über Übergang dieser Säure in Glutaminsäure bestätigt wird. Die Angabe desselben, daß sich nicht der gesamte N der Glutaminsäure durch Formoltitration feststellen lasse, trifft hingegen nicht zu. (Ztschr. f. physiol. Ch. 136. 219—23. Halle a. S., Univ.)

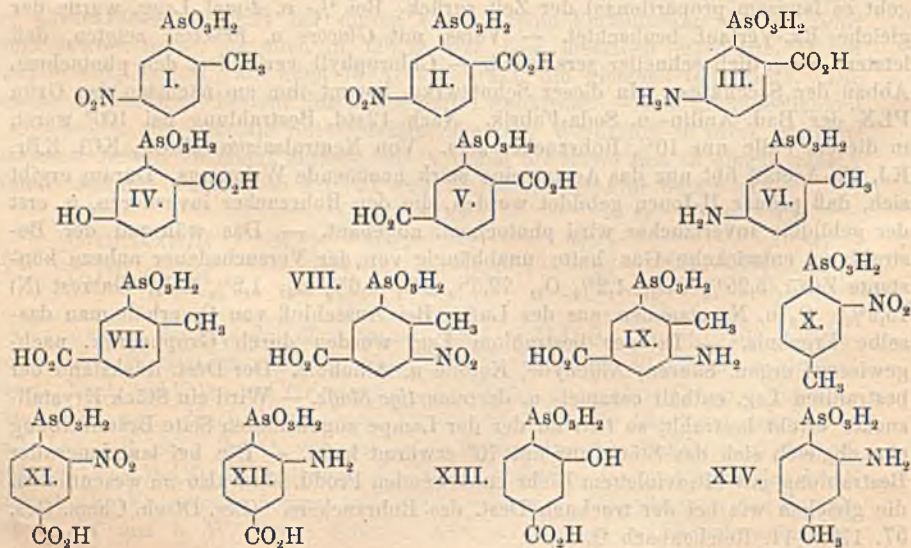
SPIEGEL.

**P. Beyersdorfer und W. Heß**, *Über die Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Saccharoselösungen*. Es wurde mit Heraeuslampe, invertzuckerfreiem Rohrzucker u. Leitfähigkeitswasser gearbeitet. In  $\frac{1}{8}$ -mol. Lsg. bei 15—20° ist die Bestrahlung ohne Einw. Mit steigender Temp. nimmt die Zers. erst langsam, dann rasch zu. Bei 70° geht die Rechtsdrehung im Laufe von 32 Stdn. proportional der Bestrahlungszeit zurück. Reduktionsvermögen u. Acidität nehmen annähernd proportional der Zeit zu. Bei 100° gilt für die Acidität das gleiche, die Drehung schlägt nach ca. 4 Stdn. nach links um u. ist nach ca. 24 Stdn. auf 0 zurückgegangen. Das Reduktionsvermögen erreicht nach 4 Stdn. sein Maximum, dann geht es langsam proportional der Zeit zurück. Bei  $\frac{1}{2}$ - u. 2-mol. Lsgg. wurde der gleiche Rk.-Verlauf beobachtet. — Verss. mit *Glucose* u. *Fructose* zeigten, daß letztere wesentlich schneller zers. wird. — Chlorophyll verhindert den photochem. Abbau der Saccharose. In dieser Schutzwirkg. kommt ihm am nächsten das Grün PLX der Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik. Nach 12std. Bestrahlung bei 100° waren in diesem Falle nur 10% Rohrzucker zers. Von Neutralsalzen ( $MnCl_2$ , KCl, KBr, KJ, Na-Acetat) übt nur das Acetat eine stark hemmende Wirkg. aus. Daraus ergibt sich, daß primär H-Ionen gebildet werden, die den Rohrzucker invertieren, u. erst der gebildete Invertzucker wird photochem. abgebaut. — Das während der Bestrahlung entwickelte Gas hatte unabhängig von der Versuchsdauer nahezu konstante Zus.: 5,25%  $CO_2$ , 1,2%  $O_2$ , 72,5%  $CO$ , 3,6%  $H_2$ , 1,2%  $CH_4$ , Gasrest (N) 15,9%.  $O_2$  u.  $N_2$  stammen aus der Luft. Bei Ausschluß von  $O_2$  erhält man dasselbe Ergebnis. — In der bestrahlten Lsg. wurden durch Gruppenrkk. nachgewiesen: organ. Säuren, Aldehyde, Ketone u. Alkohole. Der Dest.-Rückstand der bestrahlten Lsg. enthält caramel- u. *dextrinartige Stoffe*. — Wird ein Stück Krystallzucker direkt bestrahlt, so tritt an der der Lampe zugewandten Seite Braunfärbung ein, obgleich sich das Stück nur auf 70° erwärmt hatte. — Die bei langdauernder Bestrahlung mit ultraviolettem Licht entstehenden Prodd. sind also im wesentlichen die gleichen wie bei der trocknen Dest. des Rohrzuckers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1708—11. Reichenbach O.-L.)

OHLE.

P. Karrer und M. Staub, *Polysaccharide*. XXVIII. Zur Kenntnis der Reservecellulose (Lichenin). (XXVII. vgl. S. 2487.) Die analyt. Unters. von Lichenin ergab, daß das Prod. 0,0055% P enthält; der Gehalt hieran ist eventuell größer, da bei der Darst. des Lichenins ein Teil der P-Verb. verloren gehen kann. Der Aschegehalt von Lichenin ist 0,9—1%, die Asche enthält viel Ca, wenig Mg u. Fe; SiO<sub>2</sub> nur in Spuren. Bei rascher Dest. im Vakuum (12 mm) wird aus Lichenin *Lävoglucosan* erhalten. (Helv. chim. Acta 7. 928—29. Zürich, Univ.) HABERLAND.

Ernst Maschmann, *Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen*. I. Über carboxylierte aromatische Arsensäuren und Arsenverbindungen. *o*-Methylphenylarsinsäure, nach BART (LIEBIGS Ann. 429. 55; C. 1923. I. 237) hergestellt, wurde nach Angabe von KARRER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1058; C. 1915. II. 328) in *2*-Methyl-5-nitrophenylarsinsäure (I.) verwandelt, diese durch Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in neutraler Lsg. in *2*-Carboxy-5-nitrophenylarsinsäure (II.). I. u. II. lassen sich sowohl durch Na-Amalgam in CH<sub>3</sub>O-Lsg., als auch mit FeSO<sub>4</sub> in wss.-alkal. Lsg. mit allerdings geringer Ausbeute zu den entsprechenden Aminoverbb. (VI. u. III.) reduzieren. Die schwefelsaure Diazolsg. von III. gibt durch Verkochen *2*-Carboxy-5-oxyphenylarsinsäure (IV.), durch Einw. von Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> u. Verseifen des entstandenen Nitrils mit KOH *2,5*-Dicarboxyphenylarsinsäure (V.). Entsprechend liefert die Säure VI. *2*-Methyl-5-carboxyphenylarsinsäure (VII.), die durch KMnO<sub>4</sub> in V. übergeführt werden kann, mit 1 Mol. HNO<sub>3</sub> (D. 1,42) bei 0° *2*-Methyl-3-nitro-5-carboxyphenylarsinsäure (VIII.) liefert, die besser mit FeSO<sub>4</sub> als mit Na-Amalgam zur Aminosäure (IX.) reduziert wird. — Die Bartsche Rk. führt von *1*-Amino-2-nitro-4-methylbenzol glatt zu *2*-Nitro-4-methylphenylarsinsäure (X.), deren Red. zur Aminosäure (XIV.) durch Fe<sup>II</sup>-Salze oder Hydrosulfit nur mit mäßiger Ausbeute, durch Na-Amalgam glatt gelingt, während die aus X. mit KMnO<sub>4</sub> erhaltene *2*-Nitro-4-carboxyphenylarsinsäure (XI.) hierbei den Arsenrest abspaltet u. nur durch Fe<sup>II</sup>-Salze mit mäßiger Ausbeute zur Aminosäure (XII.) reduziert werden kann. *2*-Oxy-4-carboxyphenylarsinsäure (XIII.) kann aus der Diazolsg. nur mit großen Verlusten isoliert werden, wurde deshalb zunächst mittels H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> zur Arsenoverb. reduziert u. aus dieser durch Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> regeneriert. — Arsenverbindungen wurden von II., IV., VIII. u. XI. dargestellt. Mit Hydrosulfit entstanden in W. l. Verb., wahrscheinlich mit SO<sub>3</sub>H-Gruppen. Bei XI. gelingt die Red. auch nicht mittels H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>, sondern nur durch



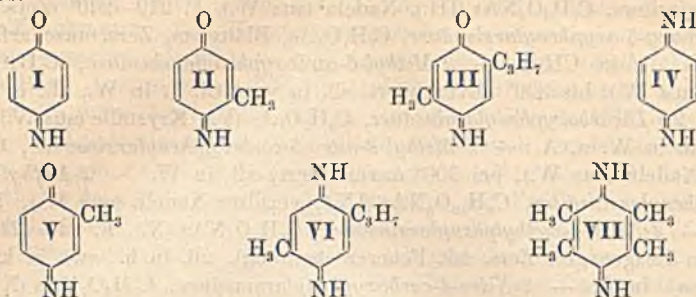


$\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$  in Ggw. von  $\text{HJ}$  bei Zimmertemp. Die erhaltenen Arsenoverbb. sind hell- bis dunkelgelb, amorph, l. in kaust. u. kohlensauen Alkalien.

Versuche. *2-Methyl-5-aminophenylarsinsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NAs}$  (VI.), Nadelbüschel (aus W.), Verfärbung von  $200^\circ$  an, F.  $235\text{--}236^\circ$  (Zers.), zll. in h., swl. in k. W. — *2-Carboxy-5-nitrophenylarsinsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_7\text{NAs}$  (II.), Nadeln (aus W.), Verfärbung von  $210^\circ$  an, F.  $264\text{--}265^\circ$  (Zers.), zll. in W., ll. in  $\text{CH}_4\text{O}$ , l. in A. — *2-Carboxy-5-aminophenylarsinsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6\text{NAs}$  (III.), Nadeln (aus W.), F.  $219\text{--}220^\circ$  (Zers.), ll. in W. — *2-Carboxy-5-oxyphenylarsinsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_6\text{As}$ , Blättchen, Zers. unscharf, ll. in W., zll. in A., l. in  $\text{CH}_4\text{O}$ . — *2-Methyl-5-carboxyphenylarsinsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_6$  (VII.), Nadeln (aus W.), bis  $300^\circ$  unverändert, sl. in w. HCl, ll. in W., zll. in  $\text{CH}_4\text{O}$ , wl. in A. — *2,5-Dicarboxyphenylarsinsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_7\text{As}$  (V.), Krystalle (aus W.), Zers. unscharf, ll. in W. u. A. — *2-Methyl-3-nitro-5-carboxyphenylarsinsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_7\text{NAs}$  (VIII.), Nadeln (aus W.), bei  $300^\circ$  unverändert, zll. in W. — *2-Methyl-3-amino-5-carboxyphenylarsinsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6\text{NAs}$  (IX.), verfilzte Nadeln (aus W.), l. in W. u.  $\text{CH}_4\text{O}$ . — *2-Nitro-4-methylphenylarsinsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{NAs}$  (X.), F.  $241\text{--}242^\circ$  (bei Erhitzen im Reagensglas Zers. mit Feuererscheinung), zll. in h., swl. in k. W., l. in  $\text{CH}_4\text{O}$ , swl. in A. — *2-Nitro-4-carboxyphenylarsinsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_7\text{NAs}$  (XI.), Nadelbüschel (aus W.), F.  $226\text{--}227^\circ$  (Zers.), Löslichkeit ungefähr wie bei der vorigen. — *2-Amino-4-carboxyphenylarsinsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6\text{NAs}$  (XII.), Nadeln (aus wss. Lsg. im Exsiccator), Zers.  $225\text{--}226^\circ$ , ll. in W., l. in  $\text{CH}_4\text{O}$  u. A.; die Diazolsg. gibt mit R-Salz blaurote Färbung. *Acetylderiv.*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6\text{NAs}$ . — *2-Oxy-4-carboxyphenylarsinsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_6\text{As}$  (XIII.), Nadeln (aus W.), Zers. unscharf, ll. in W. — *2-Amino-4-methylphenylarsinsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5\text{NAs}$  (XIV.); Nadeln (aus W.), Zers.  $185^\circ$ , ll. in W., zll. in  $\text{CH}_4\text{O}$ , wl. in A.; Diazolsg. (hellgelb) kuppelt mit Resorcin blaurot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1759—66. Frankfurt a. M., GEORG SPEYER-Haus.) SPIEGEL.

**Benjamin Cordone**, *Über die Farbe der einfachen Chinonimine und ihrer Salze*. (2. Mitteilung.) *Einige neue Chinonimine und Bemerkungen über ihre Beständigkeit*. (1. vgl. KEHRMANN u. CORDONE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2398; C. 1924. I. 341.) *Chinonimine* erleiden zwei hauptsächliche Veränderungen; a) spontane Polymerisation u. b) Zers. zu Chinonen. Um den Einfluß von Substituenten auf diese Rkk. festzustellen, wurden die zum Teil neu dargestellten Chinonimine I—VII verglichen, wobei sich folgendes ergab: als Hauptfaktor des Verlaufs der Zers. nach a) oder b) ist W. anzusehen. Rk. b) findet nur in Ggw. von W. statt; die Geschwindigkeit dieser Rk. hängt von der Temp. der Lsg. ab; bei gewöhnlicher Temp. ist die Geschwindigkeit sehr gering; sie wird um so größer, je mehr das Mol. mit Radikalen beladen ist; beim Kp. findet die Rk. b) augenblicklich statt. In Abwesenheit von W. tritt Rk. a) deutlich hervor; die Schnelligkeit der Umwandlung hängt ab von Licht, Temp., Säuren u. Größe des Mol.; der letztgenannte Faktor ist am wichtigsten. Der Einfluß von Licht u. Säuredämpfen kann ausgeschaltet werden, wenn die Verb. im Vakuum u. im Dunkeln aufbewahrt werden. Schon geringe Erhöhung der Temp. kann Polymerisation hervorrufen. Die Tendenz zur Polymerisation ist um so geringer, je mehr Substituenten im Kerne sitzen; ein einziges Radikal kann die Polymerisation schon stark hindern; es ist infolgedessen anzunehmen, daß es nicht nur auf C wirkt, an dem es sitzt, sondern daß es auch die noch freien 3 C-Atome beeinflußt. Zur NH-Gruppe o-ständiges  $\text{CH}_3$  scheint für die Stabilität des Imins sehr günstig zu sein. Säuredämpfe sowie trockne äth. Lsg. bewirken keine Chinonspaltung, hier tritt Rk. a) leichter ein; diese findet auch (neben Salz.) statt, wenn trockne äth. Iminlsgg. mit Säuren versetzt werden. Durch Zugabe von Säuren zu wss. Lsgg. der Chinonimide kann, obwohl sonst Rk. b) eintritt, auch Rk. a) stattfinden. Zwei Substituenten im Benzolkern können die Polymerisation der betreffenden Chinonimine noch nicht vollständig verhindern; in wss. Lsg. findet durch Zugabe von Säuren Rk. b) statt; Chlorhydrate u. Sulfate erleiden ebenfalls Hydro-

lyse; Pikrinsäure dagegen hat keinen hydrolysierenden Einfluß, die Pikrate neigen zur B. von Polymerisationsprodd. Auch hier macht sich der Einfluß der substituierten H-Atome bemerkbar: die Pikrate von VII halten sich in zugeschmolzenen Gefäßen im Dunkeln ohne Veränderung länger als ein Jahr, die von II u. V sowie III u. VI einige Wochen bezw. Monate, die von I u. IV polymerisieren sich sehr rasch.



Versuche. *Thymochinondäimin* (VI). Darst.: 21,6 g des durch Nitrosieren von Thymol erhaltenen Monoxims gel. in 100 ccm sd. A. (über CaO dest.) gibt man zu 16,6 g  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  in 100 ccm W. Nach 4stdg. Erhitzen der Lsg. wird das ausgeschiedene Dioxim heiß filtriert u. mit 50%ig. w. A. gewaschen. Das Filtrat wird unter zeitweiliger Zugabe von 50%ig.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. (50%ig.) erhitzt, wodurch weiteres Dioxim (eventuell durch Zugabe von W.) erhalten wird. Im ganzen wird 12 bis 20 Stdn. erhitzt. Zur Kontrolle der Reinheit der verschiedenen so erhaltenen Dioximfraktionen ist folgendes Verf. zu empfehlen: das Prod. wird gel. in 2%ig. NaOH, das Dinitrosocymol mit überschüssiger verd.  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. gefällt. Nach Filtrieren wird mit Eg. angesäuert. Ein gutes Dioxim gibt eine gelbe alkal. Lsg., einen reichlichen Nd. von Dinitrosocymol u. beim Ansäuern keinen Nd. Das so erhaltene Dioxim wird zum Diamin red., dieses als Chlorhydrat isoliert. 0,5 g des Chlorhydrats in wenig W. werden mit überschüssiger NaOH versetzt, die Base mit vollkommen neutralem trockenem Ä. extrahiert u. die äth. Lsg. mit 1 g  $\text{Ag}_2\text{O}$  in Ggw. von 10 g wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  2 Stdn. geschüttelt. Das freie Diimin VI läßt sich nur schwer u. in geringer Menge krystallisiert erhalten, es wird daher durch Zugabe von geringem Überschuß an Pikrinsäure in das *Monopikrat*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_6$ , übergeführt; dieses existiert in 2 Formen gelb u. rot, die sich je nach den Versuchsbedingungen abscheiden; der im Anfange meistens entstehende gelbe flockige Nd. verwandelt sich rasch in die rote krystallin. Form; Sulfat von VI, schwach hellgelb, fast weiß gefärbt; fügt man zu einer Lsg. von KJ, die mit Stärke versetzt wurde, das Sulfat, so zeigt sich Jodabscheidung. — *Toluchinonmonoimin*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{ON}$  II, Darst. aus p-Amino-m-kresol, lange haltbar im Vakuumexsiccator u. im Dunkeln; wss. Lsg. ziemlich beständig; alkal. Lsgg. u. Säuren bewirken sofortige B. violetter Kondensationsprodd.; Monosalze lassen sich (mit Ausnahme des Pikrats) nicht isolieren; das Pikrat ist im allgemeinen gelb, es existiert auch in 2 Formen, beständiger als die Base. — *Toluchinonmonoimin* (V) aus p-Amino-o-kresol in Ä. +  $\text{Ag}_2\text{O}$ ; isoliert als *Pikrat*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{ON} + \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ , gelbes, amorphes Pulver, das zuweilen auch in der roten krystallin. Modifikation erhalten wird; andere Salze konnten wegen zu großer Unbeständigkeit nicht erhalten werden. (Helv. chim. Acta 7. 956–64. Lausanne, Univ.)

HABERLAND.

F. Kehrman, *Farbe und Konstitution*. IX. *Einige historische Bemerkungen über die Entdeckung der Färbungen, die Chinoniminfarbstoffe bei der Salzbildung ihrer Chromophoren geben. Antwort an Herrn Jean Piccard.* (VIII. vgl. Helv. chim. Acta 5. 158; C. 1922. I. 1102.) Mit Bezug auf die Prioritätsansprüche, die PICCARD

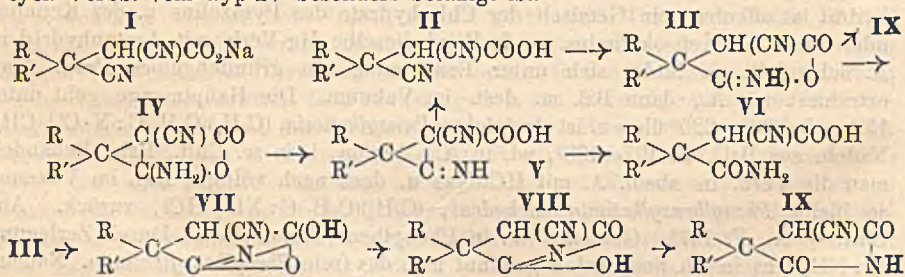
(S. 949) bzgl. der Farbänderung von Chinoniminen bei der Salzbildung gegenüber Vf. erhoben hat, wird bemerkt, daß die in der VIII. Mitteilung aufgestellte Regel in Unkenntnis einer von PICCARD (Ber. Dtsch. Chem. Ch. 46. 1843; C. 1913. II. 358) veröffentlichten Arbeit zusammengefaßt worden ist. Die in der VIII. Mitteilung gegebene 2. Regel muß, auch auf Grund der kürzlich veröffentlichten Arbeit von KEHRMANN u. CORDONE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2398; C. 1924. I. 341), die eine Bestätigung der Piccardschen Unterss. brachte, wie folgt lauten: Addition von Säuren an ungesätt. Gruppen hat sehr oft eine Vertiefung der Farbe zur Folge, wenn der ungesätt. Zustand nach der Salzbildung bestehen bleibt, auch selbst dann, wenn  $N^{III}$  in  $N^V$  übergeht. Diese Vertiefung erscheint regelmäßig, wenn der Chromophor nur eine Angriffsstelle für die Säure enthält, z. B. eine  $-NH$ -Gruppe wie in den Ketoniminen. Bei Ggw. zweier bas. Gruppen (Chinone u. Chinonimine) bewirkt die Neutralisation einer Gruppe regelmäßig eine Vertiefung; die Neutralisation auch der zweiten Gruppen hat im allgemeinen denselben Erfolg, kann ausnahmsweise aber auch Farberhöhung hervorrufen. — Bezgl. der Widerlegung der übrigen Piccardschen Einwendungen muß auf die Ausführungen des Originals verwiesen werden. (Helv. chim. Acta 7. 964—68. Lausanne, Univ.) HABERLAND.

**E. Ectors**, *Beitrag zum Studium der Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf die Nitrile*. Im Anschluß an seine früheren Unterss. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 9. 505; C. 1924. I. 913) ist es Vf. gelungen, das *Phenylbenzylketimin* zu isolieren. MOUREU u. MIGNONAC (Ann. de Chimie [9] 14. 322; C. 1921. I. 497) können die Verb. nur in sehr unreiner Form in Händen gehabt haben. — 1. Zers. man das Prod. aus  $C_6H_5CN$  u.  $C_6H_5CH_2MgCl$  mit Eis u.  $NH_4Cl$ , äthert aus u. sätt. die äth. Lsg. mit  $HCl$ -Gas, so erhält man ein Chlorhydrat, F. unscharf gegen  $213^\circ$ . Zerlegt man dieses in äth. Suspension mit  $NH_3$ -Gas, so hinterläßt das Filtrat eine gelbliche krystallin. M., die bei der Dest. unter ca. 2 mm die beiden Fraktionen  $130-140^\circ$  u.  $240-250^\circ$  liefert. Erstere ist *Phenylbenzylketon*, F.  $60^\circ$ , aus dem Ketimin durch Feuchtigkeit entstanden. Letztere, eine viscosa Fl., könnte das von MOUREU u. MIGNONAC angegebene Diphenylbenzylbenzylidenketisoketimin sein. Erwärmt man sie aber mit Bzl., so krystallisieren beim Erkalten Nadeln, F.  $152^\circ$ , ident. mit *Triphenylpyrazolin* (l. c.). Obiges Chlorhydrat ist offenbar ein Gemisch der Chlorhydrate des Pyrazolins u. des Ketimins oder auch des Ketisoketimins. — 2. Wird dieselbe Mg-Verb. mit Acetanhydrid in Ä. behandelt, so bildet sich unter Erwärmung ein grünlichgelbes Prod. Man extrahiert mit Ä., dann Bzl. u. dest. im Vakuum. Die Hauptmenge geht unter 15 mm bei  $200-220^\circ$  über u. ist *Acetylphenylbenzylketimin*,  $(C_6H_5)(C_7H_7)C:N \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln aus Bzl., F.  $197-198^\circ$ , wl. in Ä., Aceton, l. in w. Chlf., Bzl. Behandelt man die Verb. in absol. A. mit  $HCl$ -Gas u. dest. nach völliger Lsg. im Vakuum, so bleibt *Phenylbenzylketiminchlorhydrat*,  $(C_6H_5)(C_7H_7)C:NH$ ,  $HCl$ , zurück. Aus Chlf. + Ä., F.  $137^\circ$ . Geht mit W. in Phenylbenzylketon über. Durch Zerlegung mit  $NH_3$ -Gas in äth. Suspension gewinnt man das freie *Phenylbenzylketimin*. Nadeln, F.  $92-93^\circ$ . — Verss., das Ketimin für sich oder mit  $C_6H_5CN$  mittels  $Na_2CO_3$  oder  $ZnCl_2$  zu kondensieren, hatten bisher keinen Erfolg. Es konnte aber bewiesen werden, daß die früher (l. c.) beschriebenen Kondensationsprodd. sich nicht aus obiger Mg-Verb., sondern erst bei deren Zers. mit W. bilden. Zers. man nämlich die Mg-Verb. vorsichtig mit W., so bilden sich ca. 50% Keton, 15% dimeres Ketimin u. 5% Pyrazolin; trägt man sie jedoch in viel W. ein, so resultieren 85% Keton u. nur Spuren Kondensationsprodd. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 10. 347—52. Löwen, Univ.) LINDENBAUM.

**B. F. Hunter**, *Die Chemie polycyclischer Verbindungen in Beziehung zu ihren homocyclischen ungesättigten Isomeren*. I. *Derivate des Cyclopentens und Dicyclopentans*. Es werden die Rkk. besprochen, die PERKIN u. THOPE (Journ. Chem.

Soc. London 1901) veranlaßt haben, dem Kondensationsprod. aus  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom- $\beta, \beta'$ -dimethylglutarsäureester + Malonester eine Brückenstruktur zu geben, im Gegensatz zu den Darlegungen von TOIVONEN (LIEBIGS ANN. 419. 176; C. 1920. I. 163). (Chem. News 128. 209—11.) HABERLAND.

Frank Dickens, Laurence Horton und Jocelyn Field Thorpe, *Ringkettentautomerie. X. Verhinderte Tautomerie.* (IX. vgl. BAKER, INGOLD u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 125. 268; C. 1924. I. 2242.) Die nach THORPE (Journ. Chem. Soc. London 77. 923 [1900]) aus den Na-Verbb. der Dicyanester darstellbaren Verbb. vom Typus I, worin RR' Dimethyl, Cyclohexan- oder Cycloheptanrest ( $C_5H_{10}$  < bzw.  $C_6H_{12}$  <) bedeutet, bilden unter dem Einfluß von Säuren als einzige Prodd. *Säureamide* (VI) u. die *Imide* vom Typ (IX). Säuren oder Oximinoderivv. (II) bzw. (III) entstehen nicht als isolierbare Verbb. Die Ausbeuten an (VI) u. (IX) wechseln je nach der Natur von RR'; es wurden erhalten, wenn  $RR' = C_5H_{10}$ , Dimethyl u.  $C_6H_{12}$  ist: 100%, 70% u. 0% (VI) bzw. 0%, 30% u. 100% (IX). Die Abwesenheit der Säuren (II) im Reaktionsprod. deutet darauf hin, daß sie, falls sie gebildet werden, sich sofort in die ebenfalls unbeständigen Oximinoderivv. (III) umlagern; diese letzteren gehen über VII bzw. VIII in (IX) über (bewegliche H-Atome fettgedruckt). Die B. von VI für  $RR' =$  Dimethyl bzw.  $C_5H_{10}$  erklären Vff. folgendermaßen: das Oximinoderiv. (III) geht in die Aminoverb. (IV), diese in die unbeständige Iminosäure (V) über. Bei Abwesenheit hydrolysierender Mittel lagert sich diese in die Cyansäure (II) um; durch Hydrolyse dagegen entsteht (VI). Unter geeigneten Bedingungen (kein Übergang von (III) in (IX) u. Abwesenheit hydrolysierender Mittel) müßte daher das Reaktionsprod. eine Gleichgewichtsmischung der Verbb. II—V sein; solche Möglichkeit ist bisher jedoch noch nicht gefunden worden. Der Umstand, daß die prozentuale Zus. des Reaktionsprod. bei Cyclohexan- u. Cycloheptanderivv. so voneinander abweicht, deutet darauf hin, daß der Cycloheptanring nicht in einer Ebene liegt. Die größere Ausbeute an Amidsäure (VI) im Falle  $RR' = C_5H_{10}$  gegenüber  $RR' =$  Dimethyl bestätigt frühere Unters. (vgl. LANFEAR u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 123. 2865; C. 1924. I. 555), wonach der Cyclohexanring infolge Änderung der Tetraederwinkel zur B. cycl. Verbb. vom Typ IV besonders befähigt ist.



Versuche. 1-Cyancyclohexan-1-cyanessigsäureäthylester,  $C_{12}H_{18}O_2N_2 = C_6H_{10} > C(\text{CN})\text{CH}(\text{CN})\text{CO}_2C_2H_5$ , aus Na-Cyanessigester + Cyclohexanocyanhydrin in A. (24-std. Stehen bei Zimmertemp.); aus Bzl. + PAe. Prismen, F. 54°, Kp.<sub>22</sub> 210 bis 212°. — 1-Carboxycyclohexan-1-essigsäure, aus W. F. 132°. — 1-Cyancyclohexan-1-acetonitril,  $C_9H_{12}N_2$ , entsteht neben I u.  $\text{NaHCO}_3$ , wenn der erstgenannte Äthylester in absol. A. mit Na behandelt u. die mit W. verd. Lsg. eingedampft wird; Extraktion des Dinitrils durch Ä.; aus A. Tafeln, F. 84.5°. — Na-Salz der 1-Cyancyclohexan-1-cyanessigsäure,  $C_{10}H_{11}O_2N_2\text{Na}$  (I,  $RR' = C_5H_{10}$ ), aus Rückstand des vorigen durch Extraktion mit h. A., hieraus Blättchen, F. 149°, bei 145° erweichend; wl. in A. u. W.; Ag-Salz der Säure,  $C_{10}H_{11}O_2N_2\text{Ag}$ , weiß. — 1-Carbamylcyclohexan-1-cyanessigsäure,  $C_{10}H_{14}O_3N_2$  (VI,  $RR' = C_5H_{10}$ ), aus I in W. durch vorsichtiges

Ansäuern mit verd. HCl; aus W. Prismen, F. 90°, Zers. bei 100°; Na-Salz aus A. F. 105—108°. — *Anilinsalz der 1-Cyancyclohexan-1-cyanessigsäure*,  $C_{10}H_{19}O_2N_3$ , entsteht bei Darst. des eben genannten Na-Salzes aus VI + 5-n. HCl, Extrahieren mit Ä. u. Zugabe von  $C_6H_5NH_2$ ; wird die äth. Lsg. vor Zugabe des Anilins verdampft, so entsteht eine gummiartige M., die roh analysiert die annähernde Zus. der folgenden Verb. hatte. — *Imid der 1-Carboxycyclohexan-1-cyanessigsäure*,  $C_{10}H_{19}O_2N_2$  (IX, RR' =  $C_5H_{10}$ ), aus VI durch  $\frac{1}{2}$ -std. Digerieren mit Eg. oder aus dem Na-Salz von VI +  $CH_3COCl$ ; aus Bzl. + PAe. Prismen, F. 123—124°, l. in  $Na_2CO_3$ , durch sd. W. nicht verändert. —  $\alpha$ -*Carbamyl-1-carboxycyclohexan-1-essigsäure*,  $C_{10}H_{15}O_5N$  =  $C_5H_{10} > C(COOH) \cdot CH(CONH_2) \cdot COOH$ , aus voriger + sd. KOH; aus W. weiße Krystalle, F. 126° (Zers.). — *Imid der 1-Carboxycyclohexan-1-essigsäure*,  $C_9H_{13}O_2N$ , aus voriger durch Erhitzen über F.; aus A. Nadeln, F. 145°; wird durch sd. W. nicht verändert. — *1-Carbamylcyclohexan-1-acetamid*,  $C_9H_{16}O_2N_2$  =  $C_5H_{10} > C(CONH_2) \cdot CH_2 \cdot CONH_2$ , aus 1-Cyancyclohexan-1-acetonitril + konz.  $H_2SO_4$  (12-std. Stehen); aus A. Blättchen, F. 201°; gibt mit  $HNO_2$  1-Carboxycyclohexan-1-essigsäure. —  $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen von VI auf 72—74° gibt 1-Carboxycyclohexan-1-essigsäure u. das *Imid der  $\alpha$ -Carbamyl-1-carboxycyclohexan-1-essigsäure*,  $C_{10}H_{14}O_3N_2$ , aus W. Prismen, F. 152° (Zers.). Wird VI 4 Std. auf 80—84° erhitzt, so entsteht neben dem Dinitril (F. 84,5°), IX u. 1-Carboxycyclohexan-1-essigsäure *Verb.*  $C_9H_{15}O_4N$  =  $C_5H_{10} > C(COOH)CH_2 \cdot CONH_2$  (?), aus A. + Bzl. Blättchen, F. 175°. — Wird das Na-Salz der  $\alpha, \beta$ -Dicyan- $\beta, \beta$ -dimethylpropionsäure (I, R = R' =  $CH_3$ ) mit Ä. gemischt u. unter Schütteln mit 5-n. HCl vorsichtig angesäuert, die äth. Lsg. danach mit  $NaHCO_3$ -Lsg. behandelt, so erhält man aus der alkal. Lsg. nach Ansäuern u. Extrahieren mit Ä. das *Imid der  $\alpha$ -Cyan- $\beta, \beta$ -dimethylbernsteinsäure*.  $C_7H_8O_2N_2$  (IX, R, R' =  $CH_3$ ); aus Bzl. Prismen, F. 116° u. nach Durchschütteln der äth. Lsg. mit  $NaHCO_3$  als hierin l. Verb.  $\beta$ -*Carbamyl- $\alpha$ -cyan- $\beta, \beta$ -dimethylpropionsäure*,  $C_7H_{10}O_4N_2$  (VI, R, R' =  $CH_3$ ), aus W. F. 142° (Zers.); diese Verb. geht bei kurzem Kochen mit Eg. in vorige über. —  *$\alpha$ -Dimethylbernsteinsäurenitril*,  $C_6H_8N_2$ , aus  $\alpha, \beta$ -Dicyan- $\beta, \beta$ -dimethylpropionsäureäthylester + Na in A., aus Ä. Prismen, F. 68°. —  *$\alpha$ -Dimethylsuccinamid*,  $C_6H_{12}O_2N_2$ , aus vorigem durch Stehen mit konz.  $H_2SO_4$ ; aus Bzl.-PAe. Prismen, F. 153°. — *1-Cyancycloheptan-1-cyanessigsäureäthylester*,  $C_{13}H_{18}O_2N_2$ , aus Cycloheptanonecyanhydrin + Na-Cyanessigester; ölig, Kp.<sub>13</sub> 201°. —  $\alpha$ -*Cyancycloheptylidenessigsäure*,  $C_{10}H_{13}O_2N$  =  $C_6H_{12} > C: C(CN) \cdot COOH$ , entsteht als Nebenprod. bei Darst. des vorigen; aus PAe. Nadeln, F. 91°. — *1-Cyancycloheptan-1-acetonitril*,  $C_{10}H_{14}N_2$ , aus A. Prismen, F. 58° entsteht als Nebenprod. bei Darst. des Na-Salzes der 1-Cyancycloheptan-1-cyanessigsäure (I, RR' =  $C_6H_{12}$ ); wird dieses Salz I mit HCl angesäuert u. mit Ä. extrahiert, so erhält man das *Imid der 1-Carboxycycloheptan-1-cyanessigsäure*,  $C_{11}H_{14}O_2N_2$  (IX, RR' =  $C_6H_{12}$ ), aus W. Tafeln, F. 130°. — *Imid der 1-Carboxycycloheptan-1-essigsäure*,  $C_{10}H_{15}O_2N$ , aus dem Cyanester + konz.  $H_2SO_4$  durch 2-tägiges Stehen, Verd. mit W. u. Kochen; nach Extraktion mit Ä. u. Waschen der äth. Lsg. mit  $Na_2CO_3$  aus äth. Lsg. nach Umkrystallisieren aus PAe. Nadeln, F. 116°. — Die  $Na_2CO_3$ -Lsg. enthält *1-Carboxycycloheptan-1-essigsäure*,  $C_{10}H_{16}O_4$  =  $C_6H_{12} > C(COOH)CH_2 \cdot COOH$ , aus W. F. 153°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1830—40. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.)

