Chemisches Zentralblatt.

1925 Band I. Nr. 9. 4. März.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Gilbert T. Morgan, *Eine dynamische Hypothese der chemischen Bindung.* Statt der bisher vorherrschenden stat. Auffassung der Elektronen zur Erklärung der chem. Konst. u. Stereochemie tritt Vf. für die dynam. Theorie der chem. Bindung ein. Die gegebene Erklärung basiert auf der Vorstellung, daß sich die Valenzelektronen in einer planetenbahnähnlichen Kurvenbewegung befinden. Im *H*-Mol., dem einfachsten Vertreter der zweikernigen Systeme mit nichtpolarer Bindung, stehen die beiden Elektronen unter der Einw. zweier Kerne, so daß ihre Bahnen nicht mehr kreisförmig sind wie beim Atom, sondern auf den in bezug auf beide Kerne äquipotentiellen Flächen liegen müssen. Das konstante Potential V für jede Kurve ergibt sich aus: $e/r + e/r' = V$, wo e die Ladung jedes Kerns u. r u. r' die Abstände an jedem Punkt der Kurve von den Kernen ist. Die so erhaltenen Cassinischen Kurven werden durch die Grenzkurve in innere (annähernd kreisförmige) u. äußere (zunächst Lemniscaten, die sich in größerem Abstande von den Kernen der Ellipsenform u. schließlich der Kreisform nähern) geteilt. — Bei nichtpolarer Bindung liegt die Bahn des Valenzelektrons auf einer äußeren Cassinischen Kurve; zwei Elektronen werden sich zueinander wie die beiden Elektronen im He-Atom einstellen. Die dynam. Auffassung der einfachen Bindung bringt die Stabilität der gesätt. Verbb. mit der Ähnlichkeit ihrer mol. Struktur u. der Atomstruktur des inerten He in Beziehung. Im *Methan* revolvieren um jeden H-Kern zwei Elektronen in äußeren Cassinischen Kurven, die vier Elektronenpaare umschließen den zentralen C-Kern, so daß eine tetraedr. Anordnung resultiert, welche trotz der dynam. Natur der Bindungen beständig ist. — Bei elektrovalenter Bindung bewegen sich die Valenzelektronen auf den inneren Cassinischen Kurven, deren Form sich in diesem Falle etwas mehr oval gestalten wird. Mit dieser Elektronenänderung geht die Änderung der physikal. u. chem. Eigenschaften als Folge der Bindung Hand in Hand. — Sind die Ladungen der beiden Kerne verschieden, Ne u. $N'e$, dann gilt für die Kurven gleichen Potentials:

$$Ne/r + N'e/r' = V.$$

Die doppelte Bindung in der organ. Chemie würde nach LANGMUIRS Annahme zweier Kovalenzen in vier verteilten Elektronen bestehen, die sich um beide Kerne in äußeren Cassinischen Kurven bewegen, deren Ebenen gegeneinander Winkel von 45° bilden. Die gegenseitige Abstoßung der Elektronen würde jedoch diese Anordnung verhindern, so daß die von LOWRY (vgl. Journ. Chem. Soc. London **123**. 822; C. **1923**. III. 274) angenommenen gemischten doppelten Bindungen wahrscheinlicher sind. Hiernach würden sich dann zwei von den vier Elektronen um nur einen Kern in inneren Cassinischen Kurven, die anderen beiden (nichtpolare Bindung) um beide Kerne in äußeren Cassinischen Kurven bewegen. — Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der dreifachen Bindung. Bei Annahme dreier Kovalenzen würden die Ebenen, in denen sich die Elektronen in äußeren Kurven um beide Kerne bewegen, Winkel von ungefähr 30° bilden. Diese wegen der gegenseitigen Abstoßung der Elektronen unwahrscheinliche Anordnung führt zu der Annahme, daß nur ein Elektronenpaar verteilt wäre, während ein Atom zwei Elektronen von dem anderen übernehmen würde. Die verteilten Elektronen be-