HABERLAND.

Henry Wren und Kathleen H. Hughes, *Untersuchungen über die Spaltung racemischer Säuren durch optisch-aktive Alkohole*. Teil III. *Die Spaltung von d,l-Wein- und d,l-Dimethoxybernsteinsäure durch l-Menthol*. (II. vgl. WREN u. WRIGHT, Journ. Chem. Soc. London 119. 798; C. 1921. III. 1082.) Die Spaltung der *d,l-Weinsäure* gelingt leicht durch fraktionierte Krystallisation ihres sauren *l-Menthylesters*; der Ester der *l-Säure* ist weniger l. als der der *d-Säure*. — Die Spaltung der *d,l-Dimethoxybernsteinsäure* gelingt durch fraktionierte Krystallisation

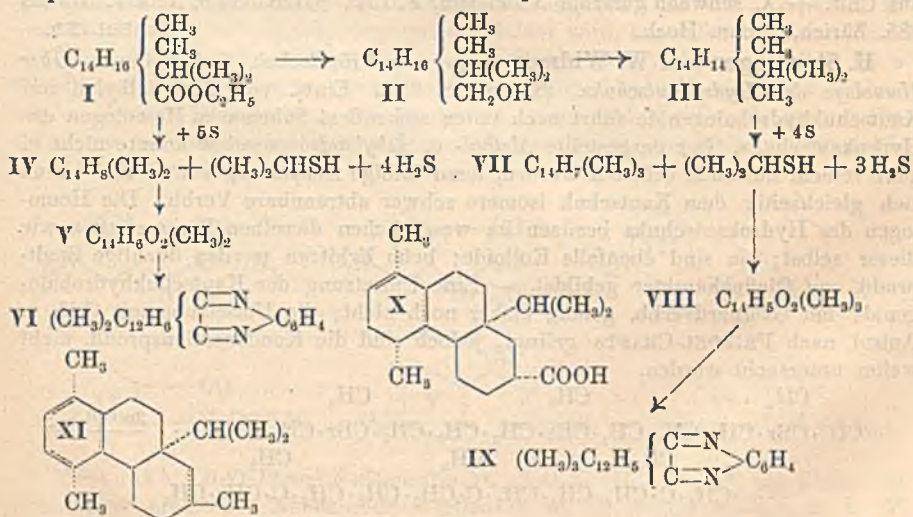
des *n*. *l*-Menthylesters. — *Saurer l*-Menthylester der *d*-Weinsäure dargestellt durch partielle Hydrolyse des *n*. Esters, aus PAc. Nadeln, F. 82,5—83°,  $[\alpha]_D^{170}$  in Chlf. — 53,04°. — *Saurer l*-Menthylester der *l*-Weinsäure, analog dargestellt, aus PAc. + Bzl. kurze Nadeln, F. 122—122,5°,  $[\alpha]_D^{21,4}$  in Chlf. — 71,06°. Die fraktionierte Krystallisation wird am besten ausgeführt in einem Gemisch von Bzl. (1 Vol.) + PAc. (6 Voll.), gute Krystallisation tritt jedoch auch aus CS<sub>2</sub> oder CCl<sub>4</sub> ein. — *d, l*-Dimethoxybernsteinsäure, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, erhalten durch Verseifen des *n*. Äthylesters, über Ba-Salz gereinigt; aus W. (worin weniger *l*. als die opt.-akt. Formen), Rhomben mit 2H<sub>2</sub>O; wasserfrei, F. 168—171°. — *Di-l*-Menthylester,  $[\alpha]_D^{21}$  — 68,8° in Chlf.; durch öfteres Umkrystallisieren aus A. wird schließlich erhalten *Di-l*-menthylester der *l*-dimethoxybernsteinsäure, C<sub>20</sub>H<sub>46</sub>O<sub>6</sub>, strahlige Nadeln, F. 88,5—89,5°,  $[\alpha]_D^{18,8}$  in Chlf. — 115,1°;  $[\alpha]_D^{16,4}$  in Bzl. — 121,4°;  $[\alpha]_D^{16,9}$  in A. — 118,4°. — *l*-Dimethoxybernsteinsaures Ba, aus W. mit 5H<sub>2</sub>O,  $[\alpha]_D$  — 25,2°. Der in A. gel. bleibende Ester wurde mittels Ba(OH)<sub>2</sub> verseift; die wss. Lsg. der hieraus zu erhaltenden Säure war stark rechtsdrehend; die Isolierung der *d*-Säure gelang jedoch nicht. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1739—43. Belfast, Municip. Coll. of Techn.) HABERLAND.

**Bawa Kartar Singh und Atul Chandra Biswas**, *Untersuchungen über die Abhängigkeit der optischen Rotation von der chemischen Konstitution*. Teil V. *Rotationsdispersionen von d-Campherimid, d-Campherbenzylimid, Benzyl-d-campheramidsäure und ihren Derivaten*. (IV. vgl. B. K. SINGH, M. SINGH u. LAL, Journ. Chem. Soc. London 119. 1971; C. 1922. I. 961.) Es wurden für 1. *d*-Campherimid, 2. *d*-Campherbenzylimid, 3. *d*-Campher-*o*-nitrobenzylimid, 4. für die entsprechende *m*-Nitro-, 5. für die *p*-Nitroverb. die Werte  $[M]_{5893}^{5780}$  u.  $[\alpha]_{5461}^{5461} / [\alpha]_{5893}^{5893}$  bestimmt. Tabellen im Original. Es ergeben sich hieraus folgende Schlüsse: Ersatz des H in der NH-Gruppe der untersuchten Derivv. erhöht die Rotation. Der Einfluß des Lösungsm. auf die Drehung ist bedeutend. In Bzl. mit der niedrigsten DE. ist mit Ausnahme von 3. die Rotation am niedrigsten. In den anderen Lösungsmm. läßt sich eine Beziehung zwischen Rotation u. DE. des Lösungsm. nicht feststellen. Die Rotationsdispersion von 1 u. seinen Benzylderivv. ist in dem Lösungsm. am höchsten, wo die Rotation am niedrigsten ist; bei 3 findet man das umgekehrte Verh. Die relative Größe der Rotation von 2 u. seinen drei Nitroderivv. variiert je nach der Natur des Lösungsm. Die Franklandsche Regel hat hier Gültigkeit nur für Bzl. u. Chlf., die Cohensche Regel hat nicht Gültigkeit für CH<sub>3</sub>OH u. Chlf. als Lösungsm. Öffnung des Ringes in den untersuchten Verb. durch Hydrolyse erhöht die Rotation bedeutend (die  $[M]_D$ -Werte für *o*- u. *p*-Nitrobenzylcampheramidsäure konnten, da die Verb. in den üblichen Lösungsmm. unl. sind, nicht bestimmt werden). Die Nitrobenzylcampheramidsäuren existieren in zwei strukturierten Formen.

Versuche. *d*-Campher-*o*-nitrobenzylimid, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus Campherimid + *o*-NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Cl in alkoh. KOH; aus h. A. hellgelbe Nadeln, F. 131°. — *d*-Campher-*m*-nitrobenzylimid, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, kurze Säulen. F. 69°, — *d*-Benzylcampheramidsäure, aus *d*-Campherbenzylimid + alkoh. KOH; aus A. Nadeln, F. 149°, Na, K- u. Ba-Salz farblos. — *m*-Nitrobenzylcampheramidsäuren, werden erhalten als farblose bis schwach grünstichige Substanzen aus dem Nitrobenzylimidderiv., trennbar durch fraktionierte Krystallisation aus A.; zuerst die Verb. mit F. 179°, danach in geringer Menge die mit F. 134°. — *p*-Nitrobenzyl-*d*-campheramidsäuren, C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, orangebraune Form F. 250° u. tief purpurbraunes Deriv. Kein F. bis 325°; Ba, K- u. Na-Salze braun. — *o*-Nitrobenzyl-*d*-campheramidsäuren, dunkel grünbraun bezw. braun, ohne definierte FF., beim Erhitzen Zers., K-, Na- u. Ba-Salze braun. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1895—98. Cuttack [Ind.] Ravenshaw Coll.) HAB.

**L. Ruzicka und Fr. Balas**, *Höhere Terpenverbindungen*. 23. *Zur Kenntnis der Dextropimarsäure*. (22. vgl. S. 187.) *Dextropimarsäureäthylester* (I) liefert bei

der Dehydrierung mit S dasselbe *Dimethylphenanthrenderiv.* (IV) wie früher (vgl. Helv. chim. Acta 6. 677. C. 1923. III. 1462) die freie Säure. Das aus I über *Dextropimarol* (II) (mit 2 Doppelbindungen) zu erhaltende *Methyl-dextropimarol* (III) (mit 3 Doppelbindungen) liefert bei analoger Behandlung den KW-stoff VII; aus der B. dieses KW-stoffs folgt, daß die COOH-Gruppe in der Dextropimarsäure wahrscheinlich sekundär gebunden ist. Da sich aus IV das *Chinon V* u. das *Chinoxalin VI* bilden, die noch dieselbe Zahl C-Atome enthalten wie IV, folgt hieraus, daß die 9—10 Stellungen des Phenanthrenkerns in der Säure keine Alkylgruppen enthalten. Da andererseits auch die entsprechenden Verbb. VIII u. IX aus VII darstellbar waren, kann auch die COOH-Gruppe nicht an 9 oder 10 sitzen. Unter der Annahme, daß die  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe in der Säure tertiär gebunden ist u. unter Zurechnung der Säure zu den Terpenverbb. schlagen Vff. für die Dextropimarsäure das hypoth. Formelbild X (fragliche Bindungen gestrichelt) vor. Der Grund für die Annahme der COOH-Gruppe in einem, der beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen in einem zweiten Kern ergibt sich daraus, daß III gegen Br u.  $\text{KMnO}_4$  stark ungesätt. ist; würden die drei Gruppen in demselben Ring sitzen, so müßte III einen Benzolring aufweisen u. folglich gesätt. Verh. zeigen. Die Verlegung der beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen in denselben Kern geschah infolge des Verh. von III bei der katalyt. Dehydrierung; es wurde hierdurch ein KW-stoff  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}$  mit einer neuen Doppelbindung gebildet, indem in III ein Benzolring entstand (XI), während die Dehydrierung der anderen Ringe durch die Stellung der  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe verhindert wurde. Daß die COOH-Gruppe in X keiner Doppelbindung benachbart ist, ergibt sich aus der Red. von I zu der zweifach ungesätt. Verb. II mittels Na u. A.;  $\alpha, \beta$ -ungesätt. Ester hätten in diesem Falle gesätt. Alkohole gebildet. — Das Säurechlorid von X läßt sich in *Dextropimarol*  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}$  überführen, das ebenfalls stark ungesätt. ist, u. dessen 3 Doppelbindungen nicht in einem Sechsring liegen können. Partielle Dehydrierung des Dextropimarins zu *Dehydrodextropimarol*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}$ , liefert einen KW-stoff mit einem Benzolring u. einer weiteren Doppelbindung. — Der aus X durch Erhitzen zu erhaltende KW-stoff  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}$  besteht hauptsächlich aus einem oder mehreren Dextropimarinen.

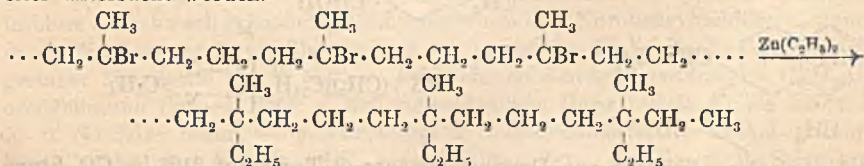


Versuche. Erhitzen von Dextropimarsäure (3 Tage) auf  $310^\circ$  im  $\text{CO}_2$ -Strom, extrahieren des Rückstands mit Ä., durchschütteln der äth. Lsg. mit NaOH u. W., ansäuern beider Lsgg. gibt eine nicht krystallisierende Säure mit kolophonium-

artigen Eigenschaften. Dest. des neutralen Reaktionsprod. im Hochvakuum gibt bei 145—155° dickfl. Öl, Gemisch von *Dextropimar*in,  $C_{10}H_{23}$  u. *Dextropimar*en,  $C_{10}H_{30}$ ,  $[\alpha]_D + 30,1^\circ$  (in 4%ig. Chlf.-Lsg.),  $D_{4,1}^{20} 0,9717$ ,  $n_D^{20} 1,5406$ . — *Dextropimar*in,  $C_{10}H_{26}$ , dargestellt durch Erhitzen von Dextropimarsäurechlorid auf 225—235°, nach zweimaliger Dest. über Na Kp.<sub>12</sub> 182—184°. — *Dehydrodextropimar*in,  $C_{16}H_{34}$ , aus vorigem in A. + konz.  $H_2SO_4$  bei 180—200°; nach Eingießen in W. extrahieren mit A., waschen mit NaOH; Entfernung nicht dehydrierter Anteile durch mehrtägiges Schütteln des bei Kp.<sub>12</sub> 180—215° sd. Anteils mit  $KMnO_4$ -Lsg.; nach zweimaliger Dest. über Na wurden folgende Fraktionen isoliert: Kp.<sub>12</sub> 192—196° dickfl. Öl; Kp.<sub>12</sub> 196—203°, sehr dickfl.,  $D_{4,1}^{15} 0,9806$ ,  $n_D^{15} 1,5432$ ; Kp.<sub>12</sub> 203—212°,  $D_{4,1}^{15} 0,9863$ ,  $n_D^{15} 1,5505$ ; gegen Br u.  $KMnO_4$  weniger ungesätt. als voriges. — *Verb. C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>* (IV), aus 5,8 g I + 2,8 g S durch 16std. Erhitzen auf 180—260° (bis zum Aufhören der Gasentw.), aus A. Blättchen, F. 85°, Pikrat F. 131°. — *Dextropimarol*,  $C_{20}H_{32}O$  (II), aus I mittels Na + A. bei 100—110°, schwach gefärbte M., Kp.<sub>0,1</sub> 166—168°, ll. in organ. Mitteln. Nebenbei entsteht das Na-Salz der Dextropimarsäure. — *Methyl-dextropimar*in,  $C_{20}H_{30}$  (III), aus II in PAc. +  $PCl_5$ ; dickfl. Öl, nach zweimaliger Dest. über Na Kp.<sub>0,3</sub> 140—145°. Überleiten des KW-stoffs über Pd-Asbest (12mal bei 420°) gab stark violett fluoreszierendes Öl, Kp. 145—160° (Hochvakuum),  $D_{4,1}^{16} 0,9772$ ; dieses Prod. wurde viermal im Hochvakuum bei 300° über Ni-Katalysator (nach SABATIER) geleitet u. gab darnach ein größtenteils aus *Dehydromethyl-dextropimar*in,  $C_{20}H_{28}$ , bestehendes Prod., Kp.<sub>12</sub> 185—195°,  $D_{4,1}^{11} 0,9771$ ,  $n_D^{14} 1,5404$  u. Kp.<sub>12</sub> 195—205°,  $D_{4,1}^{14} 0,9861$ ,  $n_D^{14} 1,5530$ ; gegen Br u.  $KMnO_4$  weniger ungesätt. als III. — Dehydrierung von III mittels S (180—250°) u. fraktionierte Dest. ergab bei Kp.<sub>0,2</sub> 165—175° *Verb. C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>* (VII), isoliert u. gereinigt über das Pikrat; nach Sublimation im Hochvakuum aus A. Blättchen, F. 81°; Pikrat,  $C_{23}H_{19}O_7N_3$ , aus A. gelbe Nadeln, F. 115°. Aus der Fraktion Kp.<sub>0,2</sub> 175—185° wurde ein Pikrat erhalten; aus A. rote Nadelchen, F. nach dreimaligem Umkrystallisieren von 118° auf 126° steigend. — *Chinon VIII*,  $C_{17}H_{14}O_2$ , aus  $CH_3OH$  orangefarbene Blättchen, F. 154°. — *Chinoxalin IX*,  $C_{23}H_{18}N_2$ , aus Chlf. + A. schwach gefärbte Nadelchen, F. 154°. (Helv. chim. Acta 7. 875 bis 885. Zürich, Techn. Hoch.)

HABERLAND.

**H. Staudinger und W. Widmer, Isopren und Kautschuk.** 7. Mitteilung. Über *Homologe des Hydrokautschuks*. (6. vgl. S. 837.) Einw. von Zinkdialkylen auf Kautschukhydrohalogenide führt nach unten stehendem Schema zu Homologen des Hydrokautschuks. Der dargestellte *Methyl-* u. *Äthylhydrokautschuk* konnte nicht in ganz reinem Zustande erhalten werden, denn infolge Abspaltung von H-Hal bilden sich gleichzeitig dem Kautschuk isomere schwer abtrennbare Verbb. Die Homologen des Hydrokautschuks besitzen im wesentlichen dieselben Eigenschaften wie dieser selbst; sie sind ebenfalls Kolloide; beim Erhitzen werden flüchtige Spaltprodd. mit Olefincharakter gebildet. — Eine Umsetzung der Kautschukhydrohalogenide mit Grignardverbb. gelang bisher noch nicht; die Umsetzung mit  $C_6H_6$  u. Anisol nach FRIEDEL-CRAFTS gelingt, jedoch sind die Kondensationsprodd. nicht weiter untersucht worden.



Versuche. *Äthylhydrokautschuk*,  $(C_7H_{11})_x$ , Darst. aus Kautschukhydrochlorid in Toluol +  $Zn(C_2H_5)_2$ ; die Mischung bleibt 3—4 Tage im Eisschrank stehen, danach wiederholt mit HCl ausschütteln; nach Verdampfen des Toluols Rückstand in



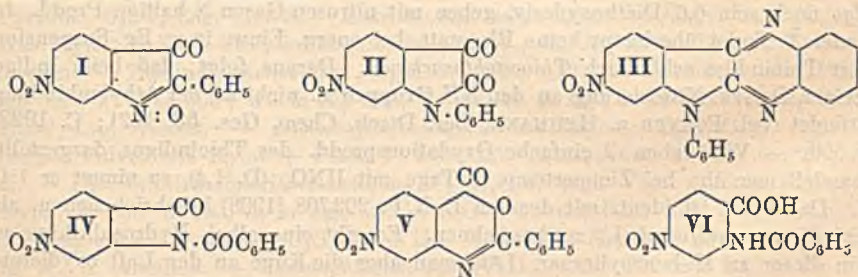
Ä. gel., äth. Lsg. mit Aceton versetzt. Aus dem in Ä. unl. Teil (Zn- u. halogenhaltig) wird durch mehrstd. Kochen mit  $C_6H_5N(CH_3)_2$  ebenfalls die Äthylverb. erhalten; kryoskop. Mol.-Gew.-Bestst. in Bzl. gaben keine Depressionen; II. in Bzl., Chlf.,  $CS_2$  u. Ä., Br-Lsg. wird nicht entfärbt; keine Rk. mit w.  $HNO_3$ ; durch pyrogene Zers. (0,2 mm;  $230^\circ$ , danach  $450^\circ$ ) erhaltene Zersetzungsprodd. mit Kp. 90 bis 190 u.  $190-250^\circ$  waren C-reicher u. H-ärmer als Zus.  $(C_7H_{11})_x$  entspricht. — *Methylhydrokautschuk*,  $(C_6H_{12})_x$ , Darst. analog vorigem, Eigenschaften ebenso. (Helv. chim. Acta 7. 842—48. Zürich, Techn. Hochsch.)

HABERLAND.

V. Tognazzi, *Chalkone und Hydrochalkone*. Gegenüber den Verss. von FREUDENBERG u. COHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2127; C. 1923. III. 1620) behauptet Vf., daß alle von ihm bisher untersuchten Chalkone, mit Ausnahme vielleicht vom Fural-2-4-5-trimethoxyacetophenon, bei Ggw. von Platinschwarz sich zunächst zu Hydrochalkonen reduzieren lassen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. II. 51—53. Siena.)

DEHN.

Paul Ruggli und Werner Leonhardt, *Die Umlagerung von Isatogenderivaten in Isatine*. VI. Mitteilung über Isatogene. (V. vgl. S. 962.) Bei der Einw. von Acetanhydrid +  $H_2SO_4$  auf 6-Nitro-2-phenylisatogen (I) entstehen außer dem l. c. beschriebenen 1,3,5-Triacetoxy-2-phenyl-6-nitroindol als Nebenprodd. noch 1(N)-Phenyl-6-nitroisatin (II), ferner 4-Nitro-N-benzoylanthranil (IV bzw. V) u. 4-Nitro-N-benzoylanthranilsäure (VI). Verb. I gibt die Ketonrkk., mit o-Phenylendiamin entsteht das Phenazinderiv. III. Der Übergang von I in II ist durch Wanderung von  $C_6H_5$  an N u. von O an C zustande gekommen, wobei als treibende Kraft wohl das Bestreben von  $N^V$  in  $N^{III}$  überzugehen, anzusehen ist. Das  $\beta$ -Phenylhydrazon von II geht beim Behandeln mit überschüssigem  $C_6H_5NHNH_2$  in das  $\beta$ -Phenylhydrazon des 1(N)-Phenyl-6-aminoisatins über. II bildet rote Alkalisalze, deren Konst. jedoch noch nicht festgestellt werden konnte. — Die Konst. von IV (bzw. V) ergab sich aus den Spaltprodd. der Verb., 4-Nitroanthranilsäure u.  $C_6H_5COOH$ . — VI wurde identifiziert durch Benzoylieren der 4-Nitroanthranilsäure. — Quantitative Verss. bzgl. der B. aller Reaktionsprodd. bei wechselndem %-Gehalt an  $H_2SO_4$  (bezogen auf Acetanhydrid) ergaben, daß das „Triacetat“ bei einer Konz. von 3—6%  $H_2SO_4$  vorwiegend gebildet wird, mit fallender Konz. nimmt es ab, bei 0,4%  $H_2SO_4$  wird es nicht mehr gebildet. Die Nebenprodd. (II, IV u. VI) bilden sich umgekehrt wie eben geschildert; bei 6—3%  $H_2SO_4$  entstehen größtenteils orangefarbene Isatinderiv., bei geringerer Konz. sind die Prodd. gelb u. bestehen aus Acetanhydridadditionsverb. von I, von denen eine labile u. eine stabile Form isoliert werden konnten.



Versuche. 1(N)-Phenyl-6-nitroisatin,  $C_{11}H_9O_4N_2$  (II), die bei der Darst. des „Triacetats“ erhaltenen Nebenprodd. werden in sd. Eg. gel. u. die Lsg. in h. W. gestellt; bei langsamem Krystallisieren hieraus I bis  $40-45^\circ$ ; überstehende Fl. nach völligem Erkalten von gelbroten Krystallen entfernt, Filtrat mit W. versetzt; hellrosafarbene Krystalle; letztere beide werden mit verd.  $NH_4OH$  bei  $50-60^\circ$  behandelt (gelber Rückstand IV u. VI), die  $NH_4OH$ -Lsg. eingedampft u. die erhaltene

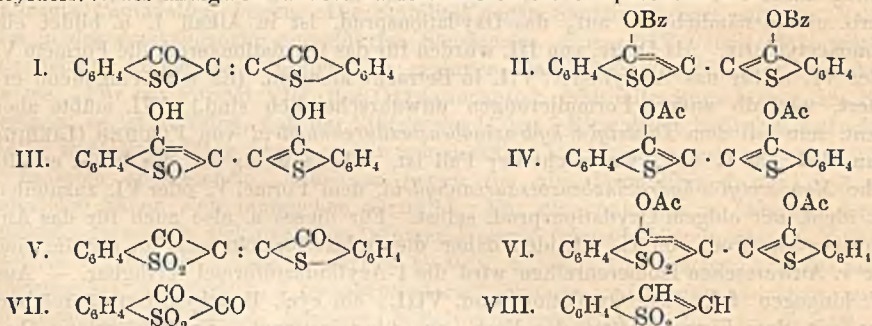
M. (NH<sub>4</sub>-Salz von II) in sd. Eg. eingetragen. Hieraus II als ziegelrote Nadeln, F. 232°, ll. in Alkali, wl. in A. u. Eg.; Ammoniumsalz, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, rote Blättchen, beim Erhitzen auf 150—160° unter B. von NH<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>O schwarzgrüne Schmelze gebend, die in A. mit grüner Farbe l. ist; K-Salz, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>K, aus w. W. rote Blättchen mit 2H<sub>2</sub>O, das bei 120—140° abgegeben wird; Ba-Salz, C<sub>28</sub>H<sub>10</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>Ba, 5H<sub>2</sub>O, hellrote Blättchen, im Vakuumexsiccator rasch in dunkelrotes wasserfreies Salz übergehend; *Methyläther*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (?), aus dem Ag-Salz + CH<sub>3</sub>J; aus Acetou goldrotglänzende Blättchen, F. 82°, l. in Alkali; mit Diazomethan hieraus gelbe kristallin. Verb., unl. in k. Alkali, Konst. unbekannt. — 1(N)-Phenyl-4-nitroisatin-säure, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus dem Ba-Salz + sd. Eg., F. 288—290° (Aufschäumen), l. in k. Alkali mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Hieraus übergeht. — *Phenyldiazon des 1(N)-Phenyl-6-nitroisatins*, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, aus Eg. ziegelrote, violettblau glänzende Nadeln, F. 238° (Zers.), wl. in A. u. Ä.; *Hydrazon*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, aus w. Eg. gelbe Blättchen, F. 220—225° (Aufschäumen); *Oxim*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus CH<sub>3</sub>COOH hellgelbe Nadeln, F. 227—230° (Aufschäumen), ll. in organ. Mitteln u. Alkali; *Oximmethyl-äther*, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus Eg. goldgelbe rhomb. Tafeln, Zers. ohne F. bei 170—175°. — 1(N)-Phenyl-6-nitroindophenazin, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (III), aus Eg. hellgelbe Nadelchen, F. 310° (Zers.). Wird durch Zn + Eg. zu orangegelber Verb. (NH<sub>2</sub>-Verb.?), ll. in Mineralsäuren, red. — 1(N)-Phenyl-6-aminoisatin-3-phenylhydrazon, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>4</sub>, Darst. bei 160°; aus A. rote Nadeln, F. 213°, ll. in A. u. Eg.; *Diacetylderiv.*, C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, aus Eg. goldgelbe Nadelchen, F. 255—256°. — Isolierung von IV (V) u. VI aus dem bei Isolierung von II in NH<sub>4</sub>OH nicht l. gelben Rückstand durch fraktionierte Krystallisation aus A. Aus den ersten Fraktionen: 4-Nitro-N-benzoylanthranil, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (IV bezw. V), schwach gelbstichige Nadeln, F. 179°, aus den letzten Fraktionen 4-Nitro-N-benzoylanthranilsäure, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (VI), gelbliche Blättchen, F. 252°; darstellbar auch durch Benzoylieren von 4-Nitroanthranilsäure; geht mit sd. Acetanhydrid in voriges über. — *Verb.* C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> (labiles Additionsprod. aus 1 Mol. Acetanhydrid + 1 Mol. I), aus 20 ccm Acetanhydrid + 0,02 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 g I bei 7—8° (Temp. nicht über 16° steigen lassen); aus Chlf. mit PAc. gefällt gelbe Nadeln, wl. in Ä. u. Acetanhydrid; von 45° an Spaltung in die Komponenten. Versetzen der Mutterlauge mit W. u. Schütteln gibt das schon früher von RUGGLI, BOLLIGER u. LEONHARDT (Helv. chim. Acta 6. 594; C. 1923. III. 1079) beschriebene stabile Additionsprod. F. 194—196°. (Helv. chim. Acta 7. 898—907. Basel, Anstalt f. organ. Ch.)

HABERLAND.

Theodor Posner und Ernst Wallis, *Beiträge zur Kenntnis der Indigogruppe. V. Über einige Abkömmlinge des Thioindigos.* (IV. vgl. S. 2154.) Weder Thioindigo noch sein 6,6'-Diäthoxyderiv. geben mit nitrosen Gasen N-haltige Prodd. In A. oder Ä. findet überhaupt keine Rk. statt, bei energ. Einw. in w. Eg.-Suspension liefert Thioindigo schließlich Thionaphthenchinon. Daraus folgt, daß beim Indigo u. seinen Derivv. Nitrosierung an den NH-Gruppen u. nicht an der Äthylenbindung stattfindet (vgl. POSNER u. HEUMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1621; C. 1923. III. 556). — Vff. haben 2 einfache Oxydationsprodd. des Thioindigos dargestellt. Behandelt man ihn bei Zimmertemp. 3 Tage mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,4), so nimmt er 1 O auf. Das Prod. ist ident. mit dem im D. R. P. 202708 [1908] beschriebenen u. als Thioindigomonosulfoxyd (I.) zu bezeichnen. Es gibt eine alkal. Hydrosulfatküpe u. ist in dieser zu II. benzoylierbar. Läßt man aber die Küpe an der Luft oxydieren, so erhält man nicht I. zurück, sondern Thioindigo, indem offenbar das Thioindigoweißmonosulfoxyd (III.) unter Verlust von H<sub>2</sub>O Disproportionierung erleidet. Die leichte Reduzierbarkeit der SO-Gruppe geht auch aus der B. von Diacylthioindigoweiß (IV.) hervor, wenn man I. mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl in Pyridin längere Zeit kocht oder mit Acetanhydrid, Eg. u. Zn-Staub erhitzt. Wird I. mit 15%ig. NaOH erwärmt, so wird es zu Thionaphthenchinon gespalten; es sind verschiedene Zwischenprodd. denkbar,

die jedenfalls oxydiert werden. — Wird Thioindigo mit 94%ig.  $\text{HNO}_3$  in Eg. bis zur Lsg. gekocht, so enthält das neue Prod. 2 O mehr. Es liegt aber kein Disulfoxyd vor, sondern das *Thioindigomonosulfon* (V.), denn es ist — im Gegensatz zu I. — gegen Red. sehr beständig u. liefert nicht nur beim Benzoylieren in der KÙpe, sondern auch mit Acetanhydrid u. Zn-Staub die zugehörigen Acylverb. (VI.). Außerdem wird es von h. 15%ig. NaOH zu Thionaphthenchinon einerseits u. *Thionaphthenchinonsulfon* (VII.) andererseits gespalten, wclch letzteres zu dem bekannten *Thionaphthensulfon* (VIII.) reduzierbar ist.

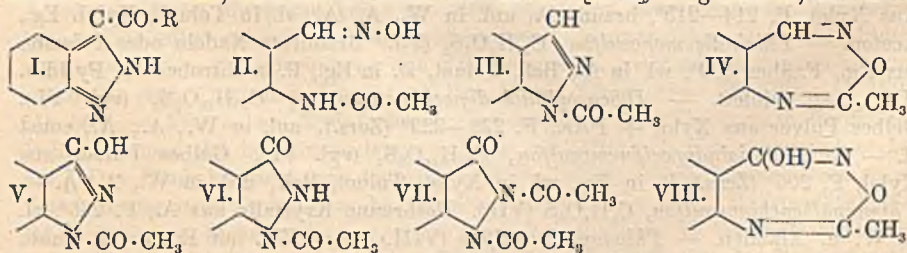
Thioindigo ist nicht direkt acylierbar, woraus zu folgern ist, daß die Acylierung beim Indigo an den NH-Gruppen stattfindet. Dagegen bietet die reduktive Acylierung des Thioindigos keine Schwierigkeiten. Mehr als 2 Acyle lassen sich jedoch nicht einführen, das S-Atom zeigt demnach keine Neigung, Acyle zu binden. Da ferner die a. gebauten Verb. I. u. V. in gleicher Weise reduktiv acyliert werden können (vgl. oben), so ist es höchst unwahrscheinlich, daß die Acyle an die C-Atome der Äthylenbindung treten oder daß eine ringförmige Formulierung nach MADELUNG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 246; C. 1924. I. 1195) in Frage käme. Vielmehr sind B. u. Eigenschaften der Acylverb. mit Formel IV. in bester Übereinstimmung. Die Acyle werden leicht abgespalten. Bei gelinder Oxydation (w. alkoh. KOH oder nitrose Gase) wird Thioindigo zurückgebildet, da eine Wanderung der Acyle wie beim Diacetylindigweiß ausgeschlossen ist. Bei stärkerer Oxydation ( $\text{HNO}_3$  in sd. Eg.) entsteht V. — Es liegt daher kein zwingender Grund vor, die Acylderivv. des Indigweiß anders zu formulieren als entsprechend IV.



*Thioindigomonosulfoxyd*,  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_8\text{S}_2$  (I.). Aus Xylol, F. über  $300^\circ$ , scharlachrot, unl. in W., Ä., wl. in A., Bzl., Toluol, Aceton, ll. in h. Xylol, Chlf., Nitrobenzol, Pyridin.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. violett. — *Dibenzoylthioindigweißmonosulfoxyd*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{S}_2$  (H.). Aus Xylol, F. 214—215°, braungelb, unl. in W., Ä., zl. in Toluol, Xylol, Eg., Aceton. — *Thioindigomonosulfon*,  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2$  (V.). Braurote Nadeln oder Prismen aus Eg., F. über  $300^\circ$ , wl. in A., Bzl., Toluol, zl. in Eg., ll. in Nitrobenzol, Pyridin.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. violett. — *Dibenzoylthioindigweißmonosulfon*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{S}_2$  (vgl. VI.). Gelbes Pulver aus Xylol + PAe., F. 228—229° (Zers.), unl. in W., Ä., Ä., sonst zl. — *Diacetylthioindigweißmonosulfon*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{S}_2$  (vgl. VI.). Gelbes Pulver aus Xylol, F. 206° (Zers.), ll. in Eg., wl. in Xylol, Toluol, Bzl., unl. in W., Ä., Ä. — *Thionaphthenchinonsulfon*,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{S}$  (VII.). Rotbraune Krystalle aus A., F. 265°, zl. in W. u. Alkalien. — *Thionaphthensulfon* (VIII.). Aus VII. mit Eg. u. Zn-Staub, Übersättigen mit NaOH u. Dampfdest. Nadeln, F. 142°. — *Dibenzoylthioindigweiß*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$  (vgl. IV.). Durch Benzoylieren von Thioindigo in der alkal. Hydro-sulfitküpe oder in sd. Pyridin. Fast farblose Krystalle aus Xylol, F. 227°, unl. in W., Ä., Ä., wl. in Bzl., Toluol, zl. in Eg., Xylol. — *Diacetylthioindigweiß*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$  (vgl. IV.). Mit Acetanhydrid, Eg. u. Zn-Staub. Aus Xylol, F. 240° (Zers.), farblos, unl. in W., Ä., Ä., l. in Bzl. — *Dibenzoyl-6,6'-diäthoxythioindigweiß*,

$C_{21}H_{20}O_6S_2$ . Aus Thioindigoorange R. Aus Xylol, F. 260°, unl. in W., A., wl. in Eg., zl. in Bzl. — *Diacetyl-6,6'-diäthoxythioindigweiß*,  $C_{21}H_{22}O_6S_2$ . Farblose Kristalle aus Bzl., F. 232° (Zers.), unl. in W., A., Ä., ll. in Eg., Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1673—81. Greifswald, Univ.) LINDENBAUM.

**Jakob Meisenheimer** und **Albert Diedrich**, *Über die isomeren Acylindazole* von *K. v. Auwers*. Es wird bewiesen, daß die Isomerie der *Acylindazole* nicht, wie v. AUWERS u. Mitarbeiter (S. 970 u. frühere Arbeiten) annehmen, auf Stereoisomerie (Asymmetrie des N-Atoms in Stellung 2), sondern auf Strukturisomerie beruht. — Da bei 3-substituierten Indazolen die Isomerie nach v. AUWERS nicht beobachtet wird, wurde zunächst die Möglichkeit geprüft, ob in der einen Isomerenreihe vielleicht 3-Derivv. vorliegen. Das ist nicht der Fall, denn 3-Acetyl- u. 3-Benzoylindazol (vgl. I.), nach einwandfreier Methode synthetisiert, sind mit keinem der v. Auwersschen Isomeren ident. — Nebenbei haben sich Vff. durch Best. der Mol.-Gew. überzeugt, daß die Isomerie nicht auf Polymerie beruht. Auch erfolgt die Umwandlung der Isomeren ineinander ohne Gewichtsverlust. — Es blieb somit nur die Möglichkeit, daß eine der beiden Isomerenreihen 1-Acylderivv. seien. Dies hat v. AUWERS abgelehnt, weil nach ihm (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1256 [1896]) 1-Acetylindazol (III.) durch Anhydrierung von o-Acetaminobenzaldoxim (II.) entstehen soll. Gegen diese Formulierung hat schon BISCHLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 1901 [1893]) Bedenken geäußert, weil das vermeintliche 1-Acetylindazol nicht zu Indazol verseift, sondern wieder zum Aminooxim aufgespalten wird. Er schlug daher Formel IV. vor. Vff. zeigen, daß diese Auffassung richtig ist. Die Verb. nimmt nämlich 1 O auf, das Oxydationsprod. ist in Alkali l. u. bildet ein Monoacetylderiv. Als Deriv. von III. würden für das Oxydationsprod. die Formeln V. oder VI. u. für das Acetylderiv. VII. in Betracht kommen. (Es wird eingehend erörtert, weshalb andere Formulierungen unwahrscheinlich sind.) VII. müßte aber ident. sein mit dem *Diacetyl-o-hydrazinbenzoesäureanhydrid* von FISCHER (LIEBIGS Ann. 212. 336 [1882]), was nicht der Fall ist. Ebensovienig ist das leicht erhältliche *Monoacetyl-o-hydrazinbenzoesäureanhydrid*, dem Formel V. oder VI. zuzuteilen ist, ident. mit obigem Oxydationsprod. selbst. Für dieses u. also auch für das Anhydrierungsprod. von II. scheiden daher die Indazolformeln aus, u. für die eine der v. Auwersschen Isomerenreihen wird die 1-Acylindazolformel verfügbar. — Aus IV. hingegen folgt das Oxydationsprod. VIII., ein cycl. Benzhydroxamsäureäther, was mit den Eigenschaften der Verb. gut übereinstimmt. Freilich gelang ihre Synthese aus o-Aminobenzhydroxamsäure nicht. — Ebensovienig führten Verss., 1-Benzoylindazol direkt durch Anhydrierung von N-Nitrosobenz-o-toluidid (vgl. JACOBSON u. HUBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 660 [1908]) zu gewinnen, zum Ziel.



3-Benzoylindazol (*Phenyl-[indazol-3]-keton*),  $C_{11}H_{10}ON_2$  (vgl. I.). Aus 3-Cyanindazol u. 5 Mol.  $C_6H_5MgBr$  in sd. Ä. ( $\frac{1}{2}$  Stde.). Gelbliche Blättchen, F. 188—189°, wl. in W., ll. in A., Ä., Bzl. Wird von sd. NaOH nicht gespalten. — *Acetylverb.*,  $C_{10}H_{12}O_2N_2$ . Nadeln aus A., F. 121°. — *2,4-Dinitrophenylhydrazon*,  $C_{20}H_{14}O_4N_6$ . Rote Nadeln aus Eg., F. 277°. — *Oxim*,  $C_{11}H_{11}ON_3$ . Nadeln aus Bzl., F. 175°. — 3-Acetylindazol (*Methyl-[indazol-3]-keton*),  $C_9H_8ON_2$  (vgl. I.). Analog mit  $CH_3MgBr$ .

Gelbliche Blättchen aus Eg., F. 182°, wl. in W., Bzl., Lg., ll. in A., Ä., Eg. Beständig gegen sd. alkoh. NaOH. — *Acetylverb.*,  $C_{11}H_{10}O_2N_2$ . Nadeln, F. 123°. — *2,4-Dinitrophenylhydrazon*,  $C_{15}H_{12}O_4N_6$ . Rote Nadeln aus Nitrobenzol, F. über 320°. — *Oxim*,  $C_9H_9ON_3$ . Nadeln aus Bzl. + A., F. 222°. — *4,5-Benzo-7-methyl-hept-1,2,6-oxdiazin*] (IV.). Durch Digerieren von o-Acetaminobenzaldoxim (für dieses wird eine bessere Darst. angegeben) mit 3 Tln. konz.  $H_2SO_4$  bis zur Lsg., Neutralisieren mit Soda u. Auszichen mit Chlf. — *3-Oxyverb.*,  $C_9H_8O_2N_2$  (VIII.). Aus IV. mit Benzopersäure in A. Gelbliche Nadeln, F. 209°, wl. in W., ll. in h. A., Bzl., NaOH, Soda, HCl. Beständig gegen sd. KOH u. HCl. Dunkelrote Färbung mit  $FeCl_3$  in A. — *Acetylverb.*,  $C_{11}H_{10}O_3N_2$ . Gelbliche Nadeln aus A., dann Ä., F. 117°, ll. in A., Bzl., wl. in Ä., h. W., ll. in HCl. — *Monoacetyl-o-hydrazinobenzoessäureanhydrid*,  $C_9H_8O_2N_2$  (V. oder VI.). Durch 4-std. Erhitzen von Diacetyl-o-hydrazinobenzoessäureanhydrid mit W. Nadeln aus Bzl., F. 211°, ll. in A., Ä., Bzl. — *Diacetyl-o-aminobenzhydroxamsäure*,  $C_{11}H_{12}O_4N_2$ . Aus o-Aminobenzhydroxamsäure mit Acetanhydrid in Eg. Gelbliche Nadeln aus Bzl., F. 128°, wl. in W., Ä., zl. in Bzl., ll. in A. Wird von eiskalter NaOH unverändert gel., bei Zimmer-temp. zu Acetantranilsäure gespalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1715—23. Tübingen, Univ.)

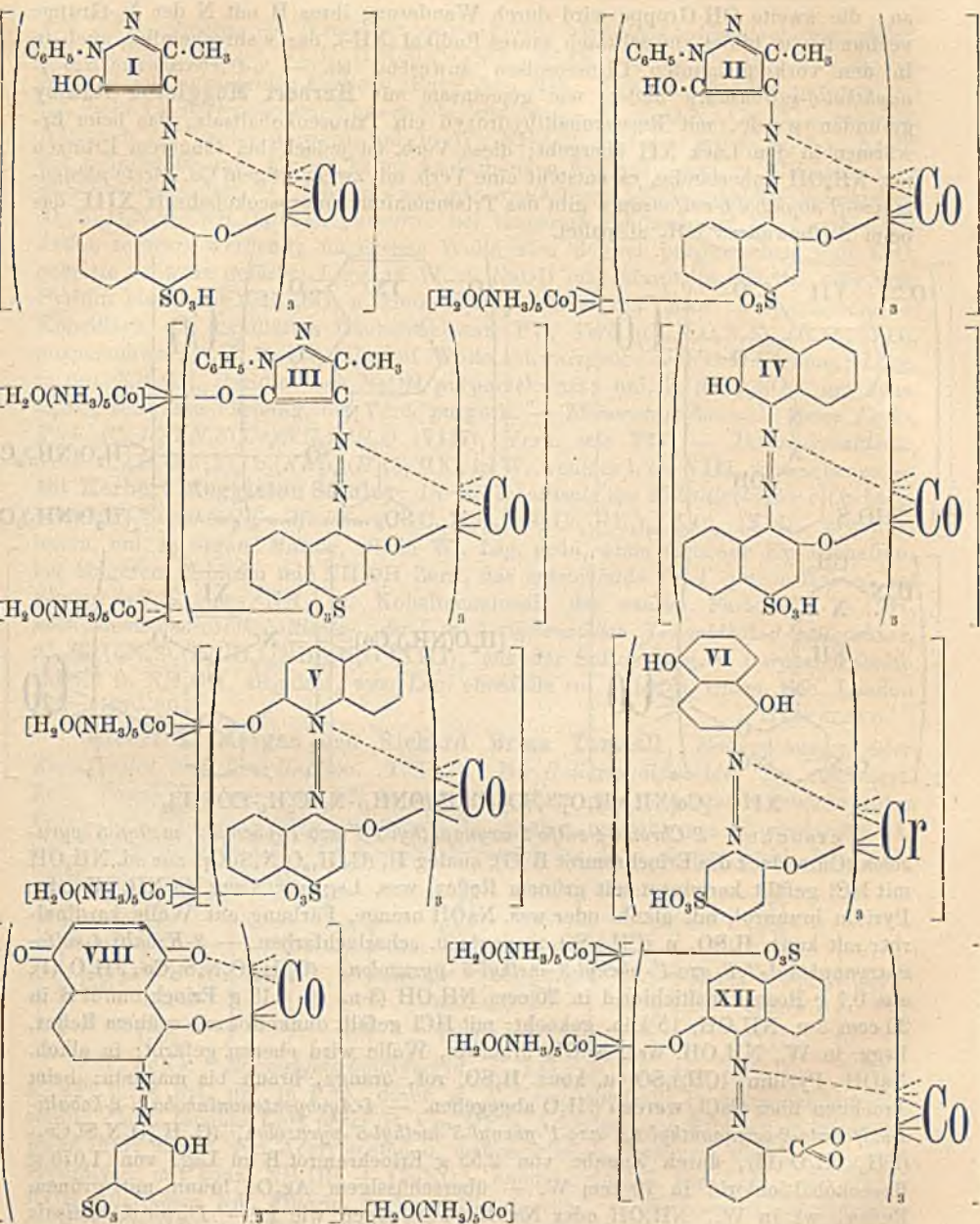
LINDENBAUM.

**K. v. Auwers**, *Zur Konstitution der Acylindazole*. Zu der Arbeit von MEISENHEIMER u. DIEDRICH (vorst. Ref.) bemerkt Vf., daß auch ihm an den „1-Acylindazolen“ neben der Löslichkeit in W. die durch Laugen so leicht erfolgende Ringöffnung aufgefallen sei, während sich weder die stabilen noch labilen „2-Acylindazole“ aufspalten lassen. Die Stabilität gegen Säuren variiert mit der Natur des in das Ausgangsoxim eingeführten Säurerestes. Formel IV. (vorst. Ref.) würde die leichte Aufspaltung infolge der geringen Haltbarkeit des 7-Ringes verstehen lassen. Für die Formel VIII. des Oxydationsprod. fehlt allerdings bisher der Beweis, u. es ist auffällig, daß der Eintritt des O den 7-Ring gegen hydrolyt. Agenzien völlig widerstandsfähig macht. — Die schon früher (v. AUWERS u. ALLARDT, S. 970) geäußerten spektrochem. Bedenken gegen die alte Formulierung der „1-Acylindazole“ haben sich inzwischen verstärkt. Für die stabilen u. labilen Acylindazole berechnen sich nach den früheren Unterss. folgende Mittelwerte:  $E \sum_D^{20} = +0,85$  u.  $+1,60$ ,  $E(\sum_\beta - \sum_\alpha) = +40\%$  u.  $+77\%$ . Dagegen haben neue Unterss. am „1-Acetyl- u. 1-Isovalerylindazol“ (ersteres in Chinolin, letzteres auch in homogenem Zustand) folgende Mittelwerte ergeben:  $E \sum_D^{20} = +3,09$  u.  $+3,00$ ,  $E(\sum_\beta - \sum_\alpha) = +160\%$  (für die Isovalerylverb.). Diese Zahlen lassen sich mit den Indazolformeln nicht vereinigen. Nach Formel IV. würden sich folgende Werte ergeben:  $E \sum_D^{20} = +2,26$  u.  $+2,36$ ,  $E(\sum_\beta - \sum_\alpha) = +160\%$ , doch läßt sich mangels Analogien nicht sagen, ob die Werte mit den Formeln im Einklang stehen. — Die alte Formulierung der „1-Acylindazole“ hat an Wahrscheinlichkeit sehr verloren, aber auch die neue ist noch nicht gesichert. Synthet. Verss. haben bisher keinen Erfolg gehabt. Bezüglich der Isomerie der stabilen u. labilen Acylindazole kann Vf. vorläufig nur bestätigen, daß 3-Acylindazole keinesfalls in Frage kommen (vorst. Ref.), nachdem es neuerdings (noch unveröffentlicht) gelungen ist, auch von 3-substituierten Indazolen isomere Acylverb. zu gewinnen.

Die Darst. der „1-Acylindazole“ ist vereinfacht worden. Man sätt. mit HCl-Gas entweder die Lsg. des Aminooxims in der betreffenden Säure + Säureanhydrid oder die Lsg. des N-Acylaminooxims in der betreffenden Säure oder auch in Eg. u. läßt 2—3 Tage stehen. Dann wird mit Soda neutralisiert, zur Trockne gebracht u. mit Chlf. oder Bzl. extrahiert. — *Jodmethylat des „1-Acetylindazols“*,  $C_{10}H_{11}ON_2J$ . Mit  $CH_3J$  (Rohr, 12 Std.). Braungelbes Pulver, Zers. von 90° ab, ll. in A., zl. in Eg., fast unl. in Ä., Bzl. Wird von Laugen zers. Mit  $C_2H_5ONa$  bildet sich die *Oxyverb.*,  $C_{10}H_{12}O_2N_2$ . Gelb, Zers. bei 120—130°. — Mit Br in Eg. gibt „Acetyl

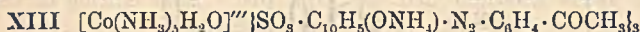
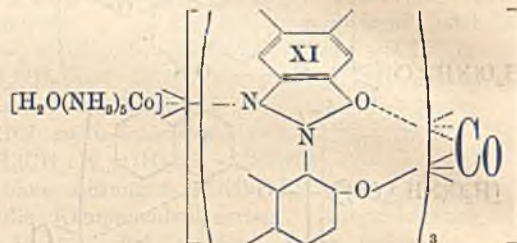
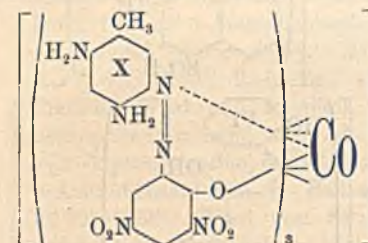
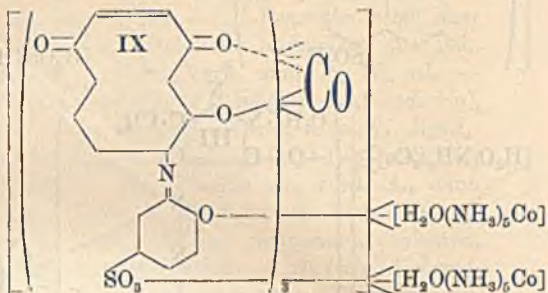
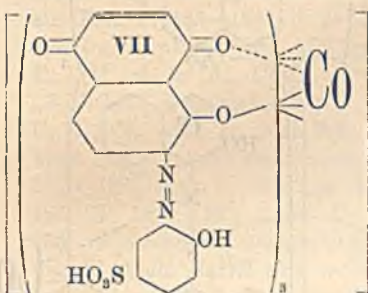
indazol“ eine rote, zersetzliche Verb., die 1—2% weniger Br enthält als ein Dibromid. Mit Br in verd. HCl-Lsg. entsteht eine *Monobromverb.*,  $C_9H_7ON_2Br$ . Gelbe Nadeln u. Blättchen aus A., F. 168—169°, ll. in Bzl., Eg., wl. in A., Ä. — „*1-Isobutyrylindazol*“ oder *4,5-Benzo-7-isopropyl-[hept-1,2,6-oxdiazin]*,  $C_{11}H_{13}ON_2$ . Nadelchen aus Bzl., F. 108—108,5°, ll. in A., Aceton, zl. in Ä., Bzl., wl. in PAe. Nitrat u.  $HgCl_2$ -Verb. sind in W. wl. — „*1-Isovalerylindazol*“ oder *4,5-Benzo-7-isobutyl-[hept-1,2,6-oxdiazin]*,  $C_{12}H_{14}ON_2$ . Nadeln aus Bzl., F. 85—86°, ll. in A., Ä., Chlf., zl. in h. W., wl. in PAe. Nitrat, wl. D.<sup>90,4</sup> 1,0623,  $n_D^{90,4} = 1,58638$ ,  $n_H^{90,4} = 1,59721$ ,  $n_g^{90,4} = 1,62920$ . — *N-Benzoyl-o-aminobenzaldoxim*,  $C_{14}H_{12}O_2N_2$ . Krystalle aus Bzl., F. 163—164°, ll. in A., zl. in Ä., unl. in Bzn. — „*1-Benzoylindazol*“ oder *4,5-Benzo-7-phenyl-[hept-1,2,6-oxdiazin]*,  $C_{14}H_{10}ON_2$ . Gelbliche Nadelchen aus Bzl., F. 141°, zl. in A., Chlf., wl. in Ä. Nitrat u.  $HgCl_2$ -Verb. sind in W. wl. — „*3-Methyl-1-propionylindazol*“ oder *4,5-Benzo-3-methyl-7-äthyl-[hept-1,2,6-oxdiazin]*,  $C_{11}H_{12}ON_2$ . Aus Ä. oder Bzl., F. 138°, ll. in A., zl. in W. Nitrat, ll. in W.  $HgCl_2$ -Verb., wl. — „*1-Formyl-3-phenylindazol*“ oder *4,5-Benzo-3-phenyl-[hept-1,2,6-oxdiazin]*,  $C_{14}H_{10}ON_2$  (vgl. v. AUWERS u. JORDAN, S. 36). Mkr. Nadeln aus verd. A., dann Bzl., F. 167—168°, meist zl.  $HgCl_2$ -Verb., Nadeln. Wird von k. konz. HCl zu N-Formyl-o-aminobenzophenoxim, von h. verd. HCl zu o-Aminobenzophenon, von k. alkoh. NaOH zum n-Oxim des letzteren aufgespalten. — „*1-Acetyl-3-phenylindazol*“ oder *4,5-Benzo-3-phenyl-7-methyl-[hept-1,2,6-oxdiazin]* (l. c.). Wird von sd. konz. HCl zu o-Aminobenzophenon abgebaut. — „*1-Benzoyl-3-phenylindazol*“ oder *4,5-Benzo-3,7-diphenyl-[hept-1,2,6-oxdiazin]*,  $C_{20}H_{14}ON_2$ . Gelbliche Nadeln aus 75%ig. A., F. 168—169°, ll. in Eg., zl. in  $CH_3OH$ , fast unl. in Ä., h. W.  $HgCl_2$ -Verb., Platten. Wird von k. alkoh. Lauge oder sd. alkoh. HCl zu N-Benzoyl-o-aminobenzophenon-n-oxim, von sd. konz. HCl zu o-Aminobenzophenon gespalten. — *o-[α-Oxybenzylamino]-benzaldoxim*,  $C_6H_5(CH:N \cdot OH)[NH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5]$ . Aus o-Aminobenzaldoxim u. Benzaldehyd ohne Lösungsm. Gelbe Blättchen aus Bzl., F. 135—136°. Wird von Säuren in die Komponenten zerlegt. Anhydrierung unter Ringschluß gelang nicht. Mit  $P_2O_5$  in Bzl. entstand etwas Indazol. — *Benzoylverb.*,  $C_{21}H_{18}O_3N_2$ . Nadelchen aus A., F. 138—139°. — *Benzoyl-o-nitrobenzaldoxim*,  $C_{11}H_{10}O_4N_2$ . Blättchen aus A., F. 120—121°. Red. u. Ringschluß gelangen nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1723—30. Marburg, Univ.) LINDENB.

**Gilbert T. Morgan und J. D. Main Smith**, *Untersuchungen über Restaffinität und Koordination*. Teil 20. *Chromi- und Kobaltlacks von Beizenazofarbstoffen*. (19. vgl. S. 1088; vgl. auch MORGAN u. SMITH, Journ. Chem. Soc. London 121. 2866; C. 1923. III. 224.) Es wurden einige *o-Dioxyazofarbstoffe* bzgl. ihrer Lackbildung u. der Zahl der in ihnen vorhandenen „chelate“-Gruppen mittels des zum Nachweis dieser letzteren am besten geeigneten Roseokobaltchlorids bzw. seines Hydroxyds untersucht. Die nachgenannten Farbstoffe enthalten, wie sich aus den Verss. ergibt, nur eine chelate Gruppe. Mit *Eriochromrot B* u. dem Kobaltaminsalz wurde der Lack I, sowie das *Mono-* (II) u. *Diroseosalz* (III) dieses Lackes erhalten. Der I entsprechende Cr-Lack wurde aus dem Farbstoff +  $CrF_3$  in  $NH_4OH$  erhalten. — *Palatinchromschwarz 6 B* + Roseokobaltchlorid geben den Lack IV, mit überschüssigem Roseokobaltihydroxyd entsteht das Diroseosalz V. Der IV entsprechende Cr-Lack entsteht aus dem  $NH_4$ -Salz des Farbstoffs +  $CrF_3$ . — *Diamantschwarz PV* bildet einen Lack (VI) nur mit  $CrF_3$ . Mit Roseokobaltchlorid wird der Farbstoff oxydiert, das Oxydationsprod. bildet einen Lack (VII), der bei Einw. von Roseokobaltihydroxyd die *Mono-* (VIII) u. *Diroseosalze* (IX) bildet. — *Metachrombraun B* liefert nur den einfachen Lack X, ein anscheinend entstandenes Di-kobaltisalz ist nicht beständig. Die B. dieses Salzes ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß der Farbstoff unter tautomerer Umlagerung der  $NH_2$ -Gruppe eine schwach saure  $NH$ -Gruppe bildet. Da die vorliegenden Verss. gezeigt haben, daß



von den beiden OH-Gruppen der untersuchten Farbstoffe nur eine bei der B. der chelaten Gruppe beansprucht wird, war anzunehmen, daß auch Mono-o-oxyazofarbstoffe zur Lackbildung befähigt sein würden. Es wurde *Carmoisin AS*,  $\text{HO}_3\text{S}\cdot\text{C}_{10}\text{N}_6\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$ , mit dem Kobaltamminsalz geprüft, Lackbildung fand jedoch nicht statt; mit Roseokobaltchlorid entstand ein komplexer Trikobaltlack, der auf Neubildung einer OH-Gruppe infolge von Oxydation deutet. Für die stabilen Lacke der Di-o-oxyazofarbstoffe nehmen Vff. die allgemeine Formel XI

an; die zweite OH-Gruppe wird durch Wanderung ihres H mit N der  $N_2$ -Gruppe verbunden u. bildet ein schwach saures Radikal ( $NH^-$ ), das wahrscheinlich auch in den vorhergenannten Diroseosalzen anwesend ist. — *o*-Carboxybenzol-azo- $\beta$ -naphthol-6-sulfonsäure bildet, wie gemeinsam mit Herbert Muggleton Stanley gefunden wurde, mit Roseokobaltihydroxyd ein Triroseokobaltsalz, das beim Erwärmen in den Lack XII übergeht; diese Verb. ist jedoch bei längerem Erhitzen mit  $NH_4OH$  unbeständig, es entsteht eine Verb. mit zweiwertigem Co. Aceto-phenom-azo- $\beta$ -naphthol-6-sulfonsäure gibt das Triammoniummonoroseokobaltsalz XIII, das beim Aufbewahren  $NH_3$  abspaltet.



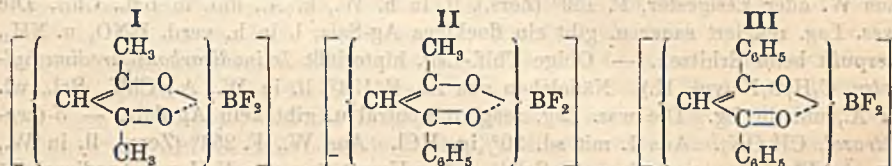
Versuche. 2-Chromi-4-sulfo-2-oxynaphthyl-1,4'-azo-1'-phenyl-3'-methyl-5'-pyrazolon (Chromlack des Eriochromrot B [G], analog I),  $(\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_4\text{S})_3\text{Cr}$ , aus sd.  $NH_4OH$  mit  $HCl$  gefällt karminrot mit grünem Reflex, wss. Lsg. rot, Lsgg. in  $NH_4OH$  oder Pyridin braunrot, mit alkoh. oder wss.  $NaOH$  orange, Färbung auf Wolle kardinalrot; mit konz.  $H_2SO_4$  u.  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  magenta u. scharlachfarben. — 2-Kobalti-4-sulfo-2-oxynaphthyl-1,4'-azo-1'-phenyl-3'-methyl-5'-pyrazolon,  $(\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_4\text{S})_3\text{Co}$ , 9  $H_2O$  (I), aus 0,7 g Rosekobaltchlorid in 20 cem  $NH_4OH$  (3-n.) + 3,18 g Eriochromrot B in 20 cem 3-n.  $NH_4OH$ , 15 Min. gekocht; mit  $HCl$  gefällt dunkelrot mit grünem Reflex, Lsgg. in W.,  $NH_4OH$ , wss.  $NaOH$  braunrot, Wolle wird ebenso gefärbt; in alkoh.  $NaOH$ , Pyridin,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  u. konz.  $H_2SO_4$  rot, orange, braun bis magenta; beim Trocknen über  $CaCl_2$  werden 6  $H_2O$  abgegeben. — 4-Aziopentamminkobalti-2-kobalti-4-sulfonato-2-oxynaphthyl-1,4'-azo-1'-phenyl-3'-methyl-5'-pyrazolon,  $(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_4\text{S})_3\text{Co}_2 \cdot (\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II), durch Zugabe von 2,55 g Eriochromrot B zu Lsg. von 1,075 g Rosekobaltchlorid in 10 cem W. + überschüssigem  $Ag_2O$ , braun mit grünem Reflex, wl. in W.,  $NH_4OH$  oder  $NaOH$ , Färbungen wie I. — Diroseokobaltisalz von I,  $(\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_4\text{S})_3\text{Co}_3(\text{NH}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$  (III), aus 3,2 g Eriochromrot B + 3 g Rosekobaltioxalat + 95 cem  $\frac{1}{4}$ -n.  $Ba(OH)_2$ , braun, Verh. wie vorige. — 2-Chromi-4-sulfo-2-oxynaphthyl-1,4'-azo- $\beta$ -naphtholtrihydrat,  $(\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_2\text{S})_3\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3$  (analog IV), dunkel purpurrot, Lsgg. in W. u. h. wss. oder alkoh.  $NaOH$  purpurrot, in  $NH_4OH$ , Pyridin,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  u. konz.  $H_2SO_4$  violett, Wolle ebenso färbend. — 2-Kobalti-4-sulfo-2-oxynaphthyl-1,1'-azo- $\beta$ -naphthol-trihydrat,  $(\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_2\text{S})_3\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3$  (IV), Lsgg. in W.,  $NH_4OH$ , Pyridin,  $NaOH$  violett, in  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  oder konz.  $H_2SO_4$  blau; Ausfärbungen



auf Wolle ebenso. — *Bisäquopentamminkobalti-2-kobalti-4-sulfonato-2-oxynaphthyl-1,1'-azo-β-naphthoxyd*,  $(C_{20}H_{11}O_5N_2S)_3Co_3(NH_3)_{10}(H_2O)_2$  (V), unl. in W., l. in w. 5-n.  $NH_4OH$  mit purpurroter Farbe u. Entw. von  $NH_3$ ; Lsg. in Pyridin purpurn. — *1-Kobalti-4,6-dinitrophenoxy-2-azo-m-toluyldiamin*,  $(C_{13}H_{11}O_5N_6)_3Co$  (X), schwarz, Ausstrich auf Papier purpurn, unl. in W.,  $NH_4OH$ , Pyridin, wl. in w. 5-n.  $NaOH$  mit grünlich-brauner Farbe; keine Ausfärbungen gebend; Lsgg. in  $(CH_3)_2SO_4$  oder  $H_2SO_4$  rötlichviolett. — *1-Chromi-4-sulfophenoxy-2,2'-azo-1,5'-dioxynaphthalintrihydrat*,  $(C_{16}H_{11}O_6N_2S)_3Cr(H_2O)_3$  (VI), purpurn, bei längerem Erhitzen (auf  $105^\circ$ ) unter Oxydation schwarz werdend; ungebeizte Wolle wird dunkel purpurfarben, mit  $CrO_3$  gebeizte schwarz gefärbt; Lsgg. in W. u.  $NaOH$  magentarot, in  $NH_4OH$  oder wss. Pyridin blau; mit  $(CH_3)_2SO_4$  u. konz.  $H_2SO_4$  dunkelgrün bezw. purpurfarben. — Kobaltlack des oxydierten Diamantschwarz PV, Verb.  $(C_{16}H_9O_2N_7S)_3(H_2O)_3$  (VII), purpurschwarz, unl. in W., gibt auf Wolle schwarzgrüne schlechte Färbung; Lsgg. in 6-n.  $NH_4OH$ , Pyridin, 5-n.  $NaOH$  purpurschwarz; unl. in  $(CH_3)_2SO_4$ ; mit konz.  $H_2SO_4$  schwarze Färbung, bei Verd. purpurn. — *Monoroseokobaltisalz dieses Lacks*, Verb.  $(C_{16}H_9O_7N_2S)_3Co_2(NH_3)_6, H_2O$  (VIII), Verh. wie VII. — *Diroseokobaltisalz*, Verb.  $(C_{16}H_9O_7N_2S)_3Co_3(NH_3)_{10}(H_2O)_2$  (IX), in W. weniger l. als VIII, verh. ebenso. — Mit **Herbert Muggleton Stanley**: *Diroseokobaltisalz des Kobaltlacks der o-Carboxybenzolato-β-naphthol-6-sulfonsäure*,  $(C_{17}H_9O_8N_2S)_3Co_3(NH_3)_{10}(H_2O)_2$  (XII), grünlich-braun, unl. in organ. Mitteln, wl. in W., Lsg. grün, ohne färbende Eigenschaften; bei längerem Erhitzen mit  $NH_4OH$  Zers., das entstehende Prod. (purpurfarben) hat Eigenschaften eines  $NH_4$ - u. Kobaltamminsalz des sauren Farbstoffs. — *Triammoniummonoroseokobaltisalz der m-Acetylbenzolato-β-naphthol-6-sulfonsäure*,  $(C_{18}H_{12}O_8N_2S)_3Co(NH_3)_6(NH_4)_3H_2O$  (XIII), aus der Sulfonsäure + Purpurekobaltchlorid in  $NH_4OH$ , ziegelrot, wss. Lsg. ebenfalls rot. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1731–39.)

HABERLAND.

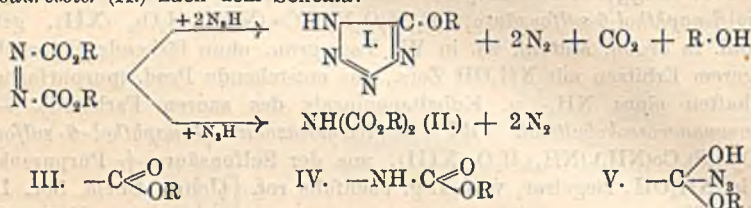
**Gilbert T. Morgan** und **Richard Brian Tunstall**, *Untersuchungen über Restaffinität und Koordination*. Teil 21. *Bor-β-diketondifluoride*. (20. vgl. vorst. Ref.). Durch Einleiten von  $BF_3$  in eine konz. Lsg. von *Acetylaceton* entsteht unter Entw. von HF *Boracetylaceton difluorid* (I), analog entsteht aus *Benzoylaceton* II, aus *Dibenzoylmethan* III. Die Koordinationszahl des B in diesen Verbb. ist 4; die Verbb. sind nicht ionisiert.



Versuche. *Boracetylaceton difluorid*,  $C_8H_8O_2F_2B$  (I), aus Chlf.-Lg. Tafeln, F.  $43^\circ$ , ll. in Bzl., unl. in PAe., durch w. A. Zers., ebenfalls in ungereinigtem Zustande durch feuchte Luft unter B. von HF u. Acetylaceton; Erhitzen in trockenem Rohr führt zur B. von Acetylaceton u. wahrscheinlich Borsäure; durch verd. HCl Hydrolyse; mit konz.  $NH_4OH$  +  $Ca(NO_3)_2$  entsteht ein Nd. von  $CaF_2$ ; mit alkoh. KOH gelatinöser Nd., Fluorid- u. Borat-Rkk. gebend. — *Borbenzoylaceton difluorid*,  $C_{10}H_8O_2F_2B$  (II), aus Bzl. stark lichtbrechende Prismen, aus Chlf. Rhomboeder, F.  $155^\circ$ . — *Bordibenzoylmethandifluorid*,  $C_{18}H_{11}O_2F_2B$  (III), Darst. bei  $0^\circ$ ; aus h. Chlf. gelbe Nadeln, F.  $191^\circ$ , wl. in PAe. — Zur Best. von C u. H in diesen Verbb. wurden die Verbrennungsröhren mit einer Mischung von Bleichromat u. gekörntem CuO beschickt, hierauf folgte eine Rolle Asbestpapier, in der 10 cm  $PbO_2$  (auf ca.  $400^\circ$  erhitzt) sich befinden; die Substanz wird im Schiffchen mit ihrem doppelten Gewicht CuO gemischt. — Best. von F: die Substanz wird mit 10 cem  $30\%$ ig. KOH vollständig hydrolysiert, danach gibt man 5 g  $NH_4NO_3$ , 250 cem sd.

W. u. 0,5—1 g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  zu u. kocht 5 Min. Nach 1-std. Erwärmen auf dem Wasserbad wird der Nd. mit 0,1%ig.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  gewaschen u. nach dem Trocknen verbrannt; Best. als  $\text{CaF}_2$ . Bei III entsteht hierbei auch  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ca}$ , zu seiner Entfernung wird nach der Veraschung zweimal auf dem Wasserbad mit 1 ccm Eg. eingedampft u. der Rückstand zur Entfernung von Ca-Acetat mit sd. W. extrahiert. — Best. von B: nach vollständiger Verseifung mit KOH wird das Filtrat zu einem bestimmten Vol. aufgefüllt (25 ccm hiervon sollen weniger als 0,1 g Borsäure enthalten), mit HCl schwach lackmussauer gemacht u. mit 10 ccm 10%ig.  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. versetzt, um Fluorid u. Carbonat zu fällen; 10 ccm 25%ig. KJ + 10 ccm gesätt.  $\text{NaJO}_3$ -Lsg. werden zugefügt, J (unter Benutzung von Stärke) mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  wird entfernt u. die neutrale Lsg. zu 0,1-n. NaOH gefügt, bis durch Phenolphthalein Rotfärbung eintritt. 2 g Mannit werden dann zugegeben u. die Alkalititration der entfärbten Lsg. bis zur erneuten Rotfärbung fortgesetzt. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1963—67. Edgbaston, Univ. of Birmingham.) HABERLAND.