wegen sich auf äußeren Bahnen um beide Kerne, die übernommenen Elektronen, auf inneren Bahnen um das betreffende Atom. — Beim $CrCl_3$ (drei nichtpolare Bindungen) bewegen sich die Elektronen auf äußeren Bahnen um alle Kerne. Durch die Addition von 5 Moll. NH_3 zu $[Cr,5NH_3]Cl_2$ werden zwei von den Cr-Elektronen von zwei Cl-Systemen aufgenommen, zwei kovalente Bindungen werden also elektrovalent. Zwei Cr-Elektronen kreisen dann auf inneren Bahnen um die Kerne von zwei Cl-Ionen; das dritte Cr-Elektron befindet sich in nichtpolarer Bindung u. kann erst durch ein weiteres NH_3-Mol. in elektrovalente Bindung übergeführt werden zu $[Cr,6NH_3]Cl_3$. Alle Kerne sind regelmäßig um das zentrale Cr-Atom angeordnet. Man kommt zu tetraedr. u. oktaedr. Anordnungen. — Bei den *Fettsäuren* stellt die *pseudo*-Form die nichtpolare Bindung dar, das Elektron des Hydroxylwasserstoffs bewegt sich in äußeren Cassinischen Kurven um beide Kerne (O u. H). In der wahren Säure hat das H-Elektron die Grenzzone überschritten u. bewegt sich auf einer inneren Bahn um den O-Kern. (Chemistry and Ind. **43.** 1071—73. 1924. Birmingham, Univ.) Zander.

A. Byk, *Zur Synthese der molekularen Asymmetrie.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **49.** 641; C. **1905.** I. 318.) Eine Synthese molekularer Asymmetrie, die die Erzeugung einseitig akt. Substanz ohne Zuhilfenahme bereits vorhandener akt. Körper fordert, kann sowohl eine a. Synthese wie Analyse im Fischerschen Sinne sein. Von den klass. Pasteurschen Spaltungsmethoden kommt hierfür nur die spontane Spaltung durch getrennte Krystallisation des d- u. l-Körpers in Betracht oder eine eventuelle Spaltung inakt. Körper durch innerliche a. Wrkgg. physikal. Natur. In der Arbeit wird diskutiert, wie weit die spontane Krystallisation als Synthese molekularer Asymmetrie betrachtet werden darf. Nach Erörterung der inzwischen als hinfällig erkannten Bedenken, die Pasteur gegen die Möglichkeit der spontanen Spaltung von durch Totalsynthese erzeugter *Traubensäure* erhoben hatte, wird darauf hingewiesen, daß nach den Verss. von E. Erlenmeyer (vgl. Biochem. Ztschr. **52.** 469; C. **1913.** II. 578) eine Lsg. des Razemats nicht nur d- u. l-Krystalle in gleicher Menge ausscheiden könne, sondern auch imstande ist, sich spontan bzgl. der Mutterlauge zu aktivieren. Diese Erscheinung wird im Gegensatz zu Erlenmeyer durch den zufälligen Überschuß der Krystallisationskeime des einen oder anderen Enantiomorphen erklärt, der bewirkt, daß die Mutterlauge bald rechts- bald linksdrehend wird, wobei wegen des durchaus zufälligen Charakters des Vorganges bei einer langen Versuchsreihe die Mischung sämtlicher Mutterlaugen wieder inakt. sein muß. Die Selbstaktivierung der Lsg. stellt sich als eine typ. Schwankungserscheinung im Sinne der molekular bedingten Abweichungen vom zweiten Hauptsatz der Thermodynamik dar. Ob diese Erscheinung als Erklärung der primären Entstehung opt. akt. Substanz in Betracht kommt, hängt von der Häufigkeit ab, mit der solche Selbstaktivierungen unter natürlichen Verhältnissen anzunehmen sind. (Naturwissenschaften **13.** 17—21.) Byk.