**R. Stollé und G. Adam, Über die Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf Azodicarbonsäureester.** Die schon von STOLLÉ u. LEFFLER (S. 323) erwähnte Rk. ist jetzt aufgeklärt worden. Es entstehen dabei 5-Alkoxytetrazol (I.) u. Iminodicarbonsäureester (II.) nach dem Schema:

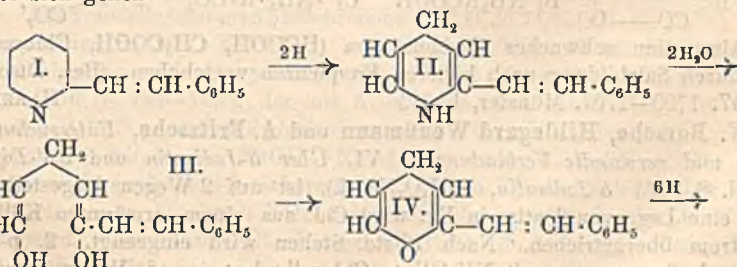


Folgender Rk.-Verlauf wird angenommen: 1.  $(\text{N} \cdot \text{CO}_2\text{R})_2 + \text{N}_3\text{H} = 2\text{N}_2 + \text{III.} + \text{IV.}$  — 2.  $\text{III.} + \text{N}_3\text{H} = \text{V.}$  — 3.  $\text{IV.} + \text{V.} = \text{H}_2\text{O} + 1\text{-Carboalkoxy-5-alkoxytetrazol.}$  Dieses wird zu I. verseift. — 4.  $\text{III.} + \text{IV.} = \text{II.}$  — 1 Mol. Azodicarbonsäuredimethylester u. 2 Mol.  $\text{N}_3\text{H}$  in Amyläther werden unter anfänglicher Kühlung 12 Stdn. sich selbst überlassen u. die ausgefallenen Krystalle mit Chlf. behandelt. Der unl. Teil ist 5-Methoxytetrazol,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_4$  (vgl. I.). Blättchen aus W. oder Essigester, F. 159° (Zers.), ll. in h. W., k. A., unl. in Bzl., Chlf. Die wss. Lsg. reagiert sauer u. gibt ein flockiges Ag-Salz, l. in h. verd.  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{NH}_3$ , verpufft beim Erhitzen. — Obige Chlf.-Lsg. hinterläßt Iminodicarbonsäuredimethylester,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{N}$  (vgl. II.). Nadelchen aus Ä., F. 134°, ll. in W., A., Chlf., Bzl., wl. in Ä., unl. in Lg. Die wss. Lsg. reagiert neutral u. gibt kein Ag-Salz. — 5-Oxytetrazol,  $\text{CH}_2\text{ON}_4$ . Aus I. mit sd. 20%ig. HCl. Aus W., F. 254° (Zers.), ll. in W., A., Ä. Flockiges, explosives Ag-Salz. — Die Umsetzung von  $\text{N}_3\text{H}$  mit Azodicarbonsäurediäthylester verläuft träger (2 Tage). Das Rk.-Prod. fällt nur teilweise aus, der Rest wird aus der eingeeengten Mutterlauge mit W. ausgeschüttelt. Dann wird mit  $\text{AgNO}_3$  gefällt u. das Ag-Salz mit  $\text{H}_2\text{S}$  zerlegt. 5-Äthoxytetrazol,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{ON}_4$ , Nadelchen aus Bzl. (mit Krystallbenzol), F. 98°, meist ll. — Das Filtrat vom Ag-Salz liefert durch Ausäthern Iminodicarbonsäurediäthylester, F. 48°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1656—59. Heidelberg, Univ.) LINDENBAUM.

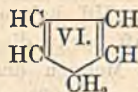
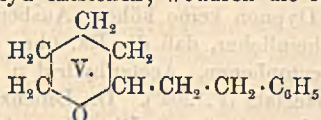
**W. Dilthey und J. Fischer, Die Reaktionsfähigkeit  $\alpha$ - und  $\gamma$ -ständiger Methylgruppen in Pyryliumsalzen.** (Über Pyryliumverbindungen, XIII.) (XII. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1012; C. 1923. III. 229.) Wie in der XII. Mitt. am 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz u. jetzt an weiteren Beispielen gezeigt wird, reagieren  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -ständige  $\text{CH}_3$ -Gruppen in Pyryliumsalzen allgemein mit aromat. Aldehyden. Inzwischen haben BUCK u. HEILBRON (Journ. Chem. Soc. London 123. 2521; C. 1924. I. 2137) dieselbe Beobachtung in der Benzopyryliumreihe gemacht. Die

Styrylpyryliumsalze entsprechen in der Farbttönung der Erfahrung, daß der bathochrome Einfluß in  $\alpha$  größer ist als in  $\gamma$ . — Für die B. der 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalze aus Acetophenon u. Acetanhydrid Dypnon als notwendiges Zwischenprod. anzunehmen (vgl. SCHNEIDER u. SACK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1786; C. 1923. III. 558), ist unlog., da Dypnon keine höhere Ausbeute liefert als Acetophenon. Vff. halten es für wahrscheinlicher, daß die Rk. über das Benzoyl-aceton verläuft, denn dieses gibt mit Acetophenon, Acetanhydrid u. konz.  $H_2SO_4$  beträchtliche Mengen des Pyryliumsulfoacetats (F. 204°). Da Dibenzoylmethan u. Acetophenon sogar 80% Pyryliumsalz liefern, dürfte die Rk. allgemein gültig sein. — 2-Styryl-4,6-diphenylpyryliumsalze. Aus 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz u. Benzaldehyd. *Fe-Salz* (vgl. XII. Mitt.). *Perchlorat*,  $C_{28}H_{10}O_6Cl$ , gelbrote Krystalle, F. 235°. — 2-[4'-Methoxystyryl]-4,6-diphenylpyryliumsalze. Mit Anisaldehyd. *Fe-Salz*,  $C_{26}H_{12}O_2Cl_4Fe$ , braunrote, grünschillernde Krystalle, F. 198°. *Perchlorat*,  $C_{28}H_{21}O_6Cl$ , rote Krystalle, F. 228—229°. — 2-[4'-Oxystyryl]-4,6-diphenylpyryliumsalze. Mit p-Oxybenzaldehyd. *Fe-Salz*,  $C_{25}H_{19}O_2Cl_4Fe$ , dunkelblaue, violettglänzende Krystalle, F. 172°, in Eg. blaue Fluorescenz. *Perchlorat*,  $C_{26}H_{19}O_6Cl$ , violettrote Krystalle, F. 254°. — 2-[2'-Oxystyryl]-4,6-diphenylpyryliumsalze. Mit Salicylaldehyd. *Fe-Salz*,  $C_{26}H_{10}O_2Cl_4Fe$ , dunkelbraune Krystalle, F. 174°. *Perchlorat*,  $C_{28}H_{10}O_6Cl$ , dunkelviolettrote Krystalle, F. 248°, in Eg. bläuliche Fluorescenz. — 2-[ $\beta$ -Styrylviny]l]-4,6-diphenylpyryliumsalze. Mit Zimtaldehyd. *Fe-Salz*,  $C_{27}H_{21}OCl_4Fe$ , dunkelbraunrote Krystalle, F. 236°. *Perchlorat*,  $C_{27}H_{21}O_6Cl$ , tiefblauviolette Krystalle, F. 255°. — 4-Styryl-2,6-diphenylpyryliumperchlorat,  $C_{25}H_{19}O_5Cl$ . Aus 4-Methyl-2,6-diphenylpyryliumsalz. Gelbe Krystalle, F. 254—255°, in Eg. gelbe Fluorescenz. — 4-[4'-Methoxystyryl]-2,6-diphenylpyryliumperchlorat,  $C_{26}H_{21}O_6Cl$ . Orangerote Nadeln, F. 272°. — 4-[4'-Oxystyryl]-2,6-diphenylpyryliumperchlorat,  $C_{28}H_{19}O_6Cl$ . Rotviolette Krystalle, F. 265°, in Eg. blaue Fluorescenz. — 4-[2'-Oxystyryl]-2,6-diphenylpyryliumperchlorat,  $C_{28}H_{10}O_6Cl$ . Violettrote Krystalle, F. 243—244°, bläuliche Fluorescenz. — 4-[ $\beta$ -Styrylviny]l]-2,6-diphenylpyryliumperchlorat,  $C_{27}H_{21}O_6Cl$ . Blauviolette Krystalle, F. 240°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1653—56. Bonn, Univ.) LINDENBAUM.

Brian Duncan Shaw, *Aufspaltung des Pyridinkerns während der Reduktion*. Daß Pyridincarbonsäuren bei Red. zu N-freien Prodd. aufgespalten werden, ist bekannt (vgl. MUMM u. BRODERSEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2295; C. 1924. I. 193). Es hat sich gezeigt, daß auch Pyridin selbst, wenn man bei der Red. nach LADENBURG 95%ig. A. statt absol. A. verwendet, fast kein Piperidin gibt, sondern unter Entw. von  $NH_3$  neben etwas farblosem, flüchtigem gesätt. Öl (vielleicht *Pentamethylenoxyd*) als Hauptprod. ein N-freies Harz liefert. Quantitative Verss. mit bestimmten Mengen Na zeigten, daß die Ringspaltung nach Umwandlung in die Dihydrostufe eintritt. Sie tritt ebenfalls bei anderen, den Pyridinkern enthaltenden Substanzen (*Picolinen*, *2,6-Lutidin*, *2-Methyl-5-äthylpyridin*, *1-Äthylpyridon*, *2-Aminopyridin*) ein. Die klarsten Ergebnisse wurden bei *Stilbazol* (I.) erreicht, das als Hauptprod. *2,3-Phenyläthyltetrahydropyran* (V.) liefert. Danach dürfte der Verlauf der Rk. folgendermaßen vor sich gehen:

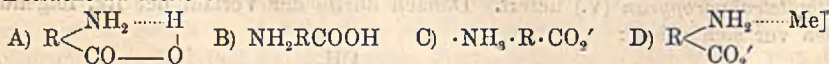


Nach Analogie des Cyclopentadiens (VI.), in dem der H der  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch Metall ersetzbar ist, muß 1,4-Dihydrostilbazol (II.) die Eigenschaften eines Säureamids haben, was die Hydrolyse zum Diol (III.) erklärt. Aus Pyridin würde dabei Glutardialdehyd entstehen, wodurch die reichliche B. von Harz verständlich wird.



— Bei *Chinolin* oder *Isochinolin* gelang die Aufspaltung nicht, wahrscheinlich ist hier das erste Prod. kein 1,4-, sondern ein beständiges 1,2-Dihydroprod. (vgl. MILLS u. SMITH, Journ. Chem. Soc. London 121. 2724; C. 1923. I. 760). — 2- $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -thyltetrahydro $\gamma$ pyran,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$  (V.), Tafeln (aus PAe.), F. 77°, Kp.<sub>15</sub> 185–195°, all. in den meisten organ. Lösungsm., wl. in PAe. Gibt mit HBr u. HJ unbeständige Dihalogenderiv. des Phenylheptans. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1930–34. Nottingham, Univ. Coll.) SPIEGEL.

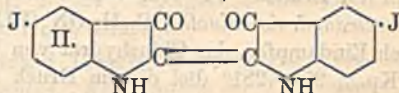
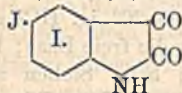
H. Ley und F. H. Zschacke, *Konstitutionsbestimmung auf spektroskopischem Wege.* — Zur Konstitution der Aminosäuren I. Piperidoessigsäure (I) zeigt in W. eine wesentlich schwächere Absorption als Piperidin; ihre Absorptionskurve fällt in die Nähe der des Na-Acetats, woraus hervorgeht, daß die offene Konst.  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$  (allgemein  $\text{H}_2\text{NRCOOH}$ ) für I ausgeschlossen ist, denn die umfangreiche  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$ -Gruppe könnte opt. nicht unwirksam bleiben; es muß daher angenommen werden, daß der aminische Teil des Mol. durch die COOH-Gruppe abgesätt. wird (B. einer besonderen „Salzform“) u. somit opt. unwirksam bleibt. Durch Zugabe von Alkali wird die Absorption bedeutend verstärkt, die „Salzform“ geht in die konstitutiv eindeutige Ionenform  $\text{H}_2\text{NR}\cdot\text{COO}'$  über, die  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$ -Gruppe kann ihre bathochrome Wrkg. entfalten. — Der *Äthylester* von I absorbiert beträchtlich stärker als das Na-Salz, dieses ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß das N-Atom im Ester anders gebunden ist als im stark dissoziierten Na-Salz. Das *Chlorhydrat* von I absorbiert stärker als I, jedoch schwächer als das Na-Salz; dies gilt somit auch für das in Lsg. enthaltene Kation  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ . Verschiedene Steilheit im Verlauf der Absorptionskurven deutet auf etwas verschiedene Struktur der Banden. Der Säure I muß entweder Konst. A oder C zukommen; durch absorptiometr. Messungen läßt sich eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln nicht treffen; Konst. B ist ausgeschlossen, da die Absorption von I dann zwischen der des Na-Salzes u. des Esters liegen müßte. Aromat. Aminosäuren, sowie die Säuren der Pyridinreihe zeigen nach ihrem spektralen Verh., daß in ihren Lsgg. Form B gegenüber A u. C bedeutend vorherrscht (vgl. BJERRUM, Ztschr. f. physik. Chem. 104. 147; C. 1923. I. 1575). Bei inneren Metallkomplexsalzen (z. B. Glycinkupfer) wäre eventuell auch eine der Form C analoge Form D in Betracht zu ziehen.



Die Absorption schwacher Carbonsäuren ( $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , Chloressigsäure) wird durch Salzbildung nach höheren Frequenzen verschoben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1700–1707. Münster, Univ.) HABERLAND.

W. Borsche, Hildegard Weußmann und A. Fritzsche, *Untersuchungen über Isatin und verwandte Verbindungen.* VI. Über 5-Jodisatin und 5,5'-Dijodindigo. (V. vgl. S. 967.) 5-Jodisatin,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{NJ}$  (I.), ist auf 2 Wegen dargestellt worden. 1. In eine Lsg. von Isatin in Eg. wird ClJ aus einem erwärmten Kölbchen im  $\text{CO}_2$ -Strom übergetrieben. Nach 12-std. Stehen wird eingeeengt. 2. p-Jodanilin wird nach SANDMEYER mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  u. Chloralhydrat in sd. W. in *Isonitrosoacet-*

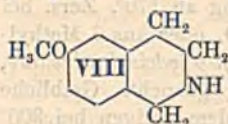
*p*-jodanilid,  $J \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : N \cdot OH$ , übergeführt. Nach Umfällen aus NaOH gelblichweiße Blättchen aus h. W., F. 180—182°. Diese Verb. wird mit konz.  $H_2SO_4$   $\frac{1}{4}$  Stde. erwärmt, dann mit Eiswasser gefällt. Jodisatin bildet rote Täfelchen aus A., dunkelrote Prismen aus Eg., F. 264—265°. — *Hydrazon*,  $C_8H_5ON_3J$ . Mit  $N_2H_4 \cdot H_2O$  in A. Dunkelgelbe Nadeln aus A., Verfärbung ab 170°, Zers. bei 240°. — *1-Methyl-5-jodisatin*,  $C_9H_9O_2NJ$ . Aus I. mit  $(CH_3)_2SO_4$  oder aus 1-Methylisatin mit ClJ. Dunkelrote Nadeln aus A., F. 175°. — *2-Methyl-6-jodcinchoninsäure*,  $C_{11}H_9O_2NJ$ . I. wird mit Aceton, 25%ig. KOH u. A. 1 Tag gekocht. Gelbliche Nadelchen aus A., F. 290°. — *6-Jodchinaldin*,  $C_{10}H_9NJ$ . Aus dem vorigen bei 300° im Luftstrom u. Vakuumdest. Nadeln aus verd. A., F. 107—108°. Pikrat, gelbe Blättchen aus A., F. 194—195°. — *2-Phenyl-6-jodcinchoninsäure (6-Jodatophan)*,  $C_{16}H_{10}O_2NJ$ . Analog mit Acetophenon. Gelbliche Nadelchen aus A., F. 249—250° (vgl. D. R. P. 288303; C. 1915. II. 1268). — *2-Phenyl-6-jodchinolin*,  $C_{15}H_{10}NJ$ . Aus dem vorigen bei 260—270°. Gelbliche Prismen aus A., F. 143—144°, ll. in Bzl., Chlf. — *2-Oxy-6-jodcinchoninsäure*,  $C_{10}H_9O_3NJ$ . Analog mit Malonsäure. Goldgelbe Blättchen, F. über 320°. — *2-Chlor-6-jodcinchoninsäure*,  $C_{10}H_8O_2NClJ$ . Aus dem vorigen mit  $PCl_5$  in  $POCl_3$  (Wasserbad, 3 Stdn.), Füllen mit Eis u. Ausziehen des Prod. mit Soda. Nadelchen aus verd. A., F. 215—216°. Red. zur 6-Jodcinchoninsäure gelang bisher nicht. — Das in Soda unl. Nebenprod. ist *2-Oxy-6-jodcinchoninsäurechlorid*,  $C_{10}H_8O_2NClJ$ . Gelblichweiße Nadeln aus A., F. 265—266°.



*5-Jodisatinchlorid*,  $C_8H_5ONClJ$ . Aus I. mit  $PCl_5$  in Bzl. Braune Nadeln, F. 226—228°. — *5-Jodisatin-2-anilid*,  $C_{11}H_9ON_2J$ . Aus dem vorigen mit Anilin in Bzl. (Wasserbad). Ein gelbrotes Nebenprod. wird mit w. A. entfernt. Violettstichig schwarze Nadeln, F. 223—224°, ll. in w. Bzl., wl. in sd. A. — *5,5'-Dijodindigo*,  $C_{16}H_8O_2N_2J_2$  (II). Aus dem vorigen in Bzl. durch Schütteln mit  $(NH_4)_2S$ -Lsg., Auskochen mit A. u. Waschen mit  $CS_2$ . Dunkelblaues Pulver, verkohlt bei hoher Temp. Schwieriger mit alkal. Hydrosulfit verküppbar als Dibromindigo; die Nuancen beider Farbstoffe auf Seide u. Baumwolle sind fast gleich. — II. wurde auch auf folgendem Wege darzustellen versucht. — *5-Jodanthranilsäure*,  $C_7H_5O_2NJ$ . Besser als nach GROTHE (Journ. f. prakt. Ch. 18. 327 [1879]) aus Anthranilsäure in Eg. mit ClJ. Prismen aus verd. A., F. 212—214° (Zers.), wl. in W., ll. in A. u. h. Eg. — *5-Jodacetanthranilsäure*,  $C_9H_7O_3NJ$ . Mit Acetanhydrid bei 130° (1 Stde.). Nadeln aus A., F. 241—242°. — Aus Acetantranilsäure in Eg. u. 1 Mol. ClJ entsteht nicht die vorige Verb., sondern mit ca. 40% Ausbeute *3,5-Dijodanthranilsäure*,  $C_7H_5O_2NJ_2$ . Trennung vom Ausgangsmaterial durch Auskochen mit W. Nadeln aus A., F. 232—233°, unl. in verd. Säuren. — Mit 2 Mol. ClJ bildet sich außer Dijodanthranilsäure ziemlich viel des bekannten *2,4,6-Trijodanilin*,  $C_6H_4NJ_3$ . Gelbe Prismen aus A. oder Eg., F. 185°. — Der Verlauf dieser Rkk. bedarf noch der Klärung. — *2-[Cyanmethylamino]-5-jodbenzoesäure*,  $C_8H_5J(CO_2H)(NH \cdot CH_2 \cdot CN)$ . Aus 5-Jodanthranilsäure in wss. KCN-Lsg. mit 40%ig.  $CH_2O$  (Wasserbad, 1 Stde.), Füllen mit Essigsäure. Die Hauptmenge des Nd. ist ein gelber, amorpher, noch unbekannter Stoff (F. 184—186°), der mit A. entfernt wird. Der Rückstand bildet Platten aus A., F. 217°. — *5-Jod-2-glycinobenzoessäure*,  $C_8H_5J(CO_2H)(NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H)$ . Aus dem vorigen mit h. 3-n. NaOH. Nadeln aus verd. A., F. 207—208°. Wird vorteilhafter aus Phenylglycin-o-carbonsäure u. ClJ in Eg. dargestellt. Die Überführung der Säure in II. durch KOH-Schmelze gelang nicht, da das J teilweise abgespalten wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1770—75. Göttingen, Univ.) LB.

Louis Helfer, Über das 6-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin. Die Darst.

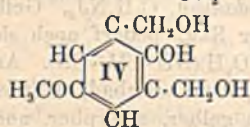
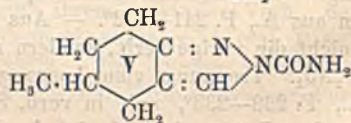
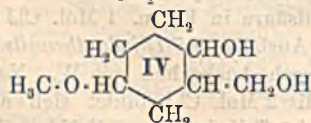
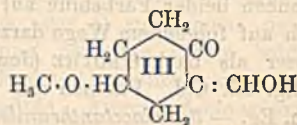
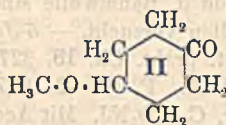
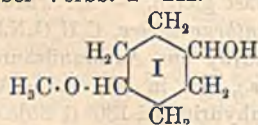
dieser Verb. (VIII) gelang auf folgendem Wege: I  $C_6H_4(CHO)(OCH_3)^3 \rightarrow$   
 II  $C_6H_4(CH:CHCOOH)(OCH_3)^3 \rightarrow$  III  $C_6H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH)(OCH_3)^3 \rightarrow$   
 IV  $C_6H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3)(OCH_3)^3 \rightarrow$  V  $C_6H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CONH_2)(OCH_3)^3 \rightarrow$   
 VI  $C_6H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)(OCH_3)^3 \rightarrow$  VII  $C_6H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:CH_3)(OCH_3)^3 \rightarrow$  VIII.



Die Konst. dieser Verb. wird dadurch sicher gestellt, daß bei der Oxydation 4-Methoxy-1,2-benzoldicarbonsäure u. ihr Imid gebildet werden.

Versuche. 3-Methoxybenzaldehyd (I), Kp.<sub>12</sub> 109 bis 110°. — 3-Methoxyzimtsäure (II), Darst. nach BAUER u. VOGEL (Journ. f. prakt. Ch. 88. 340; C. 1913. II. 1477); die Ausbeute wird erheblich verbessert, wenn die Dauer des Erhitzens auf das dreifache ausgedehnt wird; F. 117—118°. —  $\beta$ -3-Methoxyphenylpropionsäure (III), aus voriger mittels 4/10 ig. Na-Amalgam; aus W. F. 50°; Methylester,  $C_{11}H_{14}O_3$  (IV), F. 29—30°, Kp.<sub>14</sub> 150 bis 152°. —  $\beta$ -3-Methoxyphenylpropionamid,  $C_{10}H_{13}O_2N$  (V), durch Vakuumdest. Nadeln, F. 56°, Kp.<sub>9</sub> 218—219°. —  $\beta$ -3-Methoxyäthylphenylamin,  $C_9H_{13}ON$  (VI), aus vorigem mittels Br + KOH bei 60°, Kp.<sub>7</sub> 122—123°, Kp.<sub>738</sub> 247—248°, wl. in W., Ä. u. Chlf., beim Stehen an Luft bilden sich Prismen des Carbonats; Chlorhydrat F. 145 bis 146°, sehr hygroskop.; Pikrat F. 134°; Chloroplatinat F. 204—205° (Zers.). — Methylen- $\beta$ -3-methoxyphenyläthylamin (VII), Darst. durch Zutropfenlassen von  $CH_2O$  zu VI u. 1std. Erhitzen auf dem Wasserbad; sehr zähes, farbloses Öl. — 6-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin,  $C_{10}H_{13}ON$  (VIII), aus VII in 20/10 ig. HCl gel. entsteht durch Eindampfen das Chlorhydrat von VIII, hieraus die freie Base; Kp.<sub>8</sub> 143 bis 144°, Kp.<sub>738</sub> 279—281° (bei diesem Druck starke Zers.); beim Stehen an Luft kristallisiert das Carbonat aus; Chlorhydrat Nadeln, F. 233—234°; Pikrat gelbe Nadeln, F. 173—174° (Zers.); Chloroplatinat orangefarbt, F. 198°; Nitrosamin gelbes Öl, gibt bei der Liebermannschen Rk. Blaufärbung. Oxydation von VIII mittels  $KMnO_4$  gibt 4-Methoxy-1,2-benzoldicarbonsäure; Anhydrid aus  $CH_3COOH$  F. 98° u. Imid der Säure, F. 231°. (Helv. chim. Acta 7. 945—50.) HABERLAND.

Louis Helfer, Über das 2-Oxy-5-methoxycyclohexylcarbinol. (Vgl. vorst. Ref.) Die Darst. der Verb. (IV) geschah ausgehend von Hydrochinonmonomethyläther über Verbb. I—III.

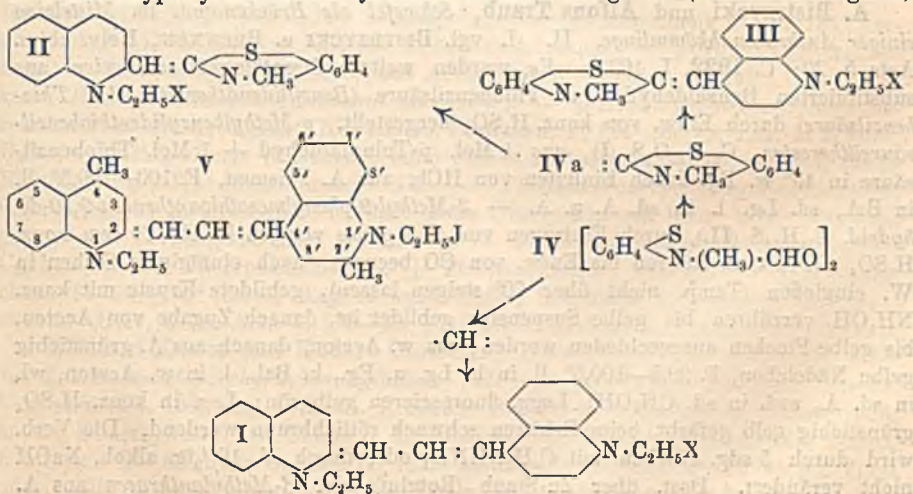


Versuche. Hydrochinonmonomethyläther; die von ULLMANN (LIEBIGS Ann. 327. 116. [1903]) angegebene Darstellungsmethode wurde verbessert: 100 g Hydrochinon gel. in 100 g NaOH + 600 ccm W. werden mit 100 ccm  $(CH_3)_2SO_4$  versetzt u. in verschlossenem Gefäß 2 Stdn. gerührt; durch Filtrieren wird die alkal. Lsg. von gleichzeitig gebildetem Dimethyläther getrennt u. angesäuert; Extraktion des Monoäthers mit Bzl. F. 53°, Kp.<sub>736</sub> 239°. — Monomethyläther des Cyclohexan-1,4-diols,  $C_8H_{14}O_2$  (I), aus vorigem durch Hydrierung nach SABATIER (Ni-Katalysator, 130—135°); äth. riechende Fl., Kp.<sub>731</sub> 204—205°, l. in W. u. organ. Mitteln; wss. Lsg. entfärbt  $KMnO_4$ ; mit  $FeCl_3$  keine Färbung; Acetylderiv.,  $C_9H_{16}O_3$ , Kp.<sub>12</sub> 102—103°. — 4-Methoxycyclohexanon,  $C_7H_{12}O_2$  (II), aus I mittels  $K_2Cr_2O_7$  +  $H_2SO_4$ , Kp.<sub>9</sub> 72°, Kp.<sub>726</sub> 200—201°

(nimmt hierbei empyreumat. Geruch an); l. in W. u. organ. Mitteln; *Semicarbazon* F. 178°. Dehydrierung von II nach der Methode von BOUVEAULT (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 120 [1908]) bei 300—310° (bei gewöhnlichem Druck) führt zu einer in W. unl. stark terpenartig riechenden Fl., die kein Keton ist. — *2-Oxymethylen-4-methoxy-cyclohexanon*,  $C_8H_{12}O_3$  (III); Darst. durch Zugabe eines Gemisches von II + Ameisensäureisoamylester zu  $C_2H_5ONa$ -Lsg. in Ä. + A., nach 12-stdg. Stehen wird die abgeschiedene Na-Verb. in W. gel. u. nach Waschen mit Ä. mit 30%ig.  $CH_3COOH$  zers.; geht beim Aufbewahren (auch unter Lichtabschluß) in zähes rotes Öl über; ein krystallisierendes Semicarbazon konnte nicht erhalten werden. — *2-Oxy-5-methoxycyclohexylcarbinol*,  $C_9H_{16}O_3$  (IV), aus III in A. mittels Na; ölig, Kp.<sub>13</sub> 172—174°; l. in W., A. u. Ä. — *2-Oxymethylen-4-methylcyclohexanon*,  $C_9H_{12}O_2$ , Darst. analog III; Kp.<sub>10</sub> 81—82°; mit  $FeCl_3$  violettrote Färbung; gibt mit Semicarbazid anscheinend ein *cycl. Semicarbazon*,  $C_9H_{13}ON_3$  (V), F. 161°. — *2-Oxy-5-methylcyclohexylcarbinol*,  $C_9H_{16}O_2$ , aus vorigem durch Red.; aus Essigester Prismen, F. 70°, l. in W., A., Ä. u. sd. Lg., unl. in PAe. — *2-Oxy-5-methoxybenzylalkohol*,  $C_9H_{10}O_3$ , aus Hydrochinonmonomethyläther +  $CH_2O$  in W. in Ggw. von  $Ca(OH)_2$ ; nach 4-tägigem Stehen mit  $CH_3COOH$  angesäuert mit Ä. extrahiert; aus Bzl. + PAe. Blättchen, F. 81°; nicht ohne Zers. destillierbar; wl. in k. W., Ä., Chlf., Bzl., Xylol; l. in A. u. Aceton, unl. in Lg. u. PAe., wss. Lsg. +  $FeCl_3$  Blaufärbung. Aus dem äth. Extrakt oder aus der angesäuerten Lsg. krystallisiert der Dialkohol, *Verb.*  $C_9H_{12}O_3$  (VI), farblose Blättchen, F. 127°, weniger l. in organ. Mitteln als voriger. (Helv. chim. Acta 7. 950—56. Genf, Univ.)

HABERLAND.

William Hobson Mills und Ronald Charles Odams, *Die Cyaninfarbstoffe*. Teil VIII. *Synthese eines 2,4'-Carbocyanins*. *Konstitution der Dicyanine*. (VII. vgl. MILLS u. BRAUNHOLTZ, Journ. Chem. Soc. London 123. 2804; C. 1924. I. 1383.) Durch Kondensation von Chinalidinäthylnitrat + Lepidinäthylnitrat in Pyridin mit Di-o-formylmethylaminodiphenyldisulfid (IV), wurden neben wenig *Pinacyanol*, *Kryptocyanin* u. *Bis-2-methylbenzothiazolin-1,1-spiran* erhalten: das *2,4'-Carbocyanin* (I), als Hauptprod., ferner *Thiopseudocyanin* (II) u. *Thioisocyanin* (III). Ihre B. ist damit zu erklären, daß das Disulfid nicht nur den Rest IVa liefert, der mit den  $CH_2$ -Gruppen der Basen einzeln reagiert, sondern daß zugleich auch ein  $CH$ :Rest entsteht, der mit je einem Mol. des Basengemischs I bildet. Das Absorptionsspektrum des neuen Farbstoffs I, der ein guter Sensibilisator für Rot ist, nimmt zwischen Kryptocyanin u. Pinacyanol eine Mittelstellung ein. (Kurven im Original.)



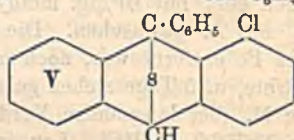
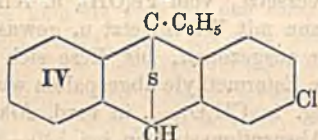
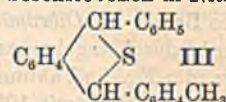
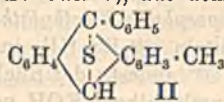
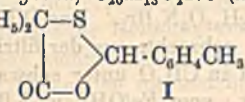
— Klarheit über die Konst. der *Dicyanine* wurde auf folgende Weise erhalten: ein Gemisch von 2,4-Dimethylchinolinäthyljodid +  $\text{CH}_3\text{ONa}$  wurde an Luft stehen gelassen; der erhaltene Farbstoff hatte die Zus.  $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{J}$ , enthielt demnach nur 1 C mehr als 2 Mol. Dimethylchinolinäthyljodid ( $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NJ}$ ); auf Grund der vorher geschilderten Ergebnisse war anzunehmen, daß durch die alkal. Oxydation sich  $\text{CH}_2\text{O}$  bezw.  $\text{CH}$ : aus den reaktionsfähigen  $\text{CH}_3$ -Gruppen gebildet hatte, u. daß die  $\text{CH}$ :-Gruppe mit je einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe von 2 Mol. des Dimethylchinolinderiv. reagiert hatte. Die spektr. Unters. zeigte, daß das Absorptionsspektrum des Dicyanins mit dem von I fast übereinstimmte, dem Dicyanin ist demgemäß die Konst. eines *Dimethylderiv. des 2,4'-Carbocyanins* (V) zuzuschreiben.

Versuche. Es wurden aus je 15 g Lepidin- u. Chinaldinäthyljodid mittels 8,4 g  $\text{AgNO}_3$  die Nitrate hergestellt u. das Gemisch beider (nach Eindampfen des W.) in 150 ccm Pyridin gel. mit 16,7 g IV 7 Stdn. auf  $100^\circ$  erhitzt. Das Nitrat von III krystallisiert beim Stehen aus; zur Gewinnung der anderen Verbb. wird das Filtrat in wss. KJ-Lsg. gegossen; nach 3-tägigem Stehen wird der Nd. zur Entfernung der Chinaldin- u. Lepidinäthyljodide mit w. W. digeriert, danach, zur Entfernung des Spirans mit h. Bzl.; dann zur Entfernung von II mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  (1 Vol.) + Bzl. (3 Voll.) der Rückstand aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  umkrystallisiert gibt *1,1'-Diäthyl-2,4'-carbocyaninjodid*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{J}$  (I), aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  (als Methylalkoholat) Nadeln mit stark grünem Glanz, F.  $240\text{--}241^\circ$  (Zers.). — *2-Methyl-1'-äthylthioisocyaninjodid*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{SJ}$  (IIb), aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  rote Nadeln, F.  $248\text{--}249^\circ$ , entsteht auch direkt aus dem IV + Lepidinäthylnitrat als Nitrat. — *2-Methyl-1'-äthylthiopseudocyaninjodid*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{SJ}$  (II); da die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Bzl.-Lsg. viel I enthält, wird dieses durch Zugabe von HJ (konz.) in das II. Di-HJ-Salz übergeführt; Zugabe von HJ bis die blaue oder grüne Färbung verschwunden ist; Zugabe von W. zur braunen Lsg.; aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  braune, blau glänzende Nadeln, F.  $254\text{--}256^\circ$ , alkoh. Lsg. rotbraun. Analog III auch direkt darstellbar aus Chinaldinäthylnitrat. — *Bis-2-methylbenzothiazolin-1,1-spiran*, aus A. F.  $207,5\text{--}208^\circ$  (korr.). — *2,4-Dimethyl-1,1'-diäthyl-2,4'-carbocyaninjodid*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{J}$  (V), aus 2,4-Dimethylchinolinäthyljodid (9,39 g) in 100 ccm A. +  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (0,345 g Na + 30 ccm  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  olivgrüne, goldglänzende Krystalle, mit Krystall- $\text{CH}_3\text{OH}$ , der bei  $110^\circ$  abgegeben wird; F.  $244\text{--}252^\circ$ . — Absorptionsmaxima (in A.) für Pinacyanol:  $\lambda$  6070, 5625 u. 5192; für I:  $\lambda$  6570, 6065 u. 5624; für V: bei  $\lambda$  6555 u. 6035; für Kryptocyanin bei  $\lambda$  7115 u. 6550. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1913—21. Cambridge, Univ.) HABERLAND.

A. Bistrzycki und Alfons Traub, *Schwefel als Brückenatom im Mittelring einiger Anthracenabkömmlinge*. II. (I. vgl. BISTRZYCKI u. BRENNEN, Helv. chim. Acta 5. 20; C. 1922. I. 1031.) Es wurden weitere *Mesothioanthracenderivv.* aus substituierten Benzaldehyden u. Thiobenzilsäure (*Benzylidenätherester der Thiobenzilsäure*) durch Einw. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hergestellt. *p-Methylbenzylidenthiobenzilsäureätherester*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$  (I), aus 1 Mol. *p*-Toluyaldehyd + 1 Mol. Thiobenzilsäure in  $45^\circ$  w. Eg. durch Einleiten von HCl; aus A. Prismen, F.  $100\text{--}100,5^\circ$ , II. in Bzl., sd. Lg. I. in sd. A. u. Ä. — *2-Methyl-9-phenylmesothioanthracen-9,10-dihydrid*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{S}$  (II), durch Eintragen von je 1 g des vorigen in  $15\text{--}20$  ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1,84) u. Rühren bis Entw. von CO beendet; nach eintägigem Stehen in W. eingießen (Temp. nicht über  $70^\circ$  steigen lassen), gebildete Kruste mit konz.  $\text{NH}_4\text{OH}$  verrühren bis gelbe Suspension gebildet ist, danach Zugabe von Aceton, bis gelbe Flocken ausgeschieden werden; aus w. Aceton, danach aus A. grünstichig gelbe Nadelchen, F.  $99,5\text{--}100,5^\circ$ , II. in h. Lg. u. Eg., k. Bzl., I. in w. Aceton, wI. in sd. A., swI. in sd.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; Lsgg. fluorescieren gelbgrün; Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  grünstichig gelb gefärbt, beim Erhitzen schwach rötlichbraun werdend. Die Verb. wird durch 5-sdg. Kochen mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$  oder durch sd.  $10\%$ ig. alkoh. NaOH nicht verändert. Dest. über Zn-Staub (Rotglut) gibt  $\beta$ -Methylanthracen aus A.



gelbliche Blättchen, F. 199—200° unter vorherigem Erweichen. — *1-Phenyl-3-(p-tolyl)-thiophthalan* ( $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -(p-tolyl)-o-xylylsulfid),  $C_{21}H_{18}S$  (III), aus II durch Red. mittels Zn + HCl; aus A. Nadelchen F. 103—104°. — *1-Benzoyl-2-(p-toluyd)-benzol*,  $C_{21}H_{16}O_2$ , aus II in Eg. +  $KMnO_4$ ; aus A. Prismen, F. 143—144,5°. — *Thiobenzilsäure-p-isopropylbenzylidenätherester*,  $C_{24}H_{22}O_2S$ , aus Cuminol + Thiobenzilsäure; aus Propylalkohol + W. Prismen, F. 100—100,5°; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  anfangs grünlich gelb, danach unter Gasentw. in Hellrot übergehend; beim Eingießen dieser Lsg. in W. gelblichgrüner Nd., wahrscheinlich das II entsprechende Deriv., das jedoch nicht rein isoliert werden konnte. — *o-Chlorbenzylidenthiobenzilsäureätherester*,  $C_{21}H_{15}O_2ClS$ , aus o-Cl- $C_6H_4CHO$ ; aus A. + W. Prismen, F. 105,5; ll. in Bzl. u. sd. Eg. u. Lg. — *9-Phenyl-4-chlormesothioanthracen-9,10-dihydrid*,  $C_{20}H_{13}ClS$ , aus Aceton grünliche Prismen, aus Eg. + A. + W. F. 89°, zeigen starke Triboluminescenz; ll. in k. Bzl. u. h. Lg., l. in sd. Eg., wl. in A., swl. in  $CH_3OH$ ; Lsgg. fluorescieren grün mit bläulicher Nuance; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  hellgelb beim Erwärmen rotstichig braun; durch 2-std. Erhitzen mit 12%ig. alkoh.-wss.  $NH_3$  auf 220—230° wird weder S noch Cl abgespalten. — *m-Chlorbenzylidenthiobenzilsäureätherester*,  $C_{21}H_{15}O_2S$ , aus A. Nadeln, F. 83—84°. — *9-Phenyl-3-chlormesothioanthracen-9,10-dihydrid*,  $C_{20}H_{13}ClS$  (IV oder V), aus Aceton + W. gelbe rhomb. Täfelchen oder Nadelchen, F. 102—103,5°, ll. in Bzl., sd. Aceton u. Lg., wl. in h. A., swl. in sd.  $CH_3OH$ ; Lsgg. fluorescieren stärker gelblichgrün als die des 4-Cl-Deriv.; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  hellgelb in der Wärme braun. — *9-Phenyl-3-nitromesothioanthracen-9,10-dihydrid*,  $C_{20}H_{13}O_2NS$  (analog IV oder V), aus dem l. c. beschriebenen m-Nitro-



ätherester; aus A. orangefarbige Nadelchen; swl. in h. A., ll. in h. Eg.,  $CCl_4$  u. Bzl. Lsg. in letzterem hellgelb, in A. braungelb, in Aceton grünlichgelb, in k. konz.  $H_2SO_4$  gelbbraun, schwach grünlich; bei langsamem Erhitzen Dunkel-färbung bei 137—138°, F. 151°; beim Eintauchen des Röhrchens in auf 135° vorgewärmtes Bad u. raschem Erhitzen F. 142° (wechselnd). — *p-Nitrobenzylidenthiobenzilsäureätherester*,  $C_{21}H_{15}O_4NS$ , aus Aceton + W. Prismen, F. 148°; Lsg. in k. konz.  $H_2SO_4$  violettstichig-braunrot (Gasentw.). — *p-Dimethylaminobenzylidenthiobenzilsäureätherester*,  $C_{23}H_{21}O_2NS$ , rhomb. Blättchen, F. 124° (Zers.); Lsg. in k. konz.  $H_2SO_4$  rotstichig-orange (Gasentw.), beim Stehen in bräunlichrot übergehend, durch Eingießen in W. braunoranger Nd. — *Thiobenzilsäurepiperonylidenätherester*,  $C_{22}H_{16}O_4S$ , aus A. Prismen, F. 119,5°, beim Übergießen mit konz.  $H_2SO_4$  zunächst gelbe, dann braungelbe Lsg. (Gasentw.). — *Thiobenzilsäure-p-xylylidenätherester*,  $C_{26}H_{20}O_2S_2$ , aus Therephtalaldehyd + Thiobenzilsäure; aus Bzl. + PAe. Nadelchen, F. 195—196° (Zers.), Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  bräunlichrot, violettstichig (Gasentw.). (Helv. chim. Acta 7. 935—45. Freiburg i. Uechtland, Univ.) HABERLAND.

William Küster und Hubert Oesterlin, *Über Porphyrine*. VII. Mitt. *Über den Dibromhämatorporphyrindimethyläther*. (VI. vgl. KÜSTER u. MAURER, Ztschr. f. physiol. Ch. 133. 126; C. 1924. I. 2269.) Bei der B. von Dibromadditionsprodd. an die Dimethylester von Chlor- u. Bromhäm in (vgl. KÜSTER u. GREINER, Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 187; C. 1913. II. 1225) könnte die Addition des Br an ein Vinyl oder, falls diese Gruppen schon im Häm in Beziehung zueinander standen, an

beide Vinyl-erfolgt sein. Dann konnte Einw. von HBr in Eg. nur zu einmaliger oder gar keiner Anlagerung von HBr führen. Es zeigte sich zunächst, daß das Br sehr fest gebunden ist, sich erst durch alkoh. KOH, nicht durch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ablösen ließ, was gegen Haften am Vinyl spricht. Durch HBr in Eg. wurde dann nicht nur das Fe herausgenommen, sondern auch ein Anlagerungsprod. mit 2 Moll. HBr erhalten, in dem bei Einw. von CH<sub>4</sub>O 2 Br-Atome durch OCH<sub>3</sub> ersetzt werden konnten. Dabei wurden die zuerst addierten 2 Br-Atome nicht berührt, die erhaltene Verb. gab das Porphyrinspektrum, hatte bas. Eigenschaften, nahm Metalle in komplexe Bindung auf u. hatte die Zus. eines Dibromhämatorphyrindimethyläthers. Es muß also im Hämin außer den die Farbe bedingenden 4 Methinen u. den Vinylgruppen noch 1 Pyrrolkern additionsfähig sein in Übereinstimmung mit der Auffassung, daß einer der 4 Pyrrolkerne des Porphyrinmol. in Pyrrolinform vorhanden sei.

Versuchsteil. *Dimethyl(chlor)hämin* wurde durch Eintragen der filtrierten Lsg. von Hämin in Pyridin + Chlf. in sd., mit 40%ig. HCl versetzten CH<sub>4</sub>O erhalten u. durch Lösen in Pyridin + Chlf., dann Eintragen in 66%ig., HBr enthaltenden CH<sub>4</sub>O übergeführt in *Dimethyl(brom)hämin*, C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>FeBr, sternförmig gruppierte Spindeln (aus Eg.), l. in Chlf. u. Bzl., auch in angesäuertem A. (Pseudohämin), mit 5%ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. bei Zimmertemp. alles Br verlierend. — *Dibromadditionsprod.* des vorigen, in Chlf.-Lsg. dargestellt (keine B. von HBr), C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>FeBr<sub>2</sub>, prismat. Krystalle (aus sd. Eg.), l. in Bzl., Aceton, Anisol, w. CH<sub>4</sub>O, sll. in Chlf., unl. in Ä. Gibt mit 5%ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. nur 1 Br, mit sd. alkoh. KOH alles Br ab. — *Dibromhämatorphyrindimethyläther*, C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Das Dibromid wurde durch tagelanges Schütteln mit Eg.-HBr in Lsg. gebracht, aus der filtrierten Lsg. der Eg. im Vakuum bei 60° abdest., der Rückstand in CH<sub>4</sub>O unter schwachem Erwärmen gel., mit 10%ig. methylalkoh. KOH versetzt, vom Fe(OH)<sub>3</sub> u. KBr abfiltriert, mit Ä. gewaschen. Die Lsg. wurde dann mit W. versetzt u. gewaschen, bis alles Fe entfernt war, noch mit 10%ig. HBr ausgezogen, bis diese sich nicht mehr färbte, u. 5 Tage stehen gelassen, wobei die Estermethyle abgespalten wurden. Körnige M. (bei langsamem Verdunsten der Lsg. in CH<sub>4</sub>O), l. in verd. Alkalien, auch in NaHCO<sub>3</sub> u. HCl. Lsg. in HCl zeigt 2 Absorptionsstreifen bei 540—568 u. 590—600. Bindet 3 Moll. NH<sub>3</sub>, 2 Atome Ag, 1 Atom Cu. — *Dimethylester des vorigen*, C<sub>36</sub>H<sub>46</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, mittels Diazomethan in äth. Lsg., Rhomboeder (aus CH<sub>4</sub>O bei langsamem Verdunsten), zeigt in äth. Lsg. 3 Absorptionsstreifen bei 620—633, 560—589, 530—538 u. Verdunkelung von 520 ab. (Ztschr. f. physiol. Ch. 136. 235—42. Stuttgart, Techn. Hochsch.) SPIEGEL.

## E. Biochemie.

### E<sub>1</sub>. Enzymchemie.

Carl Neuberg, *Über das neue Ferment Sulfatase*. Zusammenfassende Darst. der Geschichte u. physiolog. Bedeutung des die Ätherschwefelsäuren spaltenden Enzyms, das von NEUBERG (Biochem. Ztschr. 140. 295. 142. 191; C. 1923. III. 1416. 1924. I. 1807) entdeckt wurde. (Naturwissenschaften 12. 797—800. Berlin-Dahlem, Kaiser-WILHELM-Inst. f. exper. Therap. u. Biochemie.) A. R. F. HESSE.

Karl Josephson, *Zur Frage des Stickstoffgehalts der Saccharase*. (Vgl. S. 478.) Es wurden N-Bestst. u. Aktivitätsbestst. an einer Reihe von auf gleiche Weise gereinigten Saccharasepräparaten, bei denen deshalb ein etwa gleichmäßiger Aktivitätsverlust angenommen werden kann, ausgeführt. Sie ergeben annähernde Proportionalität zwischen I f<sup>0</sup> u. dem N-Gehalte (vgl. EULER u. JOSEPHSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 299; C. 1924. I. 1209). Die entgegenstehenden Befunde von WILLSTÄTTER u. SCHNEIDER (Ztschr. f. physiol. Ch. 133. 193; C. 1924. I.

2153) werden erörtert u. Vf. kommt zu dem Schlusse, daß fraktionierte Adsorption u. fraktionierte Elution ohne Kenntnis der verschiedenen Eigenschaften der aktiven u. der inaktiven Saccharase zur Nachprüfung der Proportionalitätsregel nicht geeignet sind. — Außer dem ungleichen Inaktivierungsgrad bei verschiedenen Saccharasepräparaten ist besonders auch die Ungleichheit bzgl. verschiedener Ausgangsmaterialien hervorzuheben, die durch verschiedene Bausteine in den einzelnen Saccharasen erklärt werden können. Es können vielleicht die kleineren Bausteine des großen Enzymmol. wechseln, womit auch die wechselnden Eiweißrkk. zusammenhängen könnten. Alle späteren Angaben aus dem Stockholmer Institut sind mit Präparaten aus dortiger H-Hefe gewonnen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 136. 224—31. Stockholm, Hochsch.) SPIEGEL.

**P. Karrer und M. Staub, Polysaccharide. XXVII. Zur Kenntnis der Lichenase.** (XXVI. vgl. S. 173.) Zur Feststellung des V. von Lichenase wurden verschieden lange gekeimte Gersten-, Spinat- u. Maissamen nach dem Zermahlen mit W. extrahiert u. die Enzymlsg. nach Filtrieren u. Dialysieren einer gepufferten Licheninlsg. ( $p_H = 5,28$ ) zugegeben. Die Ergebnisse waren folgende: Lichenase kommt in keimender Gerste vom 1.—11. Keimungstage vor; anscheinend nimmt ihre Menge nach den ersten Keimtagen etwas zu, um schließlich konstant zu bleiben. In ruhenden u. keimenden Spinatsamen ist das Enzym ebenfalls vorhanden, während der ersten 16 Keimtage verändert sich seine Menge nur wenig. In keimenden Maiskörnern findet sich das Enzym sowohl im Endosperm als auch im Embryo; während der ersten Keimtage ist die Verteilung eine ziemlich gleichmäßige; bei fortschreitender Keimung reichert sich die Lichenase im Keimling an. Im grünen Spitzgras kommt das Enzym ebenfalls vor. — Mägen des Rindes, Schweines u. des Saugkalbs wurden untersucht; in letzteren fand sich keine Lichenase, in den beiden ersteren kam sie vor; ob das Enzym in diesen Fällen von außen stammt (aus erhaltenem Futter) oder aus dem Verdauungstraktus der Tiere, läßt sich nicht entscheiden. Der Labmagen enthält kein Enzym. — Die Wirksamkeit der Lichenase wird durch Zusätze gemindert; es wurden Licheninlsgg. allein oder mit Glucose, Galactose, Fruchtzucker, Rohrzucker, Maltose, Cellobiose, Gentiobiose, NaCl u. Eiweiß bei  $p_H$  3,94; 4,65; 5,28; 5,9 u. 7,16 mit der Enzymlsg. versetzt, u. es ergab sich bei Anwesenheit der Zusätze in allen Fällen eine Verzögerung des Licheninabbaus (Tabellen im Original). — Schneckenlichenase kann durch Dialyse von anderen Enzymen befreit werden; es hat sich jetzt ergeben, daß die Schnelligkeit, mit der die begleitenden Enzyme verschwinden, variiert u. anscheinend mit der Lebensweise der Schnecken zusammenhängt; ein Extrakt aus Herbstschnecken verlor sein Invertin schneller als einer aus Maischnecken. Durch mehrtägige Dialyse gereinigte Lichenase spaltet weder Stärke noch Inulin, Maltose, Lactose,  $\beta$ -Methylglucosid u.  $\beta$ -Glucosidosalicylsäureester; Invertin findet sich höchstens in Spuren; außer Lichenin werden jedoch durch solch ein Enzym Cellobiose u. Gentiobiose zerlegt. Der Abbau dieser letzteren Verb. deutet darauf hin, daß neben Cellobiosebindungen wahrscheinlich auch Gentiobiosegruppen in der Reservecellulose vorhanden sind. (Helv. chim. Acta 7. 916—28.) HABERLAND.

**Hans Pringsheim und Jesaja Leibowitz, Über Reversionssynthesen. I. Die Wirkung der Hefemaltase.** Beim Stehenlassen von 20 g Traubenzucker + 10 ccm Phosphatpuffer  $p_H = 6,4$  + 10 ccm Maltaselg. aus Bäckerhefe + 10 ccm Wasser bei 37° nahm die Drehung zu u. die Reduktionswrkg. ab, bis nach 26 Tagen die Rk. zum Stillstand kam. Nach Vergärung der unveränderten Glucose mit Saccharomyces Marxianus wurde die Lsg., welche Fehlingsche Lsg. noch stark reduzierte, eingedampft u. aus dem in A. I. Anteil Maltose gewonnen, während die Revertose zugleich mit den Verunreinigungen durch A. gefällt wurde. Die Menge Revertose, welche sonst den Angaben von CROFT HILL (Journ. Chem. Soc. London 83. 578.

[1903]) entsprach, war geringer als die der Maltose. Es ist damit erwiesen, daß Hefemaltase in 40%ig. Lsg. von Traubenzucker denselben Zucker synthetisiert, den sie in verd. Lsg. spaltet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1576—79. Berlin, Univ.) A. R. F. HESSE.

**Seymour J. Cohen**, *Studien über Blutdiastase. II. Sind die Blutdiastasen Endprodukte des Stoffwechsels?* (I. vgl. S. 1928.) Auf Grund von Verss., bei denen eine Erhöhung des Stoffwechsels eines Hundes durch Strychnin, durch Arbeit u. durch künstliche Erhöhung der Temp. bewirkt wurde, kommt Vf. zur Verneinung der gestellten Frage; die Blutdiastasen kreisen mit dem Blut u. werden zum kleineren Teil durch die Nieren entfernt, während der größere Teil für Bedarfsfälle, z. B. Glykogenspaltung in der Leber, bereitgehalten wird. (Amer. Journ. Physiol. 69. 334—36. Chicago, Univ. of Illinois.) A. R. F. HESSE.

#### E<sub>4</sub>. Tierchemie.

**Rolf Meier** und **Otto Meyerhof**, *Die Verbrennungswärme des Glykogens.* (Vgl. MEYERHOF, S. 1220.) Der für die Energetik der Muskelkontraktion wichtige Wert der Verbrennungswärme des Glykogens ist in neuester Zeit für je 0,9 g Anhydrid gefunden worden von GINSBERG (Dissertation. Braunschweig 1923) an Glykogen aus Kaninchenleber, übereinstimmend mit STOHMANN u. SCHMIDT (Journ. f. prakt. Ch. 50. 385 [1894]) zu 3805 cal., von EMERY u. BENEDICT (Amer. Journ. Physiol. 28. 301; C. 1911. II. 1461) an Ascarisglykogen auch zu durchschnittlich 3805 cal., hingegen von SLATER (S. 1335) an Mytilusglykogen durchschnittlich zu 3844,8 cal. Vff. führten ihre Bestst. sowohl an dem letztgenannten Material als auch an Glykogen des Froschmuskels aus u. bestimmten auch die Lösungs- u. Hydratationswärme. Sie gelangten zu folgenden Werten:

	Mytilus	Frosch	Mittelwert
Wasserfreies Glykogen (0,9 g) . . .	3820,5 cal.	3807 cal.	3814 cal.
Glykogenhydrat . . . . .	3800	3786	3793
Gel. Glykogen (0,9 g) . . . . .	3789	3775,5	3782

(Biochem. Ztschr. 150. 233—42. Kiel, Univ.)

SPIEGEL.

**O. Schumm**, *Spektroskopisch-chemische Reaktionen einiger Porphyrine und ihrer Methyl-ester.* (Vgl. SCHUMM u. PAPENDIECK, S. 996.) Für die klin. wichtigsten Porphyrine, das Kotporphyrin,  $C_{36}H_{36}O_8N_4$ , das Urinporphyrin nach H. FISCHER,  $C_{40}H_{36}O_{10}N_4$ , u. das in Chlf. I. Porphyrin von PAPENDIECK (Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 109; C. 1923. III. 935) wird ein Überblick über ihr V. u. ihre bisher bekannten spektroskop.-chem. Rkk. gegeben. Neue derartige Rkk. werden für die Methyl-ester der beiden ersten angegeben, die namentlich in Phenol bei richtig abgestufter Rk. auffällig verschiedene Spektren liefern. Mit dem Papendieckschen Porphyrin zeigten künstlich aus Hämoglobin hergestellte, ebenfalls in Chlf. I. Präparate teilweise weitgehende spektrograph. Übereinstimmung, so daß eine Unterscheidung vorläufig nicht möglich ist. Sehr ähnlich sind auch die Spektralrkk. des Ooporphyrins von H. FISCHER u. KÖGL (Ztschr. f. physiol. Ch. 131. 241; C. 1924. I. 927). Jenes Porphyrin konnte in Spuren aus frischen Herzen u. Muskeln eines Hundes, aus 1 Tag altem Ochsenherzen sowie in geringerer Menge aus Ochsen-nieren bei Extraktion mit nur 3 oder 1% Eg. enthaltendem Ä. gewonnen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 136. 243—78. Hamburg-Eppendorf, Allg. Krankenh.) SP.

**A. Papendieck**, *Zur Frage des Vorkommens von Porphyrin im Blutserum.* FISCHER u. ZERWECK (Ztschr. f. physiol. Ch. 132. 12; C. 1924. I. 1682) haben bei Unters. des Serums eines Kranken, bei dem SCHUMM (Ztschr. f. physiol. Ch. 98. 123; C. 1917. I. 596) ein von ihm spektrograph. als Urinporphyrin (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 126. 169; C. 1923. III. 155) gefunden hatte, dessen genaue Untersuchungsvorschrift nicht eingehalten. Ihre Angabe, daß es sich in jenem Falle um

Kotporphyrin handele, wird durch die spektrograph. Unters. widerlegt u. zugleich gezeigt, daß nach Zusatz von 0,05 mg rohem Kotporphyrin zu 20 ccm n. Serum (< die Porphyrinkonz. in dem Serum des betreffenden Kranken) das Porphyrinsäurespektrum deutlich u. genau meßbar zu erkennen war. Dagegen konnte bei 100 anderen Serumunterss. auch bei Verarbeitung nach dem Verf. von FISCHER u. ZERWECK kein Porphyrin überzeugend festgestellt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 136. 293—307. 1 Tafel. Hamburg-Eppendorf, Allg. Krankenh.) SPIEGEL.

M. Ziegler und E. Wolf, *Histochemische Untersuchungen über das Vorkommen eisenhaltigen Pigments (Hämosiderins) in der Milz und Leber der Haussäugetiere unter normalen und einigen pathologischen Verhältnissen*. Bei n. Pferden, Rindern, Schafen, Schweinen u. Hunden zeigt die Leber meist keine Ablagerung von Fe, hat dagegen die Milz der ersten 3 Arten beträchtliche Mengen Fe, die des Schweines schon weniger, die des Hundes viel weniger. Junge Tiere haben weniger als ausgewachsene, mitunter gar kein Fe. Bei infektiöser Anämie der Pferde tritt im akuten Stadium die Fe-Rk. der mit roten Blutkörperchen überschwemmten Milz dagegen sehr in den Hintergrund, bei chron. Anämie kann im histolog. Bild völlige Fe-Freiheit auftreten. In der Leber finden sich in den Capillaren Fe-haltige Makrophagen, in den Leberzellen selbst aber kein Fe. (VIRCHOWS Arch. f. Anat. u. Phys. 249. 374—99. Drödsen, Staatl. Veterinärpolizei-Unters.-Anst.; Ber. ges. Physiol. 26. 255. Ref. SCHMIDTMANN.) SPIEGEL.

L. S. Palmer und H. H. Knight, *Anthocyanin und flavonähnliche Pigmente in pflanzenfressenden und Raubtierformen von Hemipteren*. (Vgl. S. 996.) Das bei solchen Insekten gefundene rote Pigment ist nicht auf einen Farbstofftypus beschränkt, in W. l. Pigmente sind häufiger als Carotin. Das rote Pigment der Aphide *Trilogenephis rudbeckiae* Fitch. ist anthocyanartig, das der rotschwarz gezeichneten pflanzenfressenden Arten *Leptocoris trivilatus* Say., *Lygaeus kalmii* Stal., *Lopidea staphyleae sanguinea* Kngt., *Coccobaphes sanguinarius* Uhler u. *Eulyes illustris* Stal. flavonartig. (Proc. of the soc. f. exp. Biol. and med. 21. 222. St. Paul, Univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. 26. 262. Ref. BRECHER.) SPIEGEL.

Norman McClelland, *Die Säuren des Fettes des Kamelhöckers*. Der Höcker eines Kameles (*Camelus dromedarius*) enthielt 80 lb Fett mit nur wenig Bindegewebe. Die Kennzahlen wurden gefunden zu:  $d_{15}^{100}$  0,872, F. 35—36°, unl. Fettsäuren 92%, Unverseifbares 0,4%, VZ. 205—206, Jodzahl 37,4, F. der Fettsäuren 45—46°. Die Fettsäuren bestanden aus *Palmitinsäure* (etwa 37%), *Stearinsäure* (etwa 16%) u. *Ölsäure* (etwa 47%). (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 164. Nelson [N. Z.]) RÜHLE.

J. Hagihara, *Über die Extraktivstoffe der Rindermilz*. In der Arginin-, Histidin- u. Lysinfraktion konnten keine krystallin. Körper abgeschieden, besonders der Befund von GULEWITSCH u. JOCHELSON (Ztschr. f. physiol. Ch. 30. 533; C. 1900. II. 1158) der Ggw. von Arginin nicht bestätigt werden. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß deren Material sich schon im Beginn der Autolyse befand. (Ztschr. f. physiol. Ch. 136. 232—34. Berlin, Univ.) SPIEGEL.

Leo Bleyer und Wilhelm Berger, *Studien zur Chemie normaler Organe*. An 10 gesunden Kaninchen wurden Skelettmuskel, Leber u. Niere nach Befreiung vom Blut auf ihren W., N.- u. Eiweißbestand untersucht. Das Lebergewicht beträgt im Mittel 3,4%, das Nierengewicht 0,33% des Körpergewichts. Am wasserreichsten ist die Niere (82%), dann folgte der Muskel (79%) u. zuletzt die Leber (77,5%). Bzgl. Gesamt-N, Rest-N, Gesamteiweiß u. des in 0,85%ig. NaCl-Lsg. l. Eiweißes folgen sich die Organe nach der Größe der gefundenen Durchschnittswerte in der Reihe: Muskel > Leber > Niere. Bei Vergleich der Albumin-Globulin-Relation ergab sich, daß der Muskel im l. Eiweißanteil bei MgSO<sub>4</sub>-Fällung analog dem Bluts serum bedeutend mehr Albumin als Globulin enthält, während sich Leber u. Niere

gerade entgegengesetzt verhalten. Die Albumin-Globulinquotienten waren im Durchschnitt: Muskel 60:40, Leber 32:68, Niere 38:66, Serum 75:25. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 43. 58—78. Innsbruck, Univ.) WOLFF.

### E<sub>3</sub>. Tierphysiologie.

**William Küster und Hubert Oesterlin, Individuelle Blutuntersuchungen.** 2. Mitt. (1. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 133. 150; C. 1924. I. 2277.) Um zu prüfen, ob andere Faktoren als der früher als maßgebend angesehene Cholesteringehalt des Blutes für den Methylierungsgrad in Betracht komme, wurde das Häm in aus demselben Blute eines 5jährigen Ochsen einmal durch direkte Verarbeitung des Gesamtblutes, dann aus den Blutkörpern hergestellt. In beiden Fällen wurde derselbe Wert (3,5%) für den CH<sub>3</sub>-Gehalt nach der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>O-Methode gefunden. Aus diesem Rohhäm in (I) gingen nur Spuren Farbstoff u. Cholesterin in Ä. Ein Rohhäm in (II) aus dem Blute eines anderen 5jährigen Ochsen (beide Tiere waren sehr kräftig), das nach jener Methode nur 2,3% CH<sub>3</sub> aufnahm, gab dagegen an Ä. reichlich Farbstoff u. Cholesterin ab. Es war im letzten Falle allerdings Bromhäm in, im ersten Chlorhäm in hergestellt worden, aber vergleichende Verss. an anderem Material haben gezeigt, daß HBr ebenso gut verestert wie HCl. I u. II zeigten auch andere Unterschiede: I wurde nur zu 2,3 g pro Liter gewonnen, aber gut in Teichmannschen Formen krystallisiert erhalten, bei Verarbeiten des Blutes mit Eg. ohne Auftreten von Gallerten zu 4 g analyserein. Durch Anilin wurde es zu  $\frac{9}{10}$  in De(hydrochlorid)häm in verwandelt, das sich in CH<sub>2</sub>O u. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löste u. aus dieser Lsg. nach  $\frac{1}{4}$ std. Sieden durch 48%ig. HBr als Dimethyl-(brom)häm in gefällt wurde. Es wird daraus geschlossen, daß in dem betreffenden Blute der  $\alpha$ -Typus der prosthet. Gruppe im Hämoglobin vorgebildet u. auch bei der Behandlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CH<sub>2</sub>O erhalten geblieben ist, u. zwar in der echten, durch Unlöslichkeit in jenem Gemisch ausgezeichneten Form. Das so erhaltene Häm in ließ sich aus sd. Eg. umkrystallisieren u. gab an Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei Zimmertemp., ohne sich zu lösen, die Hälfte des Halogens ab. Aus der Mutterlauge konnte nach Abdest. der Hälfte des CH<sub>2</sub>O weiteres Häm in erhalten werden, das sich aber in überschüssigem angesäuerten CH<sub>2</sub>O löste; in ihm dürfte die Pseudof orm des  $\beta$ -Typus vorliegen, die sich unter dem Einfluß der zur Extraktion verwendeten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gebildet haben muß. II krystallisierte in Würfeln, ließ sich aus Eg. nicht glatt umkrystallisieren u. löste sich in CH<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, das betreffende Blut dürfte den  $\alpha$ -Hämintypus in der Pseudof orm enthalten haben. Die Ausbeute war hier 3 g pro Liter, die Mutterlauge gaben keine weitere Abscheidung. Anilin lieferte in der Hauptsache ein Hydroxyhäm in, an 5%ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. wurde bei Zimmertemp. ohne Lsg. das gesamte Br abgegeben, eine weitere Stütze der Vorstellung, daß in den Pseudohäm inen das Halogen nicht mit dem Fe, sondern mit dem N verkettet ist. Vollständige Methylierung dieses Präparats gelang leicht. — Im Gegensatz zu dem früher (l. c.) beschriebenen Präparat war I trotz gleichen CH<sub>3</sub>-Gehaltes auch nach Behandlung mit Anilin nicht in seine Bestandteile (Mono- u. Dimethyl-deriv.) durch Ä. trennbar, da dieser keinen Farbstoff löste, auch nicht durch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. Nach Behandlung mit dieser entzog w., mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuerter CH<sub>2</sub>O den entchlorten Teil (der Rückstand gab bei erneuter Behandlung mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wieder  $\frac{1}{2}$  seines Cl ab), HBr füllte aus dieser Lsg. Br-haltigen dimethylierten Farbstoff, der bei Auswaschen beständig Br' abgab. (Ztschr. f. physiol. Ch. 136. 279—92. Stuttgart, Techn. Hochsch.) SPIEGEL.

**W. Küster, Über individuelle Blutuntersuchungen.** 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Das aus Blut verschieden alter Tiere u. Menschen nach der Eg-Methode isolierte Häm in zeigte Eigenschaften, welche darauf hindeuten, daß ein Gemisch verschiedener Häm ine vorliegt, welche verschiedenen Hämoglobinen entstammen. Diese unter-

scheiden sich namentlich durch ihr abweichendes Verh. bei der Veresterung, wonach sie mehr oder weniger leicht Mono- oder Dimethylester bilden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 138. 21—37. Stuttgart, Techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

**E. J. Bigwood**, *Über das diffusible Calcium des Blutplasmas*. Die früher (S. 2177) ausgesprochene Ansicht, daß sich im Blut nur ein Teil des gel. u. dialysierbaren Ca im ionisierten Zustande findet, indes die Hauptmenge als undissoziierbares  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  in metastabilem übersätt. Zustande gel. ist, wird durch die Betrachtung von Gleichgewichtsgleichungen gestützt. Die Konz. der im Blut befindlichen Ca-Ionen läßt sich nach der Ronaschen Formel  $[\text{Ca}^{++}]\cdot[\text{HCO}_3^-]^2/[\text{H}_2\text{CO}_3] = K$  berechnen, vorausgesetzt, daß das gesamte Ca größer ist, als die  $[\text{Ca}^{++}]$ , was für das Plasma auch in extremen Fällen stets zutrifft. (Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 473—76.) GUGGENHEIM.

**G. C. E. Burger und J. C. Martens**, *Der Blutzuckergehalt bei Muskelarbeit*. (Vorläufige Mitteilung.) Bedeutende Senkung des Blutzuckerhaltes, die Störungen des Allgemeinbefindens verursachen kann, wurde schon nach ziemlich kurzdauernder angestrengter Arbeit auch bei geübten Personen festgestellt. (Klin. Wchschr. 3. 1860—61. Utrecht [Holland], Milit. Gymnastik- u. Sportschule.) SPIEGEL.

**Robert Cahn**, *Über die antianaphylaktische Wirkung von Mineralwässern*. Diese Wrkg. ist bisher nur von Vichywasser bekannt u. wurde hiermit vom Vf. in allen Verss. bestätigt. Sie zeigte sich nun auch, aber weniger sicher, bei den Wässern von Ems u. Wildungen, nur ausnahmsweise bei Fachinger. Mit 0,9% ig. Lsgg. der Salze von Ems u. Vichy wurde nur in 1 Vers. mit Vichy (unter 5 Verss. damit) ein Erfolg erzielt. Dies spricht für einen biol. Unterschied zwischen den Mineralwässern u. ihren Salzen u. gegen die Ansicht der französ. Forscher, daß die antianaphylakt. Wrkg. des Vichywassers dem Gehalte an Alkalien zuzuschreiben sei. Mit diesen an Meerschweinchen durch Injektion gewonnenen Ergebnissen steht in Einklang, daß bei einer Anzahl von Kindern weder durch Injektionen von Emsersalzlsgg. noch durch Vichysalz per os ein Erfolg erreicht wurde. (Klin. Wchschr. 3. 1857—59. Berlin, Univ.) SPIEGEL.