N. Tananajew, *Über die Gleichgewichtsreaktion* $Fe^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot} \rightleftharpoons Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ag$. Die sorgfältig gereinigten Ausgangsmaterialien: $FeSO_4$, Ag_2SO_4 u. $Fe_2(SO_4)_3$ u. Ag bringt Vf. unter Luft, CO_2 oder N_2 in einem Thermostaten bei 0,25 u. 45° zur Rk. Die Versuchsdaten werden tabellar. wiedergegeben. Die Rk. $Fe^{++} + Ag^{+} \rightleftharpoons Fe^{+++} + Ag$ ist umkehrbar, das Gleichgewicht ist im allgemeinen sehr schnell erreicht. $K_0 = 0{,}0019$; $K_{25} = 0{,}0060$; $K_{45} = 0{,}0110$. Die unter CO_2 ausgeführte Best. der Wärmetönung der Rk. beträgt 7868 cal. für 1 Grammatom Ag. Nach der Gleichung von van't Hoff berechnete Werte stimmen befriedigend mit den gefundenen Konstanten überein. (Ztschr. f. physik. Ch. **114.** 49—58. 1924. Kiew, Polytechn. Inst.) Ulmann.

N. Kurnakow, *Singuläre Punkte chemischer Diagramme.* Anwendung der Topologie (Analysis situs) auf die chemischen Diagramme. Das Kontinuitätsprinzip der Topologie besagt, daß die Kurven $f(t, p, x_1 \ldots x_n, \alpha)$, worin t die Temp., p den

Druck, x ... die Konzz., α die zu messende Eigenschaft bedeutet, stetig sind; Beispiel: die van der Waalssche Kurve unter der krit. Temp. Das Korrelationsprinzip: jeder Phase entspricht ein Zweig des Diagramms; aus der Anzahl der Zweige kann man die Anzahl der Phasen ermitteln. Singuläre Punkte sind diejenigen, in welchen zwei verschiedene Kurvenzweige (derselben Kurve) einander durchschneiden; Maxima u. Minima sind also nicht singulär, sowohl wie die eutekt. Punkte, die am Kreuzpunkt zweier verschiedener Kurven liegen. Die distekt., bestimmten chem. Verbb. entsprechenden Punkte gehören nach Le Chatelier (C. r. d. l'Acad. des sciences **108.** 1015; C. **89.** II. 14) zwei selbständigen Zweigen, so daß man in diesem Punkte zwei Tangenten ziehen kann. Es wäre hier ein Widerspruch mit dem Korrelationsprinzip vorhanden, wenn man die beiden Zweige nicht als Teile einer einzigen Kurve, die jenseits der Tangenten eine (im Falle chem. Diagramme instabile) Schleife bildet, betrachten könnte. Alsdann wird der distekt. Punkt zu einem „Doppelpunkt", d. h. zu einem singulären, wie es einer bestimmten Verb. zukommt. Wenn die Verb. AB im fl. Zustande dissoziiert ist, so stellt das Maximum der liquidus-Kurve des Systems A + B, obwohl seine Abszisse genau den Wert 50% (molar) hat, keinen singulären Punkt dar; es liegt an der Abszisse der Verb. AB nur deshalb, weil es mit dem Schnittpunkt zweier, das Gebiet der festen Lösungen von A u. B in AB abgrenzenden Kurvenäste zusammenfällt. Diese zwei Kurvenäste bilden einen Doppelpunkt, weil AB im festen Zustande eine nicht dissoziierte Verb. ist. Wenn die Verb. AB auch im festen Zustande dissoziiert, so ist das Maximum der liquidus-Kurve zugleich das Maximum der solidus-Kurve, die aber hier keinen singulären Punkt aufweisen kann, weshalb auch das Maximum nicht ausgezeichnet ist. Trotzdem also die im festen Zustande dissoziierte Verb. kein chem. Individuum darstellt, ist, wie die Erfahrung lehrt, sein Existenzgebiet scharf abgegrenzt; diese Verbb. nennt Vf. „Berthollide". (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **88.** 109; C. **1914.** II. 813.) (Annales de l'institut d'analyse physicochimique **2.** 219—54. 1924. [Russ.] Sep.) Bikerman.