**T. Katayama**, *Über die Verdaulichkeit der Futtermittel bei Hühnern*. Bei Hühnern bietet die Feststellung der Verdaulichkeit von Futtermitteln insofern Schwierigkeiten, als Kot u. Harn gemeinsam ausgeschieden werden. Vf. hat nun in sehr eingehenden Unterss. über die Exkremente eines Hahnes mit Anus practernalis u. von n. Hühnern festgestellt, daß der Gesamt-N des Harnes nahe übereinstimmt mit dem Werte, den man erhält, wenn man die Summe von Harnsäure u.  $\text{NH}_3\text{-N}$  mit 114,6% multipliziert, daß die organ. Substanzen des Harnes dem durch Multiplizieren des Harn-N mit 3,26 erhaltenen Werte u. die Fette 1,8% der organ. Substanzen entsprechen, daß schließlich der Calorienwert pro g dieser organ. Substanzen 2,90 ist. Mit diesen Werten kann nun die Verdaulichkeit der Futtermittel aus dem Exkrementgemenge von n. Hühnern mit genügender Genauigkeit ermittelt werden. — Die *Harnsäure* wurde aus den Exkrementen mit Piperazinlsg. extrahiert, dann mittels der vom Vf. etwas modifizierten Ammoniumuratmethode bestimmt. Für  $\text{NH}_3$  gibt die gewöhnliche Dest. mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oder MgO wesentlich zu hohe Werte, Vf. dest. unter Zusatz beider im Vakuum bei  $< 45^\circ$ . Der  $\text{NH}_3\text{-N}$  betrug dann nur 0,3—3,3%, im Durchschnitt 2% des Gesamt-N im Kot, 0,3—3%, durchschnittlich 1,4% im Harn. — Rohfaser wird von Hühnern (auch bei Zusatz von Quarzsand) sehr unbedeutend oder gar nicht verdaut. (Bulletin of the imper. agric. exp. Station 3. 1—78. 2 Tafeln; Sep.) SPIEGEL.

**Masatoshi Kondo**, *Über die Umwandlung von Glucal in Desoxyglucose im Kaninchenorganismus*. Bei subcutaner oder oraler Einführung von Glucal beim Kaninchen wurden 2—3% der angewandten Menge als 2-Desoxyglucose im Harn gefunden. — Bei oraler Darreichung von Desoxyglucose, welche für Kaninchen

ungiftig ist, werden 7% unverändert im Harn gefunden. (Biochem. Ztschr. 150. 337—40. Tokio, Kyoundo Hospital.) A. R. F. HESSE.

E. Marx, *Über vitale Färbung der Augen und Augenlider*. II. und III. Mitteilung. II. *Chemische Eigenschaften der Stoffe, die den Augenlidrand vital färben*. In der I. Mitteilung (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67. II. 1829 [1923]) hat Vf. Veränderungen beschrieben, die durch einige saure Farbstoffe entstehen, indem nur einzelne Zellschichten dicht an der Grenze von Bindehaut u. Augenlidrand, besonders in der Umgebung der Tränenpunkte, sich mit Farbstoff tränken. Die als wirksam befundenen Farbstoffe, Eosin u. Rose Bengale, sind *Fluoresceinderiv.* Die Unters. ergab nun, daß Fluorescein selbst unwirksam ist, daß erst mit dem Eintritt von Halogen die Färbkraft beginnt u. mit wachsendem Halogengehalt u. mit dem At.-Gew. des substituierenden Halogens zunimmt. — III. *Histologische Veränderungen des vital gefärbten Augenlides*. Auf die Einzelheiten dieses Abschnitts kann hier nur verwiesen werden. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 68. II. 1715—21. 1 Tafel. Leiden.) SPIEGEL.

G. Embden, A. Abraham und H. Lange, *Über die Bedeutung von Ionen für die Muskelfunktion*. II. *Über die Beeinflussung der Milchsäurebildung im Froschmuskulbrei durch Natriumfluoridlösung*. (I. vgl. S. 206.) Vers., bei denen die Milchsäure nach einem noch unveröffentlichten Verf. von HIRSCH-KAUFFMANN u. außerdem die  $H_3PO_4$  bestimmt wurden, zeigen, daß die B. von Milchsäure in lebensfrischem Froschmuskulbrei durch Zusatz von NaF so beeinflusst wird, daß in hohen Konz. überhaupt keine solche B. eintritt, sogar vorhandene Milchsäure verschwinden kann, auch bei Zusatz von  $Na_2CO_3$ , in geringeren Konz. bis herunter zu  $\frac{1}{1000}$  molar Hemmung stattfindet, in ganz geringer ( $\frac{1}{10000}$  molar) dagegen eher eine Förderung. Der Umfang des Lactacidogenaufbaus u. die Hemmung jener B. durch NaF zeigen keinen strengen Parallelismus. — Nach später zu beschreibenden Unters. von Weber wird auch der Ablauf der Glykogenspaltung durch NaF beeinflusst. (Vgl. S. 1225.) (Ztschr. f. physiol. Ch. 136. 308—12. Frankfurt a. M., Univ.) SPIEGEL.

Julius Schmidt, *Aus dem Gebiet des Zusammenhanges zwischen chemischem Bau und physiologischer Wirkung*. (Vgl. S. 207.) Vf. nimmt Stellung gegen einige Äußerungen aus neuester Zeit, die die Möglichkeit der Synthese neuer Arzneimittel auf Grund von Erwägungen über vorauszusetzende Wirksamkeit negieren. Er berichtet dann über die neuen Synthesen des Cocains u. seiner Stereoisomeren durch WILLSTÄTTER u. seine Mitarbeiter, das *Thiophenhomologe* des Cocains von STEINKOPF u. OHSE, das *Orthohordenin* v. BRAUNS u. die Ergebnisse der über diese Verbb. veröffentlichten pharmakolog. Unters. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 64. 408—10. Stuttgart.) SPIEGEL.

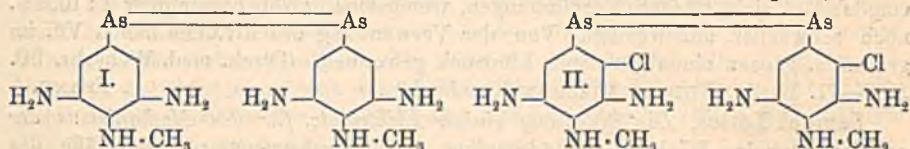
I. A. Christiansen, G. Hevesy und Sv. Lomholt, *Untersuchungen über die Zirkulation des Bleis im Organismus durch eine radiochemische Methode*. (Vgl. S. 75.) Da das Interesse der Medizin bzgl. Pb vornehmlich der chron. Vergiftung gilt, schien hier der Zusatz eines kurzlebigen Isotopen unzweckmäßig u. wurde deshalb RaD mit einer Zerfallsperiode von 20 Jahren gewählt, während HEVESY bei Unters. an Pflanzen (Biochemical Journ. 17. 439; C. 1923. III. 1624) ThB (Periode 11 Stdn.) hatte verwenden können. Da RaD aber nur sehr weiche, elektroskop. schwer meßbare  $\beta$ -Strahlen aussendet, wurde die  $\beta$ -Strahlung von RaE im Gleichgewicht mit dem RaD bestimmt. Die mit Hilfe von Oxydationsmitteln erhaltene Lsg. der organ. Substanz wurde verd., mit 100 mg inakt.  $Pb(NO_3)_2$  versetzt, das Pb daraus als Sulfid gefällt u. das Filter mit dem abgesaugten Nd. der Unters. auf Radioaktivität unterzogen. Es wird hier nur über einen Vers. mit  $Pb(OH)_2$  in Olivenöl berichtet. Es wurden im ganzen in Herz, Lunge, Leber, Darm, Kot, Harn u. Blut 90% des einverleibten Pb wiedergefunden. Im Gegensatz zu Bi (l. c.) fanden



sich die Hauptmengen in Leber u. Kot, während die Mengen in Nieren u. Harn wesentlich geringer waren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 291—93.) SPIEGEL.

Carl Tigerstedt mit E. Vartia, E. Loveson und A. Korhonen, *Beitrag zur Kenntniss der Wirkung des Alkohols in schwacher Konzentration*. Bier mit 2,74 Vol.-% A. kann unter sehr ungünstigen Verhältnissen (in großen Mengen, in kurzer Zeit, nüchtern oder mit unbedeutender Nahrungsmenge genossen) einen, wenn auch geringen, hemmenden Einfluß auf das Vermögen des Individuums zu mechan. Arbeit (Nadel einfädeln) ausüben. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 205. 171—87. Helsingfors, Univ.) WOLFF.

G. Giemsa, *Über die chemotherapeutische Wirkung des Arsens, Antimons und Wismuts*. Aus dem Vortrage, der die bisher bekannt gewordenen Beziehungen zusammenfaßt, seien folgende neue Erfahrungen hervorgehoben: Vertreter der Hexaminoarsenobenzolderivv., dem Salvarsan bzgl. antiparasitärer Fähigkeiten sehr nahe stehend, können als gel. Chlorhydrate mittels kohlenaurer Alkalien in Carbamate übergeführt werden, deren Lsgg. sich bei Luftabschluß (in Ampullen) unverändert halten, annähernd neutral sind u. mit Blutserum klare Mischungen geben. Besonders werden *Arsalyt* (I.) u. sein Dichlorsubstitutionsprod., *Chlor-*



*arsalyt* (II.); hervorgehoben, deren gleichmäßige Herst. im Großbetriebe aber noch Schwierigkeiten bietet. — Von Bi-Präparaten zeigt das lipoidlösliche *Triphenylwismut* gute Wrkg. bei Syphilis auch durch Einreiben einer Öllsg. in die Haut u. ist auch (peroral) gegen andere Spirochäten u. gegen Trypanosomen wirksam. Diese Ergebnisse sind in Hinsicht auf die Ehrlichschen Theorien von Bedeutung, da die genannte Verb. keine „haptophoren Gruppen“ besitzt. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 765—72. Hamburg.) SPIEGEL.

B. Schaefer und Fr. Schmidt, *Zur Frage der Insulinwirkung im Skelettmuskel*. Befunde von WACKER (Biochem. Ztschr. 75. 101; C. 1916. II. 270) u. von BAUR, KUHN u. WACKER (Münch. med. Wchschr. 71. 169; C. 1924. I. 1966) bzgl. der Verhältnisse bei Totenstarre in der Norm u. nach Insulin werden bestätigt. Nach Injektion einer tödlichen Insulindosis beim Kaninchen u. Tötung desselben bei Beginn der ersten Insulinkrämpfe lag im Muskelkochsaff der Indexwert Säure: Alkali kurz nach dem Tode sehr niedrig, um innerhalb eines Tages stark, gelegentlich auf das 3-fache des Anfangswertes zu steigen, ohne jedoch die n. Werte zu erreichen. Vf. glauben dies so erklären zu sollen, daß bei den Insulintieren *intra vitam* infolge der Steigerung des gesamten Kohlenhydratstoffwechsels. (vgl. BISSINGER, LESSER u. ZIPF, Klin. Wchschr. 2. Nr. 49 [1923]) der Kohlenhydratvorrat beträchtlich verringert wird, so daß für die postmortale B. saurer Prodd. nicht mehr genug Material vorliegt. (Klin. Wchschr. 3. 1859—60. Königsberg i. Pr., Univ.) SPIEGEL.

D. E. Schmundak, *Zur Frage der Einwirkung von Blutserum auf den isolierten Uterus und die peripheren Gefäße*. (Vorläufige Mitteilung.) Die rhythm. Kontraktionen des isolierten Kaninchenuterus werden durch Serumzusatz angeregt durch unmittelbare Einw. auf ihre Nerv-Muskelemente; der allgemeine Tonus wird erhöht, die Kontraktionen werden durch kleine Dosen (1:10000) verstärkt unter Wahrung ihres n. Rhythmus, durch große dagegen (1:500, 1:200) tetan. Frische Sera wirken stärker als ältere. Die Wrkgg. sind namentlich an der ermüdeten

Gebärmutter deutlich. Die Uterusgefäße werden verengt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 43. 137—40. Charkow, Med. Inst.) WOLFF.

**M. Nicolle und E. Césari**, *Die Therapie der Infektionskrankheiten. Allgemeinübersicht.* Es werden behandelt die Zerstörung der Keime u. die Neutralisierung der Toxine. Bei der ersten werden unterschieden die gegen die Mikroben gerichtete Serotherapie, die Chemotherapie, die Vaccino-(Antigen-)therapie, die Substitutions- u. Auslösungstherapie, die antiphlogist., die Ableitungs- u. die Störungstherapie. (Ann. Inst. Pasteur 38. 759—74.) SPIEGEL.

**Hellmut Husserl**, *Ascophen.* Das Kombinationspräparat *Ascophen* (Herst. Chem. Werke HANS SCHOLZ, Bruck a. d. L.) besteht aus Coffein, Acetphenetidin u. Acetylsalicylsäure, in Tablettenform. Es bewährte sich bei Neuralgien, rheumat. Erkrankungen u. dgl. (Wien. klin. Wchschr. 37. 874. Sanator. Puckersdorf bei Wien.) FRANK.

**Mühsam und Hillejan**, *Über Rivanolbehandlung.* Durch *Rivanol* werden im menschlichen Körper Bakterien nicht sicher abgetötet, es wird anscheinend nur die Virulenz der Erreger beeinflusst. Bei intravenöser Anwendung einer Konz. von 1:300 ist mit einer Nierenschädigung zu rechnen, für intravenöse Injektionen empfiehlt es sich, stärkere Verdünnungen, wenigstens 1:500, besser aber 1:1000 u. noch schwächer anzuwenden. Von der Verwendung des *Rivanols* haben Vff. im großen u. ganzen einen günstigen Eindruck gewonnen. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 1169—71. Berlin, RUDOLF VIRCHOW-Krankenh.) FRANK.

**Samuel Leites**, *Die Bedeutung einiger Elektrolyte für den Mechanismus der gefäßverengernden Wirkung des Adrenalins.* Bei Durchströmung der Gefäße des isolierten Kaninchenohres mit Ringer-Lockescher Lsg. ohne Ca bewirkte Adrenalin keine vollständige Verengung, wohl aber bei Zusatz einer entsprechenden Menge Ca. Bei dessen Fehlen setzt Überschuß von sonst die Wrkg. nicht merklich beeinflussendem KCl oder Zusatz von MgCl<sub>2</sub> die Adrenalinwrkg. herab. Herabsetzung wurde ferner beobachtet bei Fehlen von Ca u. K, sowie bei Fehlen von NaHCO<sub>3</sub> in der Lsg., Verstärkung durch Zusatz von Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bewirkt schon für sich (0,2 g in 1 l Ringer-Lockeslg.) starke Verengung. Überschuß von K u. Ca in entsprechenden Verhältnismengen u. Fehlen von K bei n. Ca-Gehalt der Lsg. sind ohne Einfluß auf die Adrenalinwrkg. Diese fehlt fast ganz in hypertonen NaCl-Lsg., ist dagegen in hypoton. vollständig. — BaCl<sub>2</sub>-Lsg. ruft bei Fehlen von Ca gleiche Verengung hervor wie in n. Ringerlsg. (Klin. Wchschr. 3. 1862. Charkow [Rußland], Med. Inst.) SPIEGEL.

**Carl Stuhl**, *Krysolganerfahrungen.* Auch ambulator. kann *Krysolgan* mit gutem Erfolge gegen manche Tuberkuloseformen verwendet werden, es gefährdet aber selbst in kleinen Dosen die Schwangerschaft. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 1243—45. Gießen.) FRANK.

**P. Jordanoff**, *Versuche mit Terpichin in der Hundep Praxis.* *Terpichin* (Herst. LUDWIG OESTREICHER, Berlin) besteht angeblich aus 15% Terpentinöl, 0,5% Chinin, 0,5% Anästhesin u. 84% Olivenöl. Die gelbe, klare, ölige Fl. wurde vom Verf. als unspezif. Reizmittel intraglutäal mit gutem Erfolge bei verschiedenen Erkrankungen der Hunde verwendet. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 32. 481. Erfurt.) FRANK.

**A. Seitz**, *Die Hygiene im Schriftgießereigewerbe und die experimentelle Antimonvergiftung.* Ausführlichere Schilderung der Verss. u. statist. Erhebungen, deren wesentliche Ergebnisse schon an anderer Stelle. (Münch. med. Wchschr. 70. 1501; C. 1924. I. 1079) wiedergegeben sind. (Arch. f. Hyg. 94. 284—97. Leipzig, Univ.) SPIEGEL.

**Arno Trautmann**, *Über das zeitliche Auftreten der basophilen Körnung bei Bleivergiftung.* Aus vieljährigen Blutunterss. ergibt sich, daß von den mit metall.

Pb u. seinen Verb. beschäftigten Arbeitern am meisten die Maler, Anstreicher, Farbmüller u. die Puderinnen in keram. Buntdruckereien erkrankten. Unter 40 Puderinnen, die nach Beginn der systemat. Unterss. in die Druckerei eingestellt wurden, trat Basophilie der roten Blutkörperchen zweimal schon innerhalb 8 bis 14 Tagen auf, viermal zwischen der 3. u. 4. Woche, siebenmal bis zur 7. Woche, wobei im allgemeinen die Zahl dieser Elemente, berechnet auf 1 Million roter Blutkörperchen, von Woche zu Woche allmählich, manchmal recht stark zunahm. Bei manchen Puderinnen konnte aber selbst nach 76 u. 84 Tagen Basophilie nicht nachgewiesen werden, selbst von schon vorher  $\frac{1}{2}$  Jahr u. länger in dem Betriebe beschäftigten 18 Personen hatten 2 ganz n. Blutbefund, u. fanden sich Personen, deren Basophiliezahlen bei längerem Verweilen in der Tätigkeit nicht zu-, sondern abnahmen. Vf. denkt hier neben zunehmender Vorsicht der Arbeiterinnen auch an die Möglichkeit einer gewissen Bleiimmunität. Für derartige Betriebe sind gute Ventilation, Reinlichkeit u. geeignete Staubmasken bei laufenden kontrollierenden Blutunterss. zu fordern. (Arch. f. Hyg. 94. 298—305. Leipzig, Univ.) SPIEGEL.

**F. Gaisböck** und **G. Bayer**, *Beitrag zur Toxikologie der Saponine*. Die Knochenmarks-Wrkg. der verschiedenen *Saponine* geht der Hämolyse in vitro nicht parallel. Auch die allgemeine Giftigkeit, beurteilt nach der tödlichen Wrkg. auf dem Wege über das Nervensystem, geht weder mit der Hämolyse in vitro noch mit der Knochenmarks-Wrkg. parallel. Alle Versuche zeigten, daß eine Entgiftung des Saponins im Organismus bzgl. seiner Wrkg. auf das Nervensystem u. Knochenmark durch die Bestandteile des Plasmas nicht zustande kommt. (Wien. klin. Wchschr. 37. 952—54. Innsbruck, Univ.) FRANK.

**W. Storm van Leeuwen**, **Z. Bien** und **H. Varekamp**, *Beobachtungen über allergische Krankheiten*. Bei einer Patientin mit Überempfindlichkeit gegen Champagner, Trauben, Birnen, Spinat, Weißdorn u. verschiedene andere Stoffe wurde die Überempfindlichkeit der Haut untersucht. Im Serum sind keine bindenden Substanzen gegen das wirksame Prinzip des Johannisbeersaftes nachweisbar. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 205. 164—70. Leiden, Univ.) WOLFF.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Ludwig Kroeber**, *Nutzanwendung neuzeitlicher pharmakochemischer Forschungsergebnisse*. Die Verwendung einheimischer Drogen von gleicher therapeut. Wrkg. an Stelle ausländ., teurerer Drogen, wird erörtert. (Arch. der Pharm. 262. 344—53. München-Schwabing.) DIETZE.

**K. Braun**, *Pflanzen aus Deutsch-Ostafrika, ihre Namen und Verwendung bei den Eingeborenen*. Es werden besprochen: *Abrus precatorius* L., *Abutilon graveolens* D. C.) *Wight et Arn.*, *Acalypha* sp., *Cassytha filiformis* L., *Ochna* sp., *Ocotea usambarensis* Engl., *Oncoba spinosa* Forsk., *Paullinia pinnata* L., *Pentas* sp. u. *Plumbago zeylanica* L. (Arch. der Pharm. 262. 368—81. Stade.) DIETZE.

—, *Spezialitäten und Geheimmittel*. *Bikogen*, Dr. med. *Konrad Grams Nervenbelebungsöl* (BIKO G. m. b. H., Berlin NO 18), Einreibung aus „*Camph. Terebinth.*, *Ol. Gaulth.*, *Ol. Meliss.*, *Ol. Rosmarin.*, *Ol. aether. comp.*, *Ol. Arbor.*“ — *Cardiokrine* (HAGEDA, Berlin NW 21), intravenöse Herz- u. Nierenmittel: 1. *Digitokrine*, in 5 ccm Digititrat 1,5 ccm u. Coffein. Natr. salicyl. 0,2 g. — 2. *Digitokrine fort.*, außerdem noch Strychnin. nitr. 0,001 g. — 3. *Strophokrine*, in 5 ccm Strophanthin 0,0005 g u. Coffein. Natr. salicyl. 0,2 g. — 4. *Strophokrine fort.*, dasselbe u. noch Strychnin. nitr. 0,001 g. — 5. *Szillokrine*, Scillaren (SANDOZ 1 ccm) u. Coffein. Natr. salicyl. 0,2 g. — 6. *Szillokrine fort.*, dasselbe u. noch Strychnin. nitr. 0,001 g. — *Citrodon Kola* (DENSITIN A.-G., Berlin-Tempelhof), Verb. der Pyrazolonderivv. mit

Citronensäure, mit Kolanuß, Vanillin u. Zucker. — *Congrippon* (Dr. WILH. ERMER, Nürnberg), 0,25 g schwere Tabletten mit Chinin. guajacolosalicyleic. — *Dr. med. Grams' Haussalbe* (BRKO G. m. b. H., Berlin NO 18), Universalsalbe mit Acid. boric., Bism. subnitric., Anästhesin, ZnO, Amyl. Titric., Extract. Hamamel., Tinct. Arnic., Bals. peruv., Lanolin u. Vaseline alb. — *Novogosan* (EBERT & Co., G. m. b. H., Berlin SW 61), 20% Kawaharz in Anethol u. bicycl. Terpenen, in Leimkapseln zu 0,3 g, innerlich gegen Gonorrhöe. — *Salniervin* (Hof-Apoth., Magdeburg), Epilepsiepulver aus gleichen Teilen einer Salzmischung von der Zus. des Wildunger Salzes u. Br-Salzen (KBr, NaBr u. NH<sub>4</sub>Br je gleiche Teile). — *Spezial-Normacol* (C. A. F. KAHLBAUM, Berlin-Adlershof), Normacol ohne Faulbaumrinde. — *Tachalgan* (Laboschin A.-G., Berlin NW 21), schmerzstillendes Mittel in Ampullen aus Coffein, Antipyrin, Salicylsäure u. (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. (Apoth.-Ztg. 39. 1121.) DIETZE.

—, *Pharmazeutische und andere Spezialitäten*. *Aconit Dispert* (KRAUSE Medico, München 16), Kaltextrakt in Trockenform, täglich 3 Tabletten mit je 0,05 mg Aconitin bei Migräne u. Neuralgie. — *Alucetol* (GEHE, Dresden), Al. acético-lacticum zur Herst. von Lsgg. — *Anastan* (Anastanwerke, Grötzingen-Durlach), Novocain-Suprareninlsg. in Ampullen. — *Animalin*, Konservierungsmittel, (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. — *Bioklein-Medizinalweine* (Chem. Fabr. A.-G., Kolin a. Elbe), aus Getreidekeimen durch Fermentation mit Saccharomyceten hergestellt, als ton. u. analept. wirkende Vitaminpräparate. — *Cacaosin-Copraol* (Spezialitätenfabrik G. m. b. H., Dresden-A. 16), Kakaoölersatz, F. 29,5°, Erstarrungspunkt 23,3°. — *Kynazon G* (Fränk. Handelsges., Würzburg), Leukobase gewisser Rosanilinfarbstoffe, an welche J u. teilweise auch Br organ. gebunden ist, Blasenantisepticum u. internes Desinfizans der Harnwege. — *Kynazon H*, farbloses, bitteres Pulver, das die Leukobase gewisser Rosanilinfarbstoffe mit organ. gebundenem J u. Br enthält, Spezificum u. Prophylacticum gegen Bronchopneumonie, Grippe usw. — *Limifect* (Laboschin A.-G., Berlin), Leinsamen mit Überzug von Milchzucker, Abführmittel. — *Normacid-Tabletten* (Dr. JACOB u. Co., Wiesenburg i. Sa.), NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, bei Störungen der Verdauung. (Pharm. Ztg. 69. 915—16. 964—65. 979.) DIETZE.

—, *Neue Arzneimittel*. *Alacetan* (ALB. C. DUNG, Freiburg i. Br.), essig-milchsaures Al mit ca. 40% Milchsäure; Lsg. koaguliert nicht beim Kochen. — *Chydenantin*, Glucosid aus den Samen von Chydenantus excelsus Miers, C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>10</sub>, durch Hydrolyse in Gemisch von Agluconen (Sapogenine), Arabinose u. Galactose spaltbar; Herzgift. — *Insulin Bayer* (Farbenfabriken vorm. FR. BAYER & Co., Leverkusen); 5 ccm = 100 Einheiten. — *Nitroscleran* (E. Tosse, Hamburg), durch Salze eines anorgan. Serums potenziertes Desoxynitrat, bringt gesteigerten Blutdruck zum Sinken; zu 0,02 u. 0,04 g in je 1 ccm physiol. NaCl-Lsg. zur Injektion, sowie (oral) als granuliertes Salz. — *Schick-Test Hoechst* (Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING, Höchst), 1/50 dos. let. Diphtherie-Toxin für ein Meerschweinchen = 0,2 ccm Schick-Test; zur Feststellung der Diphtherie-Empfänglichkeit bei jüngeren Schulkindern. — *Introcid* (Niederlaus. Chem. Werke, Werchow), Verb. von Ce mit J in Lsg., subcutan, intramuskulär u. intravenös bei Geschwulst. — *Anastil* (Apoth. BRUNO SALOMON, Charlottenburg), injizierbares Guajacolpräparat mit freiem, in W. gel. Guajacol, intramuskulär oder intravenös bei Pneumonien, Grippe, Phthisis usw. (Pharm. Ztg. 69. 915. 964. 979.) DIETZE.

**H. Mentzel**, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften*. *American-Skin-Food* (FROMM BROTHERS, New York), geschmeidige, weiße Salbe. — *Antipillox*, (A. SCHREIBER, Hamburg 13), salbenartige Masse zur Entfernung lästiger Haare. — *Aspastin Berna* (Schweizer. Seruminstitut, Bern), Spasmolyticum bei Magen- u. Darmkrämpfen. — *Cleol* (Co.-Li.-G. m. b. H., Dresden-A.), Wundschutz. — *Digibaine Degloulde*, Lsg. von Digitalin u. Ouabain in Glycerin-A., 15 Tropfen = 0,1 mg

Digitalin u. 0,2 mg Ouabain. — *Markasitseife* (P. BEIERSDORF & Co., Hamburg), 5% BiOCl u. neutrale überfettete Seife, bei Mitessern usw. — *Natibaine* (Labor. NATIVELLE, Paris), in 15 Tropfen 0,1 mg Digitalin de Nativelle u. 0,2 mg Ouabain. — *Nova-Faex* (BARSICKOW, Berlin N 20), Trockenhefe bei Furunkulose. — *Ouabain Arnaud* (Labor. NATIVELLE, Paris), krystallisiertes Glucosid aus *Strophanthus gratus*, in Ampullen zu 0,25 mg u. in Tabletten zu 0,1 mg. — *Pankreas-Dispert-Salbe* (KRAUSE, Medico-Gesellsch., München 17), zur Behandlung von eitrigen Prozessen der Haut. — *Ria-Binden* (SCHWEITZER & Co., München), reißfeste Papiererzeugnisse. — *Roboleine* (OPPENHEIMER, SON & CIE, London), Knochenmark, Malzextrakt, Eigelb u. neutralisierter Citronensaft. — *Solubaine Arnaud*, 0,1%ig. alkoh. Strophanthinlsg. — *Spironal*, Na-Bi-Nitrat in Lsg., in 1 ccm 0,01 g u. 0,02 g Bi, bei Syphilis u. intramuskularen Injektionen. — *Spezialtee, St. Kilians* (CO-LI-G. m. b. H., Dresden-A.), gegen Gallenleiden. — *Variophor* (Radio-Hochfrequenz A.-G., München), bei Stoffwechsel-, Frauenkrankheiten, Rheumatismus usw.

*Alformin*, alkal. Adstringens, frisch gefälltes  $Al(OH)_3$  im Gelzustande. — *Baldrian-Dispert* (KRAUSE, Medico-Gesellsch., München 17), geruch- u. geschmackloses Baldrian-Trockenextrakt. — *Bismokutan* (Sächs. Serumwerk, Dresden), abwaschbare Salbe mit 5% Bi als l. Salz. — *Chimaphila umbellata Nutt.* — *Pirola umbellata*, arbutinhaltig, gegen chron. Blasenkatarrh u. Harnverhaltung. — *Colchicum-Dispert* (KRAUSE, Medico-Gesellsch., München 17), genau dosierbares Trockenextrakt aus Samen *Colchici*. — *Essigsäure-Tonerde-Dispert* (KRAUSE, Medico-Gesellsch., München 17), getrocknete Al-Acetatlsg. — *Insulilingual-Tabletten Silber* (Dr. ERNST SILTEN, Berlin NW 6), 1 Tablette enthält 10 klin. Einheiten in geeigneter Grundlage, gegen Diabetes. — *Liburol* (H. F. HENTSCHEL, Wien VIII/1), Al-Sulfat, K-Acetat u. Kreide, sowie W. bindende Subs. anz, zur Herst. von Al-Acetatlsg. aus 1 Teil Liburol u. 4 Teilen W. — *Metaluin* (Sächs. Serumwerk, Dresden), in Ampullen zu 0,5 g mit je 10 mg Hg, 58 mg As u. 0,393 g J, bei Syphilis.

*Althional*, Phenylmethyldimethylaminodimethylpyrazolon u. Isopropylpropenylbarbitursäure, bei Kopfschmerz u. Schlaflosigkeit. — *Biotose-Pulver* (Ges. Chem. Ind., Basel), Vitamin-Nährmittel. — *Buccaline* (Schweizer. Seruminstitut, Bern), Impfstoff mit Influenzabacillen, Pneumo-, Strepto- u. Staphylokokken, gegen Grippe. — *Celludol*, p-Toluolsulfoamid. — *Deutsches Insulin Gans* (LUDW. WILH. GANS A.-G., Oberursel), in Packungen zu 5 ccm = 100 u. 10 ccm = 200 klin. Einheiten. — *Germose* (MOREAU, Paris), in 1 g 0,1 ccm Fluoroform u. 0,3 g Bergenit (aus *Rad. Saxifrag.*), gegen Keuchhusten u. Bronchitis. — *Haemotest* (Serotherap. Institut, Wien IX), gruppenspezif. Serum, in weißen Röhren mit Testserum der Gruppe II, u. in braunen Röhren mit Testserum der Gruppe IH, als Diagnosticum zur Blutgruppenbest. nach MOSS. — *Krappmehl*, *Rad. Rubiae tinctorum exortic. pulveris.*, als Latwerge oder verbackene Zwiebäcke gegen Bettnässen. — *Lumiatol* (UNGER, Breslau), nicht *Lumiatol* (C. 1924. II. 1605). — *Mannol*, Äthylacetanilid, Ersatz für Campher in der Celluloiddarst. — *Phénosalyt*, antisept. Gemenge für gynäkolog. Zwecke, 60 Phenol, 5 Milchsäure, 5 Salicylsäure, 5 Borax, 0,1 Menthol, 0,1 Thymol, 0,1 Eucalyptol, 20 Glycerin, W. ad 100. — *Physiol* (Polydyn-Werke, Staal bei Pilsen, MERZ & Co., Frankfurt a. M.), neutrale, weiche Seife mit dem osmot. Druck des Blutes. — *Plastol*, p-Toluolsulfoamid. — *Pulvis antisepticus Lucas Championnière*, je 100 g Mg-Carbonat, Benzoe pulv., Jodoform, Cort. Chin. pulv., 12 g Ol. Eucalypt. — *Solutio Gelatinae ad injectionem*, aus 50 g Gelatine, NaCl u. dest. W. bis 1000 ccm, Lsg. wird neutralisiert u. bei 115° sterilisiert. — *Tasch, Tuberkulin-Antigen-Scheitlin*, in Tabletten zu 0,033 g, Tuberkulotoxin u. -antitoxin durch Sulfo-guajacolsäure gebunden. — *Unguentum peptonatum cum Eulenino*, Pepton-Euleninsalbe.

*Geox-Sana* (ED. ORNO-ORNFELD & Co., Berlin), prophylakt. Salbe gegen Geschlechtskrankheiten aus biochem. Verb. — *Heyden 471* (VON HEYDEN A.-G.,

Dresden-Radebeul), m-Chlor-p-acetylamino phenylstibinsaures Na, bei Kaninchensyphilis wirksam. — *Heyden 661*, Komplexverb. von  $Sb^{+++}$  mit Brenzcatechinderiv., trypanocides Mittel. — *Hormokutin* (Hageda, Berlin NW), Extrakte der Hypophyse, des Thymus u. des Ovariums in Salbengrundlage. — *Hyjobrom* (Apoth. FELIX RAHNFELD, Riesa-Gröba a. Elbe), Unguent. Hydr. jod. flav. bromat., Antilueticum. *Ludarin* (M. WOELM, Spangenberg b. Kassel), 0,3 Veronal, 0,3 Neuronal, 0,008 g Eucodal, Schlafmittel. — *Novodigal* (Algosan, München), therapeut. wirksame Stoffe der Digitalisblätter, in Ampullen u. in Tabletten. — *Optalgin I* (Algosan, München), Phenacetin, Pyrazolon, Coffein u. Li, Analgeticum. — *Optalgin II*, Fe, Chinin u. Rad. Gossyp., Antineuralgicum. — *Optocain B* (Algosan, München), p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol, Mg-Salze u. Suprarenin, in Ampullen. — *Phoskolat* (F. RAHNFELD, Riesa-Gröba a. Elbe) Kolapräparat, nervines Tonicum. — *Urobenyl* (Dr. R. u. O. WEIL, Frankfurt a. M.), Benzyl-Hexamethylentetramin in Tabletten zu 0,5 g. (Pharm. Zentralhalle 65. 507—8. 518—19. 535—37. 550—51.) DIETZE.

**Willi Wobbe**, *Spezialitäten und Geheimmittel*. *Argotinol* (BYK-Guldenwerke, Berlin NW), Argent. proteinic. — *Auro-Solidin-Laxativ-Tabletten* (F. HUNNIUS, Hildburghausen), Cascara-Sagrada- u. Rhabarberextrakt je 0,1 g, Aloextrakt 0,03 g, Jalapenharz, Podophyllin je 0,01 g u. Bilsenkrautextrakt 0,02 g. — *Eklampsol* (B. HADRA, Berlin C 2), physiol. Salze u. Vitamine, gegen Eklampsie u. Schwangerschaftsbeschwerden. — *Erka-Salbe* (M. WOELM, Spangenberg), hochwertige Vaccine der Hautbakterien, vorwiegend Staphylokokken, gegen Furunkulose. — *Hormonär-Tabletten* (HORMONA A.-G., Düsseldorf-Grafenberg) gegen Bettnässen, in 2 Formen, für männliche u. weibliche Kranke; die wirksamen Stoffe der Hoden bezw. des Eierstocks, Hypophysen, Thymusdrüse, Schilddrüse, Nebennieren, Bauchspeicheldrüse, Na-K-Phosphat, Fe-Glycerophosphat, Fe-Saccharat, Lecithin, Hämoglobin, Ca, Kakao. — *Matusan* (WOLFG. SCHMIDT, Serumwerk, München), gegen Carcinom, hochwertiges Immuserum von Pferden, die mit SCHMIDT'schen Krebsparasiten behandelt wurden. — *Pharmazon* (LI-IL-Werke, Dresden N. 70), vitaminhaltiges Peralciumlactalalbuminoid, ein Ca-MgO<sub>2</sub>-Albuminat, Regenerationsmittel auf der Stoffwechselform. — *Scabidehyd* (Reichsadlerapotheke, Köln), Lsg. von Zimtaldehyd in „potenzierter“ Kresolseife, gegen Krätze. — *Siccabin* (Siccio-A.-G., Berlin O 112), Schnupfenpulver aus Ca-Lactat, Suprareninborat, HBO<sub>2</sub> u. Milchezucker, in Spritzen-schachteln. (Arch. der Pharm. 262. 422—33.) DIETZE.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**H. von Wartenberg**, *Über Gefäßbaustoffe für sehr hohe Temperaturen*. Für Temp. über 1000° kommen als Baustoffe in Betracht: Kohle bis 3000°, Zirkonoxyd 2500—3000°, Quarzglas 1300°, Silicathaltige Stoffe 1600—1700° u. Metalle: Pt, Li, Wo u. Ta 1600—3000°. (Chem. Apparatur 11. 129—30. Danzig, Techn. Hochsch.) NEIDHARDT.

**A. Marx**, *Die Klärung und Trennung von Flüssigkeiten durch Zentrifugalkraft*. Beschreibung geeigneter App. an der Hand zahlreicher Bilder. (Chimie et Industrie 1924. Sondernummer. 140—46.) GRIMME.

**Miguel Cardelus**, *Rotierende Filter zum Gebrauch in der modernen chemischen Industrie*. Die Gestelle der bekannten rotierenden Filter werden aus Fe mit u. ohne Holz, aus Antimonblei, Neutralsisen oder Monellmetall, die Filtrierdecken aus Baumwolle, Wolle, Asbest oder für stark alkal. Fil. aus Monellmetall hergestellt. Vf. behandelt namentlich die Anwendung der Apparatur in der Zement- u. in der Sodaindustrie. Filter mit mehreren Kompartimenten zum getrennten Auffangen von

Mutterlauge u. Waschwässern werden beschrieben u. abgebildet. (App. der OLIVER Co. (U. S. A.) zum Auslaugen von mit NaCN behandelten Erzen, Zenithapp. u. solche von POLYSIUS). (Química e Industria 1. 62—66. Barcelona, Escuela de Ingen. industr.) W. A. ROTH.

**C. W. P. Heylandt**, *Über den Kraftverbrauch ausgeführter Luftverflüssigungsanlagen*. Mit der Expansionsmaschine System HEYLANDT wird zur Herst. von fl. Sauerstoff geringerer Kraftbedarf erzielt als mit dem reinen Drosselsystem. 3 Verss. an ausgeführten Anlagen bestätigen dies. (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. 16. 41—43.) NEIDHARDT.

**E. Barbet**, *Die Trockenkammer auf dem Gutshofe*. Vorschläge zur Einrichtung prakt. Trockenanlagen. (Chimie et Industrie 1924. Sondernummer. 665—68.) GRI.

**Sharples Specialty Co.**, Philadelphia, Pennsylvania, *Verhüten von Emulsionsbildung* (s. A. P. 1454617; C. 1923. IV. 621). Man löst oder dispergiert kolloidal in einer der beiden Fl. ein Kolloid, das die Dispersion der einen Fl. in der anderen begünstigt. Um die B. einer Emulsion von W. in Petroleumöl zu verhindern, dispergiert man in dem Öl ein hydrophiles Kolloid, z. B. harzsaures Na, Leim, Gelatine, Stärke, Sulfonsäuren u. deren Salze, ölsaures Na. Um die B. einer Emulsion von Öl in W. zu verhindern, z. B. beim Waschen von Schmierölen mit W., dispergiert man in dem W. ein hydrophobes Kolloid, z. B. Eisenoleat, hochmolekulare Fettsäuren, Asphalte, Ton, Lsgg. von Calciumoleat u. Gelatine in A. u. Glycerin. (E. P. 215929 vom 16/4. 1923, ausg. 12/6. 1924.) FRANZ.

**Gebr. Heine**, Viersen, Rhld., *Entleeren von Schleudertrommeln*. Bei Schleudertrommeln mit vom Trommelboden durch ein Hebezeug abhebbarcm Siebmantel, ist das Hebezeug mit einer Druckstange ausgerüstet, die mit den an sich bekannten Abstreifketten oder Ringen verbunden ist, so daß letztere beim Heben der Siebtrommel über einen bestimmten Punkt hinaus festgehalten werden, wodurch die Entleerung bewirkt wird. — Es kann demnach ein Laufkran, der eine solche Druckstange trägt, zum Abheben u. Entleeren der Trommeln einer ganzen Reihe von Schleudern dienen. (D. R. P. 399729 Kl. 82b vom 24/7. 1918, ausg. 7/8. 1924.) OELKER.

**Herman B. Kipper**, Muskegon, V. St. A., *Absorbieren und Entwickeln von Gasen*. Während der Absorption oder Entw. von Gasen infolge chem. Umsetzungen fester u. gas- oder dampfförmiger Stoffe miteinander werden die festen Stoffe einem kräftigen Mahl- u. Mischvorgang unterzogen. Z. B. wird ein Gemisch von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Kohle u. Fe bei 500—1200° im Stickstoffstrom mittels metall. Vorr. gemahlen u. gemischt, wobei Verbb. entstehen, welche N<sub>2</sub> u. Na enthalten u. es wird das Erzeugnis unter gleichen mechan. Bedingungen zwecks B. von NH<sub>3</sub> bei 250—700° mit Dampf behandelt. Es wird ferner ein Gemisch von NaCl u. NaHSO<sub>4</sub> unter Erhitzen auf 200—800° gemahlen u. gemischt u. der dabei entweichende HCl mit dem, wie vorher, erzeugten NH<sub>3</sub> zu NH<sub>4</sub>Cl vereinigt. (Can. P. 235103 vom 29/12. 1921, ausg. 23/10. 1923.) KÜHLING.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

**Raffaele Sansone**, *Notizen über die Herstellung der Rhodamine und dabei mögliche Verbesserungen*. Angaben über die Herst. von Diäthyl-m-aminophenol, Phthalsäureanhydrid, Diäthylamin, Fluoresceinchlorid u. Rhodamin B. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 28. 127—29. Genua.) SÜVERN.

**Hans Wagner**, *Kaltleime als Farbbindemittel*. Angaben über die Klebkraft mittels verschiedener Salze hergestellter Kaltleime. (Farben-Ztg. 29. 1663. Stuttgart.) SÜVERN.

**R. L. Hallet**, *Über die Veränderungen der Farbanstriche*. Die Ursachen des Fleckigwerdens, Abblätterns, Kraidigwerdens, die Verfärbungen durch Licht, Schmutz, Pilzansatz oder S-Verbb. werden besprochen. (The Decorator 1924. 57—60. Farbe u. Lack 1924. 368—69. Übersetzt von SCHEIBER.) SÜVERN.

**R. Schwarz und A. Heiter**, *Schiffsbodenfarben und Schiffsanstriche*. Die für Holz- u. Fe-Böden vorgeschlagenen Anstriche werden besprochen. Besonders behandelt werden Cu-, As- u. Hg-salzhaltige Anstriche. (Farbe u. Lack 1924. 333 bis 334. 345—47. 357. 371.) SÜVERN.

**Luigi Biseo**, Mailand, *Herstellung eines Entfärbungsmittels*, dad. gek., daß Rückstände oder Abfälle aus vulkanisiertem, natürlichem oder künstlichem Kautschuk der Dest. bei gewöhnlichem Druck in bekannter Weise unterworfen werden, worauf der Rückstand zerrieben, gesiebt, mit W. u. Säure nacheinander ausgewaschen u. dann in die dem Verwendungszwecke entsprechende Form gebracht wird. (D. R. P. 402152 Kl. 12i vom 27/11. 1920, ausg. 13/9. 1924.) KAUSCH.

**E. I. du Pont de Nemours & Company**, Delaware, übert. von: **Francis C. Telen**, Penns Grove, New Jersey, *Beizen und Färben von Wolle*. Man erwärmt die Wolle mit der Lsg. eines Alkalibichromats u. Milchsäure auf 90—100°, setzt den o-Oxyazofarbstoff zu, gibt Säure zu, u. behandelt die gefärbte Wolle mit Bichromat, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Milchsäure. Das Verf. gestattet die Verwendung von eisernen Gefäßen. (A. P. 1492051 vom 1/7. 1921, ausg. 29/4. 1924.) FRANZ.

**Jute Industries Limited**, Dundee, Schottland, *Färben von Jute*, dad. gek., daß die Jutefasern vor dem Krempeln bei der üblichen vorbereitenden Naßbehandlung, also beim Weichen, Waschen oder Quetschen, durch Farbstoffzusatz gefärbt werden. — Hierdurch wird das Färben der Jute verbilligt, die färbende Fl. kann leicht u. gleichmäßig an sämtliche Einzelfasern gelangen. (D. R. P. 401631 Kl. 8a vom 27/3. 1923, ausg. 8/9. 1924. E. Prior. 22/12. 1922.) FRANZ.

**Eugene L. Maupai**, New York, *Färben von Rohseide*. Die unverspinnene Rohseide wird mit der Lsg. eines diazotierbaren Azofarbstoffes unter Zusatz von 5—10% Essigsäure gefärbt, dann wird in einem Bade mit NaNO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diazotiert, hierbei wird der Seidenbast gleichzeitig gehärtet; nach dem Spülen wird mit 2-Naphthol entwickelt. Nach dem Verspinnen u. Verweben kann entbastet werden. (A. P. 1486292 vom 23/4. 1923, ausg. 11/3. 1924.) FRANZ.

**Standard Silk Dyeing Co.**, Paterson, New Jersey, übert. von: **Joseph Seyer**, Hawthorne, New Jersey, *Färben von Seidenstückware*. Man färbt mit substantiven Farbstoffen aus einem angesäuerten Bastseifenbade, setzt allmählich Tannin zu, wäscht mit W., behandelt mit Brechweinsteinlsg., wäscht, diazotiert, wäscht, behandelt mit Sodalsg. u. dann mit Seifenlsg. (A. P. 1495614 vom 1/12. 1922, ausg. 27/5. 1924.) FRANZ.

**British Dyestuffs Corporation, Limited**, Manchester, **James Baddiley** und **Arnold Shepherdson**, Blackley, Manchester, *Färben von Celluloseacetat*. Man färbt Celluloseacetat mit wss. feinen Suspensionen oder kolloidalen Aminoanthrachinonen, gegebenenfalls unter Zusatz von emulgierend wirkenden Mitteln, wie Seife, Türkischrotöl u. Schutzkolloid. 1-Aminoanthrachinon färbt Celluloseacetat gelb, 1-Amino-2-methylantrachinon gelborange, 1-Methylaminoanthrachinon rot, 1,4-Diaminoanthrachinon violett, 1,5-Diaminoanthrachinon rot, Diaminoanthrachinon blau, 1,4-Aminooxyanthrachinon carminrot. (E. P. 211720 vom 8/3. 1923, ausg. 20/3. 1924.) FRANZ.

**J. R. Geigy, A. G.**, Basel, Schweiz, *Färben von Celluloseacetat*. Man setzt den Färbädern oder den Druckmassen aromatisierte Sulfo- oder Carbonsäuren der Benzol-, Naphthalin- oder Anthracenreihe oder ihre Salze zu u. färbt bei Temp. nicht über



50°, den Farbebädern können Schutzkolloide wie Leim, Gelatine, Glucose, Bastseife usw. zugesetzt werden; man kann die Celluloseacetatfaser auch vorher mit den genannten Säuren oder Salzen behandeln u. dann färben oder bedrucken. (E. P. 213593 vom 27/3. 1924, Auszug veröff. 28/5. 1924. Prior. 31/3. 1924.) FRANZ.

**Morton Sundour Fabrics, Limited, und William Kilby, Carlisle, England, Färben von Celluloseacetatseide.** Man färbt Celluloseacetatseide mit NH<sub>2</sub>- oder NO<sub>2</sub>-Derivv. der Anthrachinons oder ihren Alkylderivv. oder Halogensubstitutionsprodd. unter Zusatz von Hydrosulfit u. Alkali. 1-Aminoanthrachinon färbt Celluloseacetatseide aus der Küpe orange, 2-Aminoanthrachinon citronengelb, 1,5-Diaminoanthrachinon orange, 1,4-Diaminoanthrachinon rötlichviolett, 1-Methylaminoanthrachinon rosa, 1-Amino-2,4-dibromanthrachinon orange, 1-Amino-5-chloranthrachinon orange. (E. P. 214112 vom 28/5. 1923, ausg. 8/5. 1924.) FRANZ.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen, Färben von Celluloseacetat.** Man löst nicht sulfonierte Farbbasen der Triphenylmethan-, Anthrachinon- usw. -reihe in organ. Lösungsmm., wie Glycerin, Epichlorhydrin, Äthylchlorhydrin, usw. u. gießt die Lsg. in W., man erhält eine fein verteilte Suspension der Farbbase in W. zur Erhöhung des kolloidalen Zustands kann man dem Bade Leim, Gelatine, Türkischrotöl zusetzen. Mit den so erhaltenen Lsgg. wird Celluloseacetatseide bei 50—60° gefärbt, die Farbbase wird in einigen Fällen während des Färbens in den Farbstoff übergeführt, in anderen Fällen setzt man dem Bade gegen Ende des Färbens Säure zu. (E. P. 214246 vom 8/4. 1924. Auszug veröff. 12/6. 1924. Prior. 14/4. 1923.) FRANZ.

**Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Tempelhof, Erfinder: Emil Schröter, Berlin, Verfahren zum Färben der tierischen Faser mit Schwefel-farbstoffen** aus der Hydrosulfitküpe, dad. gek., daß bei etwa 60—70° gefärbt u. durch richtige Bemessung des Hydrosulfitgehaltes vor u. während des Färbens dauernd eine schwach saure Rk. des Färbekades aufrechterhalten wird. — Bei diesem Verf. wird die tier. Faser nicht angegriffen. (D. R. P. 395774 Kl. 8m vom 2/8. 1922, ausg. 22/5. 1924.) FRANZ.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Färben von Wolle mit Küpenfarbstoffen.** Man färbt Wolle aus einer Hydrosulfitküpe, die NH<sub>3</sub> u. Leim oder ein anderes Schutzkolloid enthält, setzt dann während des Färbens NH<sub>4</sub>-Salze, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, u. schließlich saure Salze oder Säuren hinzu, bis die Rk. neutral oder schwach sauer ist. (E. P. 213266 vom 19/3. 1924. Auszug veröff. 21/5. 1924. Prior. 19/3. 1923.) FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung von Monoazofarbstoffen zum Färben von Celluloseacetat.** Man vereinigt nicht sulfonierte Nitrodiazoverbb. mit den Monosulfonsäuren von N-aryl-, N-Alkylaryl-, N-Aralkyl-, N-Alkylaralkylderivv. des Anilins oder seiner Substitutionsprodd. unter Ausschluss der Metanilsäure oder die nicht sulfonierten Nitrodiazoverbb. mit den Monosulfonsäuren der Amine; die Farbstoffe färben Celluloseacetat aus saurem Bade in gelben, blauroten, braunen usw. wasch-, reib- u. lichtechten Tönen. Man kuppelt z. B. die Diazoverb. von 2,4-Dinitranilin mit Äthylbenzylanilinmonosulfonsäure, 2,6-Dichlor-4-nitroanilin mit Diphenylaminmonosulfonsäure, 2-Nitranilin-4-sulfonsäure mit Diphenylamin usw. (E. P. 220303 vom 1/8. 1924, Auszug veröff. 1/10. 1924. Prior. 11/8. 1923.) FRANZ.

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Erfinder: Leopold Laska und Arthur Zitscher, Offenbach a. M., Darstellung eines Monoazofarbstoffes,** darin bestehend, daß man die Diazoverb. aus 3-Nitro-1,4-anisidin (OCH<sub>3</sub>:NH<sub>2</sub>:NO<sub>2</sub> = 1:4:3) mit 2,3-Oxynaphthoesäure- $\alpha$ -naphthalid für sich oder auf einer Grundlage kuppelt. — Der Farbstoff liefert tiefviolette Lacke, die sehr licht-, öl- u. sprit-echt sind. (D. R. P. 399060 Kl. 22a vom 8/2. 1923, ausg. 18/7. 1924.) FRANZ.

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**, Frankfurt a. M., Erfinder: **Hermann Wagner**, Höchst a. M., *Monoazofarbstoffe*. (D. R. P. 399061 Kl. 22a vom 4/8. 1921, ausg. 18/7. 1924. D. R. P. 399965 Kl. 22a vom 22/9. 1921, ausg. 30/7. 1924. A. P. 1493577 vom 30/6. 1922, ausg. 13/5. 1924. — C. 1923. IV. 989.) FRANZ.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln a. Rh., Erfinder: **Richard Stüsser**, Köln-Deutz, *Darstellung von Monoazofarbstoffen*, dad. gek., daß man Diazoverb. von Nitranilinen oder ihren Derivv. mit Acetessig-5-nitro-4-chlor-2-anisidit mit oder ohne Ggw. von Substraten oder auf der Faser kuppelt. — Das *Acetessig-5-nitro-4-chlor-2-anisidit*, F. 126—127°, erhält man durch Erhitzen von 5-Nitro-4-chlor-2-anisidin mit Acetessigeste für sich oder in einem indifferenten Verdünnungsmittel. Beim Kuppeln mit diazotiertem o-Nitranilin erhält man einen gelben Farbstoff, die heraus hergestellten Farblacke zeichnen sich durch ihren grünstichigen gelben Farbton u. ihre Wasser-, Öl- u. Lichtechtheit aus. Ähnliche Farbstoffe erhält man mit 4-Chlor- oder 4-Methyl-2-nitranilin, 4-Nitro-2-methoxyanilin. (D. R. P. 402869 Kl. 22a vom 25/1. 1923, ausg. 19/9. 1924.) FRZ.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln a. Rh., *Herstellung von Monoazofarbstoffen und Zwischenprodukten*. Man vereinigt die Diazoverb. von 4-Äthylacetylamin-2-toluidin, 5-Äthylacetylamin-2-toluidin oder 2-Äthylacetylamin-4-toluidin mit Azofarbstoffkomponenten, wie 2-o- oder -p-Methoxyphenylamin-8-naphthol-6-sulfonsäure, 2-Phenylamin-8-naphthol-6-sulfonsäure, 2-p-Äthylacetylaminophenylamin-8-naphthol-6-sulfonsäure, 1-(2-Chlor-4- oder -5-sulfo)phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, 1-(2,5-Dichlor-4-sulfo)phenyl-3-methyl-5-pyrazolon; die Farbstoffe färben Wolle gelb oder braun bis blaurot. Das 4- oder 5-Äthylacetylamin-2-toluidin erhält man durch Acetylieren von 4- oder 5-Äthyltoluidin, Nitrieren u. Reduzieren, das 2-Äthylacetylamin-4-toluidin durch Acetylieren von 4-Nitro-2-äthyltoluidin u. Reduzieren. Die p-Äthylacetylaminophenylamin-8-naphthol-6-sulfonsäure entsteht durch Behandeln von 2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure mit p-Aminoäthylacetanilid u. Bisulfit. (E. P. 216971 vom 21/3. 1923, ausg. 3/7. 1924. F. P. 565100 vom 14/4. 1923, ausg. 18/1. 1924. D. Prior. 25/4. 1922. Schwz. PP. 104795, 104796 vom 12/4. 1923, ausg. 1/5. 1924. D. Prior. 25/4. 1922.) FRANZ.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Herstellung von Monoazofarbstoffen* (vgl. E. P. 205503; C. 1924. I. 710). Man vereinigt die Diazoverb. von m-Aminobenzaldehyden oder ihren Substitutionsprodd. oder Verb. die ein m-Aminobenzaldehyd liefern mit *Pyrazolonen*, oder den in der NH<sub>2</sub>-Gruppe alkylierten oder arylierten Derivv. der 2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure, oder den Acidylaminonaphtholsulfonsäuren oder der 2-Naphthol-6,8-disulfonsäure, 1-Naphthol-4,7-disulfonsäure u. -trisulfonsäure. Die Farbstoffe eignen sich zum Färben u. Bedrucken von Wolle, sie färben die tier. Faser gleichmäßig in licht-, wasser-, wasch-, alkali- u. walkechten Tönen. Der Farbstoff aus m-Aminobenzaldehyd u. 2-Phenylamin-8-naphthol-6-sulfonsäure färbt Wolle braunrot; mit 1-Acetylamin-8-naphthol-3,6-disulfonsäure entsteht ein rötlichblau, mit 1-Acetylamin-8-naphthol-4,6-disulfonsäure ein rot, mit 2-Acetylamin-5-naphthol-7-sulfonsäure ein rötlichgelb, mit 2-p-Aminobenzoylamin-5-naphthol-7-sulfonsäure ein rötlichgelb, mit 2-Naphthol-6,8-disulfonsäure ein gelborange, mit 1-Naphthol-4,7-disulfonsäure ein rötlichgelb, mit 2-Naphthol-3,6,8-trisulfonsäure ein rötlichgelb färbender Farbstoff. Man färbt die Wolle aus schwefelsaurem Bade unter Zusatz von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Beim Kuppeln des diazotierten m-Aminobenzaldehyds mit Beizenfarbstoffe liefernden Azofarbstoffkomponenten, o-Oxycarbonsäuren, 1,5-Dioxy-naphthalin, erhält man nachchromierbare Farbstoffe. Der Farbstoff aus der Diazoverb. des m-Aminobenzaldehyd u. m-Kresotinsäure färbt Wolle nachchromiert gelb, Salicylsäure gelb, 1-(5'-Sulfo-3'-carboxy-2'-oxy)phenyl-3-methyl-5-pyrazolon gelb, Resorcylsäure orange 2,3-Oxynaphthoösäure rot. Die Färbungen sind licht-, walk- u. pottingecht. An Stelle des m-Amino-

benzaldehyds kann man auch den 6-Chlor-*m*-aminobenzaldehyd u. die *m*-Aminobenzaldehydsulfonsäuren verwenden. (F. P. 573 603 vom 11/10. 1923, ausg. 27/6. 1924. D. Priorr. 12/10. 1922, 1/2., 23/2., 21/4., 26/4. u. 18/6. 1923.) FRANZ.

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**, Frankfurt a. M., Erfinder: **Arthur Zitscher**, Offenbach a. M., *Darstellung von Azofarbstoffen*, darin bestehend, daß man beliebige Diazoverbb. mit Bis-(2,3-oxynaphthoyl)-4,4'-diamino-3,3'-dialkyloxydiarylen für sich oder auf einer Grundlage kuppelt. — Bis-(2,3-oxynaphthoyl)-dianisidin, schwach gefärbte, zu Zwillingen verwachsene Krystalle aus *o*-Nitrotoluol, F. 348° (unkorr.) unter Zers. Bis-(2,3-oxynaphthoyl)-diphenetidid, fast farblose Blättchen aus Nitrobenzol, F. 346—348° (unkorr.), wl. in organ. Lösungsmm. Beim Kuppeln mit Diazoverbb., Anilin, Toluidin, Anisidin, oder deren Cl- oder NO<sub>2</sub>-Derivv. usw. entstehen sehr echte braunrote, granatbraune u. braune Farbstoffe. (D. R. P. 402 868 Kl. 22a vom 13/1. 1923, ausg. 20/9. 1924. Zus. zu D. R. P. 390 627; C. 1924. I. 2906.) FRANZ.

**Arthur George Green, Kenneth Herbert Saunders, George Herbert Frank**, Blackley, Manchester und **British Dyestuffs Corporation Limited**, Manchester, *Azofarbstoffe*. Man vereinigt Diazo- oder Tetrazoverbb. mit den aus sek. Aminen u. Aldehydbisulfitverb. erhältlichlichen  $\omega$ -Sulfonsäuren. Der Farbstoff aus diazotiertem *p*-Nitranilin u. der aus Monoäthylanilin- u. Formaldehydbisulfit erhältlichlichen Äthylmethylanilin- $\omega$ -sulfonsäure färbt Celluloseacetatseide aus saurem Bade rotorange, hierbei wird der  $\omega$ -Methylsulfonsäurerest abgespalten. Durch Red. mit Natriumsulfit kann man ihn in eine Aminoazoverb. überführen. Gegen tier. Faser verhalten sie sich wie Säurefarbstoffe. (E. P. 212 029 vom 13/1. 1923, ausg. 27/3. 1924.) FRANZ.

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**, Frankfurt a. M., *Herstellung von schwarzen Azofarbstoffen*. Man vereinigt die Diazoverbb. von nicht sulfonierten Arylazo-1-naphthylaminen, die im Arylkern eine Seitenkette mit bas. Gruppen, wie -CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>·NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, -O·CH<sub>2</sub>NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, -O·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>- u. R<sub>2</sub>=Alkyl, mit 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden. Man tränkt z. B. Baumwollgewebe mit einer Lsg. von 2,3-Oxynaphthoesäure- $\beta$ -naphthalid u. entwickelt mit der Diazoverb. die Aminoazoverb., die man durch Vereinigen von diazotiertem 4-Aminobenzyl-dimethylamin mit 1-Naphthylamin erhält. Man erhält schwarze Färbungen. (E. P. 214 649 vom 17/4. 1924, Auszug veröff. 18/6. 1924. Prior. 17/4. 1923. Zus. zu E. P. 203 032; C. 1924. I. 2306) FRANZ.

**Chemische Fabrik Rohner A.-G.**, Pratteln, Schweiz, *Azofarbstoffe*. Man vereinigt *p*-Diazobenzolsulfosäure mit *m*-Amino-*p*-kresol in Ggw. von  $\beta$ -naphthalinsulfosaurem Na, der erhaltene Monoazofarbstoff kann ohne weiteres diazotiert u. mit Kupplungskomponenten vereinigt werden. (Schwz. P. 102 032 vom 16/12. 1922, ausz. 1/2. 1924.) FRANZ.

**Arthur George Green, Kenneth Herbert Saunders, George Herbert Frank, Blackley, Manchester, und British Dyestuffs Corporation Limited**, Manchester, *Disazofarbstoffe*. Man diazotiert Diaminoazomethyl- $\omega$ -sulfonsäuren u. kuppelt mit Phenolen Aminophenolen, Naphtholen, Aminonaphtholen, Dioxynaphthalinen, *m*-Diaminen oder ihren Sulfonsäuren. Die Farbstoffe, die außer dem  $\omega$ -Methylsulfonsäurerest keine weitere Sulfonsäuregruppe enthalten, eignen sich zum Färben von Celluloseacetat; die Sulfonsäuregruppe enthaltenden Farbstoffe färben Wolle aus saurem Bade. Der durch Kuppeln von *p*-Nitrodiazobenzol mit Methylanilin- $\omega$ -sulfonsäure erhältliche Farbstoff wird reduziert, diazotiert u. mit *m*-Phenylendiamin vereinigt; er färbt Celluloseacetat rot. Verwendet man an Stelle der Methylanilin- $\omega$ -sulfonsäure die Methyl- $\beta$ -naphthylamin- $\omega$ -sulfonsäure u. vereinigt die Diazoverb. mit 1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure, so entsteht ein Farbstoff, der Wolle aus

schwach saurem Bade blau färbt. (E. P. 212 030 vom 15/1. 1923, ausg. 27/3. 1924.) FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Polyazofarbstoffen*. Man vereinigt das durch Einw. von  $\text{COCl}_2$  auf Aminoarylpyrazolon in Ggw. von säurebindenden Mitteln entstehende Harnstoffderiv. mit 2 Mol. der gleichen oder verschiedener Diazoazoverbb.; oder man vereinigt die Diazoazoverb. mit einem Amino-, Nitro oder Acidylaminoarylpyrazolon u. behandelt dann gegebenenfalls nach erfolgter Red. oder Verseifung mit  $\text{COCl}_2$ . Die erhaltenen Farbstoffe färben Baumwolle in gelben, braunen orange, roten u. blauen Tönen, die rein weiß geätzt werden können, man kuppelt z. B. den Harnstoff aus 1-(3'-Aminophenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäure mit der Diazoazoverb. von 4-Amino-3-toluolazo-2-toluol-4-sulfonsäure. (E. P. 219 653 vom 30/5. 1924, Auszug veröff. 17/9. 1924. Prior. 27/7. 1923.) FRANZ.

**National Aniline & Chemical Company, Inc.**, übert. von: Lucas P. Kyrides, Buffalo, New York, V. St. A., *Herstellung von Diphenyl-naphthylmethanfarbstoffen*. Man kondensiert Tetraalkyldiaminobenzophenon mit N-Oxyäthyl-naphthylamin in Ggw. von  $\text{POCl}_3$  mit oder ohne Zusatz von inerten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln. Der Farbstoff aus Tetramethyldiaminobenzophenon u. N-Oxyäthyl- $\alpha$ -naphthylamin färbt Wolle, Seide oder tannierte Baumwolle in blauen Tönen. (A. P. 1504 061 vom 21/10. 1922, ausg. 5/8. 1924.) FRANZ.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Herstellung von Benzanthronküpenfarbstoffen*. Man erhitzt 3-Aroylperibenzanthrone mit  $\text{AlCl}_3$  auf höhere Temp., 180°. Die 3-Aroylperibenzanthrone erhält man aus den entsprechenden 3-Nitroverb. durch Red., Ersatz der  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch CN, Hydrolysieren zur  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppe u. Kondensieren des Carbonsäurechlorid mit einem aromat. KW-stoff in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$ . (E. P. 220 304 vom 1/8. 1924, Auszug veröff. 1/10. 1924. Prior. 8/8. 1923. Zus. zu E. P. 205 502; C. 1924. I. 710.) FRANZ.

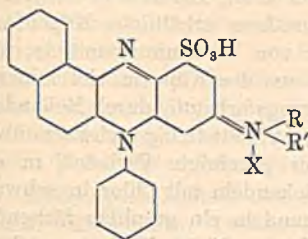
**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Anthrachinonküpenfarbstoffe*. Man kondensiert 1-Mercapto-2-aminoanthrachinon, seine Derivv. oder die entsprechenden Disulfide mit Glyoxal oder seinen Sulfat oder der Bisulfitverb. Die Farbstoffe, die durch Behandeln mit Hypochloritlsg. oder durch Umküpen oder durch Lösen in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Füllen mit W. gereinigt werden können, färben Baumwolle aus der Küpe in grünstichig gelben Tönen. (E. P. 220 216 vom 6/12. 1923, ausg. 4/9. 1924.) FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Farbstoffen und Farbstoffzwischenprodukten der Anthrachinonreihe* nach D. R. P. 390 201, darin bestehend, daß man solche aus kernhalogenierten 1,3,5-Triazin-abkömmlingen u. mehrfach aminierten Anthrachinonabkömmlingen hergestellten Kondensationsprodd., welche noch freie  $\text{NH}_2$ -Gruppen enthalten, mit acidylierenden Mitteln behandelt. — Das Kondensationsprod. aus 1,5-Diaminoanthrachinon u. Cyanurchlorid liefert mit Benzoylchlorid, einen Farbstoff, der Baumwolle tiefgelb färbt, mit Acetanhydrid entsteht ein rötlich gelb färbender Farbstoff. (D. R. P. 399 485 Kl. 22 b vom 1/8. 1923, ausg. 23/7. 1924. Zus. zu D. R. P. 390 201; C. 1924. I. 2013. Schwz. P. 1014 05 vom 15/7. 1922, ausg. 17/9. 1923, 104 713 vom 15/7. 1922, ausg. 1/5. 1924.) FRANZ.

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Berlin-Treptow, *Darstellung von Ketoderivaten der Thiazinreihe*, darin bestehend, 1. daß man 4-Oxy-2'-amino-diarylsulfide oxydiert. 2. daß man 4-Oxy-2'-nitrodiarylsulfide mit alkal. Reduktionsmitteln behandelt. — 2-Nitrophenyl-4-oxy-1-naphthylsulfid, erhalten aus 2-Nitrophenylschwefelchlorid u. 4-Oxynaphthalin, gibt in NaOH mit Natriumhydrosulfit eine gelbliche Lsg., aus der beim Durchblasen von Luft ein rotes Oxydations-

prod. ausfällt; C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ONS, rötlich metallisch glänzende Nadeln aus A., F. 174°, unl. in Alkalien, Salzsäure, ll. in Eg. Bzl. mit tiefvioletter Farbe in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, schwerer l. in A., CH<sub>3</sub>OH, es färbt Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe braun, Wolle rotbraun, das aus 8-Chlor-1-oxynaphthalin erhaltliche Prod. krystallisiert aus Essigsäure in feinen zu Sternchen vereinigten Nadeln, F. 199—200°, wl. in A., leichter in Bzl., Eg. (D. R. P. 402642 Kl. 22e vom 4/11. 1922, ausg. 17/9. 1924.) FRANZ.

**Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, Herstellung von Safraninfarbstoffen.** Isorosinduline von nebensteh. Formel (R, R' = Alkyl oder



Aralkyl, X = Säurerest) werden mit einem arom. p-Diamin oder einer p-Diaminsulfosäure oxydiert; oder man sulfoniert die sich von den genannten Isorosindulinen ableitenden Safraninmonosulfonsäuren. Die als Ausgangsstoffe dienenden Isorosinduline erhält man durch gemeinsame Oxydation von tertiären arom. Aminen, die in 4-Stellung durch NH<sub>2</sub>, in 3-Stellung durch SO<sub>3</sub>H substituiert sind, mit 2-Arylamionaphthalinen. Eine Lsg. von 3-Sulfophenyl-2-naphthylamin, erhalten aus 2-Oxynaphthalin u. 1-Aminobenzol-3-sulfonsäure durch Kochen mit Natriumbisulfitslg. u. 1-Dimethylamino-4-aminobenzol-3-sulfonsäure, erhalten durch Red. eines Azofarbstoffes, aus einer Diazoverb. u. 1-Dimethylamino-3-sulfonsäure, wird mit Bichromat u. Essigsäure oxydiert. Beim Abkühlen krystallisiert die Isorosindulindisulfonsäure aus. Zur Herst. des Safranins ist eine Abscheidung der Isorosindulindisulfonsäure nicht erforderlich; man versetzt die Lsg. mit einer Lsg. von 1,4-Diaminobenzol-2-sulfonsäure in NaOH u. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. leitet Luft durch, bis eine abgeschiedene Probe sich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grün löst. Nach dem Neutralisieren des Alkalis mit NaHCO<sub>3</sub> wird vom Cr(OH)<sub>3</sub> filtriert, u. das Safranin mit Salz gefällt. Der Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade blau. Zur Herst. der Isorosinduline kann man an Stelle des 3-Sulfophenyl-2-naphthylamins das 4-Sulfophenyl-2-naphthylamin, an Stelle der 1-Dimethylamino-4-aminobenzol-3-sulfonsäure die entsprechende Diäthylverb. oder die 4-Aminoäthyl-4-sulfobenzylanilin-3-sulfonsäure verwenden. Die Isorosindulindisulfonsäure, erhalten aus 2-Phenylaminonaphthalin-6-sulfonsäure u. Diäthylamino-4-aminobenzol-3-sulfonsäure, liefert beim Behandeln mit 1-p-Toluolsulfamino-4-amino-2-chlorbenzol in Ggw. eines Oxydationsmittels nach dem Abspalten der Acidylgruppe eine Safranindisulfosäure, die Wolle grünstichig blau färbt. Die Farbstoffe sind sehr lichtecht u. besitzen sehr gutes Egalisierungsvermögen. (F. P. 573368 vom 20/11. 1923, ausg. 23/6. 1924. D. Prior. 1/12. 1922.) FRANZ.

**Leopold Cassella & Co., G. m. b. H. (Erfinder: Richard Herz, Frankfurt a. M.), Herstellung von Küpenfarbstoffen**, dad. gek., 1. daß man Chinone oder Halogenchinone mit den nach dem Verf. des D. R. P. 360690 (C. 1923. II. 190) u. seines Zus. P. 367344 (C. 1923. II. 572) erhaltlichen Einwirkungsprodd. von Chlorschwefel auf arom. Aminoverbb. kondensiert. 2. Ausführungsform des Verf. nach Anspruch 1. dad. gek., daß man beide Komponenten in molekularen Mengen kondensiert, 3. daß man 1 Mol. Chinon oder Halogenchinon mit 2 Moll. des gleichen oder 2 Moll. verschiedener Einwirkungsprodd. von Chlorschwefel auf arom. Aminoverb. kondensiert. — Die erhaltenen Küpenfarbstoffe färben Baumwolle u. Wolle aus der Küpe in braunen bis violetten u. blauen bis tiefschwarzen Tönen; die Färbungen sind wasch-, walk- u. lichtecht. (D. R. P. 395692 Kl. 22e vom 23/6. 1916, ausg. 21/5. 1924.) FRANZ.

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Darstellung eines blaugrünen Küpenfarbstoffes**, dad. gek., daß man auf die Oxydationsprodd. von Dibenzanthronen oder deren Derivv. oder die durch Reduktion hieraus erhaltlichen

Prodd. oder die Kondensationsprodd. der genannten Oxydations- oder Reduktionsprodd. Toluolsulfosäureäthylester einwirken läßt. — Das im D. R. P. 259370 (C. 1913. I. 1743) Beisp. 3 beschriebene Dibenzanthronderiv. gibt beim Erhitzen mit Toluolsulfosäureäthylester (F. etwa 32%) im Trichlorbenzol einen Farbstoff, glänzende Kristalle aus Trichlorbenzol, der Baumwolle aus der Küpe in sehr echten lebhaften blaugrünen Tönen anfärbt, während die bekannten mittels Diäthylsulfat gewonnenen Farbstoffe blauviolett färben. (D. R. P. 398485 Kl. 22b vom 22/11. 1922, ausg. 9/7. 1924.)

FRANZ.

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. M., *Herstellung von grünen Küpenfarbstoffen*. Der durch Nitrieren von *Dibenzanthron* erhältliche Küpenfarbstoff wird in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst u. durch Zusatz von Verdünnungsmitteln, W., verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefällt; der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe in viel reineren grünen u. farbstärkeren Tönen als der unreine Ausgangsfarbstoff, durch Behandeln mit Chlor gehen die grünen Färbungen in grau oder violettstichig schwarz über. Beim Behandeln mit AlCl<sub>3</sub> in Nitrobenzol geht der gereinigte Farbstoff in ein Prod. über, das grüne Färbungen liefert, die beim Behandeln mit Chlor in schwarz übergehen, während der Ausgangsfarbstoff beim Behandeln ein graublau färbendes Prod. liefert, das chlorbeständig ist. (F. P. 572971 vom 26/10. 1923, ausg. 16/6. 1924. D. Prior. 25/1. 1923.)

FRANZ.

**National Aniline & Chemical Company, Inc.**, New York, übert. von: **Harold T. Stowell**, Buffalo, New York, *Anthracenküpenfarbstoffe*. Man behandelt Flavanthron (Indenthregelb G) mit rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Ggw. von Borsäure bei etwa 125° u. gießt auf Eis. Der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe in lichtechten braunen Tönen. (A. P. 1492110 vom 8/3. 1923, ausg. 29/4. 1924.)

FRANZ.

**Eduard Kopetschni**, Graz, *Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe*. Man behandelt 2,2'-Hydrazoanthrachinon mit starken Säuren oder reduziert 2,2'-Azoanthrachinon bei Ggw. von starken Säuren; die Umsetzung mit Säuren kann in Ggw. von Lösungsm. erfolgen; an Stelle der Säuren kann man AlCl<sub>3</sub> oder ähnlich wirkende Verbb. verwenden. Das 2,2'-Hydrazoanthrachinon liefert hierbei *Flavanthren* neben wenig Indanthren. (Oe. P. 96687 vom 17/6. 1922. ausg. 25/4. 1924.)

FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von thioindigoiden Küpenfarbstoffen*. Man kondensiert 2,3-Thionaphthisatin, seine  $\alpha$ -Anil- oder  $\alpha$ -Halogenderiv. mit cycl., eine reaktionsfähige Methylengruppe enthaltende Verbb., wie Indoxyl, Thioindoxyl, Acenaphthenon,  $\alpha$ -Oxyanthracen, die Farbstoffe können halogeniert werden; sie färben Wolle oder Baumwolle aus der Küpe in grauen oder blauen bis roten Tönen. Man kondensiert das  $\alpha$ -(4'-Dimethylamino)anil oder das  $\alpha$ -Dibromid des 2,3-Thionaphthisatin mit Oxythionaphthen, Acenaphthenon oder 2,3-Naphthoindoxyl, in A. oder Eg., oder 2,3-Thionaphthisatin mit 6-Chlorthioindoxyl. (E. P. 219280 vom 25/3. 1924, Auszug veröff. 10/9. 1924. Prior. 18/7. 1923. Zus. zu E. P. 189782; C. 1923. II. 1254.)

FRANZ.

**Leopold Cassella & Co.**, G. m. b. H., Frankfurt a. M., Erfinder: **Georg Kalischer**, Mankur bei Frankfurt a. M., *Herstellung alkylierter Derivate schwefelhaltiger Küpenfarbstoffe*. Die durch Erhitzen von *Anthracen* mit Schwefel oder Chlorschwefel herstellbaren Küpenfarbstoffe werden in Substanz oder auf der Faser bei Ggw. von alkal. Reduktionsmitteln mit alkylierend wirkenden Verbb. behandelt. — Als Alkylierungsmittel kann man Halogenalkyle, Alkylsulfate, Halogenfettsäuren u. deren Ester, Benzylhalogenide, alkylierend wirkende fettaromat. Ammoniumverbb., wie Trialkylnaphthyl- oder Dialkylbenzylarylammoniumsalze usw. verwenden. Die erhaltenen Alkylierungsprodd. sind Ausgangsstoffe zur Herst. neuer Farbstoffe u. zum Teil als Farbstoffe verwendbar. Man kann sie auch auf der Faser erzeugen,

indem man die mit den Ausgangsfarbstoffen hergestellten Färbungen bei Ggw. von alkal. Reduktionsmitteln, wie Hydrosulfit oder Traubenzucker, mit zweckmäßig in W. l. Alkylierungsmitteln zusammenbringt. Man erhält chlor- u. blickechte blaue, braungraue bis schwarze Färbungen. (D. R. P. 396401 Kl. 22d vom 4/4. 1922, ausg. 31/5. 1924. A. P. 1489225 vom 2/4. 1923, ausg. 1/4. 1924. E. P. 216622 vom 28/3. 1923, ausg. 26/6. 1924. F. P. 573611 vom 29/10. 1923, ausg. 27/6. 1924.) FRANZ.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Herstellung von Benzochinonfarbstoffen für Wolle und Leder*. Man kondensiert 2 Mol. einer Nitroaminodiphenylaminsulfonsäure oder ihrer Substitutionsprodd. mit 1 Mol. eines Benzochinons, z. B. Chloranil. Die Farbstoffe färben Wolle oder Leder in braunen Tönen. Man kondensiert z. B. *Chloranil* in Ggw. von Soda mit *4-Nitro-4'-aminodiphenylamin-2-sulfonsäure* oder mit dem Einwirkungsprod. von *1,2,4-Dinitrochlorbenzol* auf *4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure*. (E. P. 219673 vom 8/7. 1924, Auszug veröff. 17/9. 1924. Prior. 23/7. 1923.) FRANZ.

**Actiengesellschaft der Anilinfarben- und Chemikalienfabrik, Zgierz**, und **Karol Dzewonski**, Krakau, Polen, *Verfahren zur Gewinnung von Farbstoffen*, nach D. R. P. 379616, dad. gek., 1. daß man bei der Behandlung von Dinaphthylenthiofen mit Schwefelsäure erhaltliche, in W. unl. Reaktionsprodd. mit HNO<sub>3</sub> behandelt; 2. daß man Dinaphthylenthiofen mit einem Gemisch von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. HNO<sub>3</sub> behandelt. — Die erhaltenen Farbstoffe liefern aus Na<sub>2</sub>S- oder Hydrosulfitküpe auf Baumwolle dunkelbraune Färbungen. (D. R. P. 398876 Kl. 22e vom 16/7. 1921, ausg. 17/7. 1924. Zus. zu D. R. P. 379616; C. 1923 IV. 728.) FRANZ.

**Citizens of the United States**, übert. von: **Gerald H. Mains**, Detroit, Michigan, *Mittel zum Entfernen von Lack- und Firnisanstrichen*, bestehend aus einem Gemisch von *Furfurol*, *Furfuralkohol* u. Stärke. (A. P. 1483587 vom 23/2. 1923, ausg. 12/2. 1924.) FRANZ.

## XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

**Hans Wolf**, *Über die sog. Polymerisation der trockenen Öle*. Die Polymerisation liegt beim Holzöl in reinerer Form vor als beim Leinöl. Das Gelatinierungsprod. des Holzöls ist kein einheitlicher Körper, bei der Verdickung bildet sich zunächst ein noch unbekanntes Reaktionsprod., das auch ein Polymerisationsprod. sein kann, das sich in noch unverändertem Öl kolloidal löst u. bei hinreichender Konz. mit diesem ein Gel bildet. Die Steigerung der Viscosität geht mit der Abnahme der Br-Zahl nicht konform. Mol.-Gew.-Bestst. verdickter Öle u. der aus ihnen hergestellten Fettsäuren in Campher ergaben überhaupt keine Erhöhungen des Mol.-Gew. des verdickten Öls u. seiner Fettsäuren gegenüber dem des Ursprungsöls u. dessen Fettsäuren. Der eigentliche Vorgang des Trockenwerdens ist kolloidphysikal. In dem getrockneten Holzölfilm sind noch bedeutende Mengen unveränderten Öls vorhanden, der Film stellt ein Gel dar, das bei Abschluß von Luft u. Licht altert unter teilweiser Trennung der fl. von der festen Phase. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 729—32. Berlin.) SÜVERN.

**U. S. Industrial Alcohol Co.**, West-Virginia, übert. von: **Burnell R. Tunison**, New York, *Extrahieren von Ölen, Fetten u. dgl.* Man behandelt das zu extrahierende Material mit einer konstant sd. Mischung aus Äthylacetat, A. u. W. (A. P. 1504588 vom 12/4. 1920, ausg. 12/8. 1924.) OELKER.

**Julius Barth**, Berlin-Weißensee, *Vorrichtung zum Schmelzen von Fetten* durch Erhitzen auf einem Rost, dad. gek., daß der zur Aufnahme der Fette dienende Rost im wesentlichen aus heizbaren, hochkant gestellten flachen Gliedern besteht. —

2. dad. gek., daß der Rost aus heizbaren Hohlkörpern mit beliebig gestalteten Querrippen besteht. — Der Schmelzvorgang wird wesentlich abgekürzt. (D. R. P. 401733 Kl. 23 a vom 20/1. 1922, ausg. 9/9. 1924.) OELKER.

Carl Tiedemann, Coswig-Dresden und Rudolf Semming, Dresden, *Verfahren zum Kochen von Holzöl*, dad. gek., daß das Öl in ununterbrochenem Fluß bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit auf Temp., die eine Spaltung durch exotherme Prozesse ausschließen, erwärmt u. erhalten wird. — Das erhaltene Prod. besitzt gute Trockengeschwindigkeit u. Wetterbeständigkeit. (D. R. P. 395497 Kl. 22 h vom 23/4. 1922, ausg. 20/5. 1924.) FRANZ.

The Oil Refining Improvements Company Ltd., Glasgow, Schottl., *Reinigung von Ölen und Wachsarten mit Hilfe von Bauxit oder gebranntem Magnesit*. (D. R. P. 402176 Kl. 23 a vom 31/1. 1923, ausg. 13/9. 1924. E. Priorr. 4/5. u. 22/7. 1922. — C. 1924. I. 2317.) OELKER.

Jacob William Spensley, England, *Entfernung von Fettsäuren aus Ölen und Fetten*. Man behandelt die Öle oder Fette mit der zur Neutralisation der Fettsäuren erforderlichen Menge Alkali in einer Stiftscheibenmühle, welche an ihrem Umfang mit einer rings umlaufenden Austrittsöffnung versehen ist. Infolge der außerordentlich schnellen Rotation der Stiftscheiben erfolgt die Verseifung der Fettsäuren in kürzester Zeit. — Die Trennung der Seifen von den Neutralfetten wird in üblicher Weise bewirkt. (F. P. 564425 vom 28/3. 1923, ausg. 29/12. 1923. E. Prior. 5/5. 1922.) OELKER.

Paul Mecke, Unna i. W., *Verfahren, die Trockenfähigkeit von Ölen zu erhöhen*, dad. gek., daß man sie mit einem wasserhaltigen Brei mischt, bestehend aus einem anorgan. Kolloid, auf dem feinst verteilte Hydroxyde oder Superoxydhydrate niedergeschlagen sind. — Man löst ein Metallsalz, z. B.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CoSO}_4$ , oder  $\text{FeSO}_4$  in W., indem ein anorgan. Kolloid, wie Tonerdehydrat, Kieselsäurehydrat, suspendiert ist, die Mischung wird mit einer etwa 1%ig. ammoniakal.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. unter Umrühren versetzt, bis die Fl. schwach rot gefärbt bleibt; die ausfallenden Hydroxyde werden durch das  $\text{KMnO}_4$  in statu nascendi in Hydroxyde bezw. Superoxydhydrate unter gleichzeitiger B. von  $\text{MnO}_2$  übergeführt. Die Suspension wird abgepreßt u. mit Ölen oder Ölfarben gemischt. (D. R. P. 396112 Kl. 22 h vom 27/7. 1923, ausg. 26/5. 1924.) FRANZ.

Edgar von Boyen, Magdeburg-Südost, *Darstellung von bienenwachsartig knetbaren Massen*. (D. R. P. 402177 Kl. 23 a vom 12/1. 1923, ausg. 13/9. 1924. Oe. Prior. 23/12. 1922. — C. 1924. I. 2031.) OELKER.

Edgar von Boyen, Magdeburg-Südost, *Darstellung von knetbarem Wachsersatz*. (D. R. P. 402178 Kl. 23 a vom 10/11. 1923, ausg. 13/9. 1924. Oe. Prior. 23/12. 1922. — C. 1924. I. 2032.) OELKER.

Lever Brothers Limited, Port Sunlight, Engl., *Maschine zum Schneiden von Seife*. (D. R. P. 401492 Kl. 23 f vom 23/8. 1923, ausg. 3/9. 1924.) OELKER.

The American Cotton Oil Company, New York, *Herstellung von Seifenstücken aus geschmolzener Seifenlösung*, wobei in einem fortlaufenden Arbeitsgang geschmolzene Seife in Formen eingefüllt wird, die dann durch eine Kühlf., beispielsweise Salzlsg., durchgeführt u. nach der Kühlung entleert werden, dad. gek., daß nach dem mittelbaren Kühlen der Seife das Kühlmittel in dem Bad zur Wrkg. auf die in den Formen befindliche Seife gebracht wird, ohne daß es in unmittelbare Berührung mit der Seife gelangt. (D. R. P. 401684 Kl. 23 f vom 4/6. 1921, ausg. 6/9. 1924. A. Prior. 5/6. 1920.) OELKER.

Hohenloher Seifenfabriken A. G., Augsburg, *Verfahren zum Waschen und Reinigen von Textil- und anderem Waschgut*, dad. gek., daß der Waschprozeß unter Verwendung unenthärteten Waschwassers ausgeführt wird mit an sich bekannten,



unl. Metallverb. schwach bas. Charakters enthaltenden Seifen, mit der Maßgabe, daß für Ggw. solcher Mengen unl. Metallverb. Sorge getragen wird, daß sie zur Ausscheidung der gel. Ca- u. Mg-Verb. ausreichen, so daß die Enthärtung des Washwassers während des Waschprozesses selbst stattfindet. — Man versetzt die Fette mit  $MgSO_4$  mit den zur Verseifung der Fettsäure u. zur Umsetzung der zugesetzten l. Salze erforderlichen Menge Alkali; die Menge der zuzusetzenden Mg-Salze richtet sich nach der Härte des W. Bei Anwendung dieser Seifen werden die im W. gel. Ca- u. Mg-Verb. als lockeres Pulver ausgeschieden, ohne daß hierfür Fettsäuren verbraucht werden. (D. R. P. 400131 Kl. 8i vom 2/6. 1922, ausg. 1/8. 1924.) FRANZ.

Isaac Lifschütz, Hamburg, *Herstellung von als Naturlanolin einerseits und Wollfettwachs andererseits verwendbaren Produkten aus Wollfettarten*, dad. gek., daß man letztere in bekannter Weise mittels Lösungsmittels, z. B. A., in eine l. Fraktion I. u. eine unl. Fraktion II. zerlegt u. die irgendwie neutral gemachte Fraktion I. mit II. vereinigt. — 2. dad. gek., daß man zwecks Herst. von Wollfettwachsarten die aus der Lsg. der Fraktion I. sich ausscheidende Fettsubstanz mit der Fraktion II. oder mit den aus ihr hergestellten Prodd. vereinigt. (D. R. P. 402179 Kl. 23a vom 14/10. 1920, ausg. 13/9. 1924.) OELKER.

### XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Gustav Egloff, New York, *Spalten von Kohlenwasserstoffen*. Man erhitzt das Öl auf Destillationstemp. u. destilliert unter Druck unter Anwendung eines in den Petroleum-KW-stoffen angeordneten elektr. Heizwiderstandes; die gebildeten Dämpfe gehen durch einen über der Destillierblase senkrecht angeordneten Dephlegmator in eine Expansionskammer u. von dort zum Kondensator. (A. P. 1478559 vom 17/9. 1917, ausg. 25/12. 1923.) FRANZ.

Louise P. Burke, übert. von: Charles B. Burke, Tulsa, Oklahoma, *Gewinnung von niedrig siedenden Petroleumkohlenwasserstoffen aus hochsiedenden*. Die hochsiedenden Petroleum-KW-stoffe werden in einer Reihe von Destillierblasen erhitzt, die gebildeten Dämpfe gehen vom oberen Teile der Destillierblase durch ein enges Rohr in einen über den Blasen angeordneten Vorratsbehälter für das Rohöl, dort werden die hoch sd. Anteile kondensiert; die nicht kondensierten Dämpfe werden von dem oberen Teil des Vorratsbehälters zum Kondensator geleitet. Aus dem Vorratsbehälter gelangt das Rohöl teilweise durch die engen Verbindungsrohre in die Destillierblase, teilweise werden sie durch ein an dem Vorratsbehälter angebrachtes Rohr mittels einer Pumpe in den unteren Teil der Destillierblasen geleitet. (A. P. 1487438 vom 20/1. 1922, ausg. 18/3. 1924.) FRANZ.

Seth B. Hunt, Mount Kisco, New York, übert. von: Carleton Ellis, Montclair, New Jersey, und Mortimer J. Cohen, New York, *Gewinnung von Alkohol usw. aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen*. Olefinhaltige Spaltungsprodd. von Petroleum-KW-stoffen werden allmählich mit  $H_2SO_4$ , D. 1,57—1,8, bei Temp. unter  $30^\circ$  vermischt; die Temp. muß so niedrig gehalten werden, daß sich keine Säureharze bilden. Bei hohem Gehalt an ungesätt. KW-stoffe verd. man das Gemisch zweckmäßig mit indifferenten Fl., wie gesätt. KW-stoffen. Die abgetrennte saure Fl. wird mit W. hydrolysiert u. dest.; die erhaltenen Alkohole werden fraktioniert. (A. P. 1486646 vom 25/4. 1918, ausg. 11/3. 1924.) FRANZ.

Seth B. Hunt, Mount Vrisco, New York, übert. von: Carleton Ellis, Montclair, New Jersey und Mortimer J. Cohen †, New York, *Gewinnung von Alkoholen aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen*. Die beim Erhitzen von Petroleum-KW-stoffen entstehenden ungesätt. KW-stoffe enthaltenden Gase werden mit  $H_2SO_4$ , D. 1,75 unter Kühen in Adsorptionstürmen vermischt. Die erhaltene saure Fl. wird ver-

seift, man erhält ein Gemisch von A., Propyl-, Butyl- usw. -alkohol. (A. P. 1486647 vom 20/3. 1917, ausg. 11/3. 1924.) FRANZ.

**Manning Refining Equipment Corporation**, Del., übert. von: **Fred. W. Manning**, Chicago, Ill., *Bleichen von Kohlenwasserstoffölen*. Man vermischt die Öle rasch mit gepulverter Fullererde, filtriert diese dann unter hohem Druck ab, wäscht sie mit Naphtha aus u. vertreibt letztere schließlich vermittelt Dampf. (A. P. 1504772 vom 13/3. 1920, ausg. 12/8. 1924.) OELKER.

**Robert Kattwinkel**, Gelsenkirchen, *Herstellung von Pech aus dem Säureharz*, welches sich bei der Aufarbeitung der Abfallschwefelsäure der Benzolreinigung mittels Heißdampfes als schwarze koksähnliche M. abscheidet, dad. gek., daß das Säureharz mit *Anilin* in der Wärme behandelt, das überschüssige Anilin im Vakuum zurückgewonnen u. der Rückstand bei gelinder Temp. eingedickt wird. — Das gut entsäuerte, getrocknete u. pulverisierte Säureharz wird mit Anilin extrahiert, aus dem Extrakt wird das Anilin im Vakuum unter Vermeidung einer hohen Temp. abdestilliert. Der Rückstand, der durch Erhitzen auf dem Wasserbade von den letzten Resten des Anilins befreit wird, ist ein goudronartiges bis springhartes Pech; es eignet sich für die Stampfasphalt- u. Dachpappenherst. u. als Bindemittel für die Brikettierung von Stein- u. Braunkohlen. (D. R. P. 395597 Kl. 22h vom 6/1. 1923, ausg. 22/5. 1924.) FRANZ.

**Koholyt Akt.-Ges.**, Berlin, *Herstellung von plastischen Massen*. Man vermischt *Montanwachs* mit harzsauren Salzen, es entsteht eine in w. Zustand bildsame M. An Stelle des Montanwachses können auch die durch Behandeln mit Halogen oder oxydierenden Mitteln erhaltenen Prodd. verwendet werden. Der M. kann man Fette, Öl, KW-stoffe, mehrwertige Alkohole, Farbstoffe, Füllmittel, Gips, Schwerspat zusetzen. (D. R. P. 402960 Kl. 39b vom 7/3. 1922, ausg. 20/9. 1924.) FRANZ.

**James W. Weir**, Fillmore, Calif., *Entfernung von amorphem Paraffin aus Kohlenwasserstoffen*. Die KW-stoffe werden in einer Scheidezentrifuge mit einem h. fl. KW-stoff behandelt, welcher fähig ist, sich mit dem Paraffin zu mischen oder dieses zu lösen. (A. P. 1505453 vom 10/1. 1923, ausg. 19/8. 1924.) OELKER.

**Bergolin-Werke Walther van den Bergh, K. a. A.**, Bremen, *Herstellung von Mattine für Naturharthölzer*, insbesondere Eichenholz, dad. gek., daß Zinkpalmitat mit Holzölack unter Zusatz von 5% Trockenstoff, z. B. Bleimangan-trockner, vermischt sind. — Die Mattine ist gegen W., schwache Säuren u. Alkalien unempfindlich. (D. R. P. 402540 Kl. 22h vom 1/12. 1922, ausg. 16/9. 1924.) FRANZ.

**Gelsenkirchener Bergwerks-Akt.-Ges. und Heinrich Hock**, Gelsenkirchen, *Gewinnung von Treibmitteln für Expansionsmotoren* aus dem bei der Verschmelzung von Steinkohle ausfallenden Leichtöl, dad. gek., daß das Leichtöl mit einem Gemenge von Fe(OH)<sub>2</sub> u. aktiver Kohle behandelt wird. — An Stelle von Fe(OH)<sub>2</sub> können auch andere ähnliche Hydroxyde u. an Stelle von aktiver Kohle Holzkohle zur Verwendung kommen. Die Prodd. besitzen einen angenehmen benzolartigen Geruch u. wirken auf Metalle nicht mehr korrodierend ein. (D. R. P. 402488 Kl. 23b vom 5/8. 1923, ausg. 16/9. 1924.) OELKER.

**Walther Schrauth**, Roßlau, Anh., *Motorenbetriebsstoff*, bestehend aus den durch Wasserabspaltung aus hydrierten Phenolen erhältlichen, im wesentlichen *Tetrahydrobenzol* bzw. seine Homologen enthaltenden KW-stoff-Gemischen. (D. R. P. 402617 Kl. 23b vom 12/3. 1921, ausg. 17/9. 1924.) OELKER.

**Daniel Pyzel**, Piedmont, Calif., *Raffinieren von Petroleumölen*. Das Öl wird unter Druck einer Spaltung bei Kracktemp. unterworfen, dann durch Behandeln mit Dampf in Schaum verwandelt, den man in einem geeigneten Behälter in dünnen Schichten ausbreitet, wobei die ursprüngliche Temp. aufrecht gehalten wird. Die

dabei entweichenden Dämpfe werden einem Dephlegmator zugeführt, in dem sich die schweren Öle niederschlagen. Die darin nicht kondensierten Dämpfe werden einem Kondensator zugeführt. (A. P. 1506444 vom 18/5. 1921, ausg. 26/8. 1924.) OE.

**Albert Ernest Dunstan**, Sunbury on Thames, Engl., *Raffination flüssiger Kohlenwasserstoffe*. (D. R. P. 403133 Kl. 23b vom 11/4. 1922, ausg. 20/9. 1924. E. Prior. 12/5. 1921. — C. 1923. IV. 207.) OELKER.

**Fischmann & Franke**, Trikotagenfabrik, *Schmieröl*, 1. dad. gek., daß es aus den hochsiedenden, über schwefel- u. sauerstoffhaltige Verbb. bindende Stoffe im Vakuum dest., ohne Oxydation u. ohne chem. u. physikal. Raffination hergestellten Mineralölen besteht. — 2. dad. gek., daß es aus den über Salze der Metallsäuren dest. hochsiedenden Mineralölen besteht. — Es werden Schmieröle erhalten, die sich beim Gebrauch nicht ändern u. deren Schmiereigenschaften nicht zurückgehen. (D. R. P. 403136 Kl. 23c vom 18/11. 1923, ausg. 23/9. 1924.) OELKER.

## XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

**J. Uthoff**, *Moderne Explosivstoffe, die Herstellung, Eigenschaften und Verwendung der hochnitrierten explosiblen Amine*. Die Nitroverb. des Anilins u. Diphenylamins sind erst spät zur Unters. u. Verwendung gekommen. — Das Hexanitrodiphenylamin ist in der Farbchemie lange bekannt u. wird über das Di- u. Tetranitroderiv. mit 98, 98 bzw. 90% Ausbeute hergestellt. Vf. gibt einige Mikrophographien, nach denen das Dinitrophenylamin u. das NH<sub>4</sub>-Salz des Tetranitrodiphenylamins leicht kenntlich sind. Das Hexanitroderiv. ist als Sprengstoff unempfindlicher, aber wirksamer als Pikrinsäure, es eignet sich sehr zu gemischten Sprengsätzen, ist aber wegen seiner Giftwrkkg. mit Vorsicht zu behandeln. — *Tetranitromethylanilin*. Ein gutes Verf. zur Herst. wird angegeben (90% Ausbeute). Es wird mit ca. 10% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> von der Soc. an. d'explosifs et de prod. chim. als „Fortex“ in den Handel gebracht. — *Tetranitroanilin* wird aus *m-Nitroanilin* u. HNO<sub>3</sub> mit 70% Ausbeute gewonnen; D. 1,867; es hält sich nicht gut, ist aber gegen Stoß unempfindlicher als Pikrinsäure u. Tetranitromethylanilin. Geschwindigkeit der Explosionswelle 5500 m pro Sek. Es ist u. Mk. leicht zu identifizieren. Beim Kochen mit Na-Acetat erhält man mit mäßiger Ausbeute *Trinitroaminophenol*. (F. 174—175°), beim Kochen mit A. *Trinitroaminophenetol* (F. 107—108°), mit Methylalkohol *Trinitroaminoanisol* (F. 131°). Sie sind trotz ihrer starken Wrkg. als Explosivstoffe noch nicht verwendet. (Quimica e Industria I. 171—78. Barcelona, Inst. d. Quim. aplic.) W. A. ROTH.

**De Wendel'sche Berg- und Hüttenwerke**, Hayngen, Lothr., *Sprengmittel, bei dem als Sauerstoffträger flüssige Luft oder flüssiger Sauerstoff dient*, bestehend aus Calciumsilicid u. aus organ. Stoff, die getrennt voneinander angeordnet oder miteinander vermisch sein können. — Es wird eine Erhöhung der Sprengwrkg. u. eine Erniedrigung der Schwadenbildung erzielt. — Als organ. Stoffe kommen besonders Holzmehl, Korkmehl u. dgl. in Betracht. (D. R. P. 401358 Kl. 78c vom 15/3. 1916, ausg. 1/9. 1924.) OELKER.

**Sprengluft-Gesellschaft m. b. H.**, Berlin, *Herstellung von Sprengluftpatronen*. Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, daß man die gekörnten C-Träger ganz oder teilweise mit Salzsgg. imprägniert u. dann trocknet, um ihnen eine geringe Empfindlichkeit gegen Entzündung zu verleihen. (D. R. P. 401403 Kl. 78c vom 22/11. 1916, ausg. 4/9. 1924. Zus. zu D. R. P. 367333; C. 1923. II. 780.) OEL.

**Hercules Powder Company**, Wilmington, Del., übert. von: **Harry W. Klinger**, Kenvil, N. J., *Sprengstoff*, welcher dadurch gewonnen wird, daß man ein Gemisch von Glycerin u. Stärke mit einer Mineralsäure bei einer 220° F. nicht über-

schreitenden Temp. behandelt, um die Stärke in Lsg. zu bringen, diese Mischung dann, gegebenenfalls nach Zusatz von Zucker, mittels einer HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Mischsäure in üblicher Weise nitriert u. das Prod. nach Entfernung der überschüssigen Säure durch Waschen mit W. u. Alkalien stabilisiert. (A. P. 1503956 vom 19/5. 1922, ausg. 5/8. 1924.) OELKER.

**Société Anonyme d'Explosifs et de Produits Chimiques**, Frankreich (Seine), *Sprengstoffe*. Bekannten Sicherheitssprengstoffen wird Dinitrotoluol in einer Menge von 0,5—2,5% des Gesamtgewichtes der Sprengstoffbestandteile hinzugefügt. — Es soll bei Vermehrung der Sprengkraft eine Herabsetzung der Explosionstemp. u. eine vollständige Verbrennung erzielt werden. (F. P. 562126 vom 14/2. 1923, ausg. 5/11. 1923.) OELKER.

**Société Anonyme d'Explosifs et de Produits Chimiques**, Frankreich (Seine), *Sprengstoffe*. Man fügt wettersicheren Sprengstoffen bekannter Art cellulosereiche Stoffe, wie Holzmehl, Getreideabfälle oder Stärkemehl etc. hinzu, u. zwar in Mengen von 0,5—2,5% des Gesamtgewichtes des angewendeten Sicherheitssprengstoffs. Beispielsweise wird ein Sprengstoff folgender Zus. empfohlen: Nitroglycerin (12%), Baumwolle (0,5%), Cellulose (1%), Ammoniumnitrat (86,5%). — Die wettersicheren Eigenschaften werden trotz Erhöhung der Empfindlichkeit des Sprengstoffs verbessert. (F. P. 562515 vom 21/2. 1923, ausg. 12/11. 1923.) OELKER.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Erling A. Hedin**, Upper Darby, Pa., *Dynamitpatrone*. Zur Aufnahme des Dynamits, das außer den üblichen Bestandteilen noch O-Träger, wie NaNO<sub>3</sub> oder NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, enthalten kann, wird eine Hülse verwendet, welche aus ungebleichtem Papierstoff hergestellt, mit Paraffin o. dgl. überzogen u. mit einem O-Träger, wie NaNO<sub>3</sub> imprägniert ist. — Es wird bei der Explosion eine vollständige Verbrennung sowohl der Papierhülse als auch des Sprengstoffs erzielt u. die Explosionsdämpfe sind frei von giftigen Gasen. (A. P. 1502646 vom 9/6. 1923, ausg. 22/7. 1924.) OELKER.

**Hans Rathsburg**, Fürth, Bayern, *Herstellung von Initialzündsätzen*. Zum Laden von Zündhütchen, Flobertmunition, Sprengkapseln u. ähnlichen Initialzündern werden Salze, insbesondere Schwermetallsalze von *Bistetrazol* (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>8</sub>) verwendet, u. zwar für sich allein oder in Verb. oder Mischung mit anderen Sprengstoffen u. den üblichen Zündsatzkomponenten. (D. R. P. 401344 Kl. 78c vom 2/2. 1921, ausg. 29/8. 1924.) OELKER.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Clarence I. B. Henning**, Wilmington, *Zündsatz*, welcher hauptsächlich zur Zündung der modernen, progressiv abbrennenden Schießpulver dienen soll u. aus KClO<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Trinitrobenzol u. event. Bleisulfocyanid zusammengesetzt ist. Beispielsweise wird eine Mischung aus 50 Teilen KClO<sub>3</sub>, 20—13 Teilen Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 25—21 Teilen Bleisulfocyanid u. 5—15 Teilen Trinitrobenzol empfohlen. (A. P. 1503530 vom 16/6. 1921, ausg. 5/8. 1924.) OELKER.

**Zündhütchen- und Patronenfabrik vormals Sellier & Bellot**, Prag-Žižkov, *Herstellung von Sprengkapseln*, dad. gek., daß bei der Verwendung äußerer Metallhülsen die innere Hülse aus Papier hergestellt wird, wodurch die Berührung des Azids mit dem Metall u. jedwedes Bilden von empfindlichen Verb. verhindert wird. (D. R. P. 401345 Kl. 78c vom 29/12. 1923, ausg. 29/8. 1924. Tschechoslow. Prior. 28/2. 1923.) OELKER.

**Franz Wasmayer**, Deutschland, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Zündschnüren*. Die Seele der Zündschnur besteht aus einer Papierröhre, die mit Fäden unsponnen ist. (F. P. 560988 vom 13/1. 1923, ausg. 13/10. 1923. Oe. Prior. 21/1. 1922.) OELKER.