Josef Holluta, *Der Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion und seine physikalisch-chemischen Grundlagen.* IX. *Die Permanganatreduktion beim Übergang von neutraler zu alkalischer Lösung.* (VIII. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **107.** 333; C. **1924.** I. 1495.) Vf. untersuchte, in welcher Weise der Wechsel des Permanganatreduktionsschema beim Übergang von neutraler zu alkal. Lsg. sich vollzieht u. von welchen äußeren Bedingungen derselbe abhängt. Die Verss. zeigen, daß diese Änderung nicht sprunghaft, sondern allmählich erfolgt: mit steigender Alkalität tritt in immer größerem Ausmaß Manganat als Zwischenprod. der Permanganatred. auf. Infolgedessen ist schon bei niedriger Hydroxylionenkonz. der für stark alkal. Lsgg. charakterist. Zweiphasenverlauf zu beobachten. Als Übergangserscheinung zeigt sich eine Nebenwrkg., indem das Permanganat sowohl nach der Gleichung $MnO_4' + HCO_2' + H_2O = H_2MnO_4' + HCO_3'$ als auch nach der Beziehung

$$2MnO_4' + 2OH' + HCO_2' = 2MnO_4'' + HCO_3' + H_2O$$

abgebaut wird. Bei geringen Alkalitäten wurde ferner eine Herabsetzung der oxydativen Wrkg. des Permanganats u. eine Reaktionsverzögerung durch Hydroxylionen beobachtet, für deren Ursache eine Selbstzersetzung des primär gebildeten Manganats unter Rückbildung von Permanganat verantwortlich gemacht wird. — Der Hydroxylioneneinfluß auf die Geschwindigkeit der Permanganatred. in schwach alkal. Lsg. wurde bestimmt. Das Zahlenmaterial ist aus 5 Tabellen ersichtlich. Alle Versuchsergebnisse stehen im Einklang mit der von Vf. aufgestellten Sauerstoffabspaltungstheorie. (Ztschr. f. physik. Ch. **113.** 464—81. 1924. Brünn, Techn. Hochsch.) K. Wolf.

Richard Lorenz und **W. Herz**, *Über Freiraumzahlen.* I. Vff. untersuchen die Größe $v - \Phi = F$, worin v des Vol. des Stoffes unter irgendwelchen Be-

dingungen der Temp. u. des Druckes ist, Φ stellt im Sinne der Lorenzschen Raumerfüllungszahlen den „wirklich von den Molekülen eingenommenen Raum" dar, dann ist F der Freiraum, d. h. „der von den Molekülen nicht eingenommene Raum". Die Raumerfüllungszahl $\psi = \Phi/v$ ist mit der Freiraumzahl χ durch die Beziehung $1 - \psi = \chi$ verknüpft. Mit Hilfe dieser Beziehung wird für eine Reihe von Verbb., deren ψ bekannt ist (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **135**. 372; C. **1924**. II. 910), χ berechnet, dabei ergibt sich für Methylalkohol 0,4314; A. 0,4299; Propylalkohol 0,4206; Hexan 0,4338; Heptan 0,4192; Octan 0,4057; Essigsäure 0,3942; Propionsäure 0,3864; n-Buttersäure 0,3791; Methylacetat 0,4344; Äthylacetat 0,4270; Bzl. 0,4093; Toluol 0,3947; o-Xylol 0,3755; Di-i-butyl 0,4146; Chlf. 0,4228; Fluorbenzol 0,4102; Chlorbenzol 0,3772; Brombenzol 0,3601; Chlor 0,4750; HCl 0,5199; W. 0,3705; H_2S 0,4966; NH_3 0,4812; PH_3 0,5197; CCl_4 0,4118; $SnCl_4$ 0,3956; CO_2 0,5297; CS_2 0,4134; CH_3Cl 0,4762; C_2H_4 0,5401. Die Gesetzmäßigkeiten der Werte der miteinander in Beziehung stehenden Verbb. wird besprochen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **141**. 304—8. 1924. Frankfurt a. M., Breslau, Univv.) Josephy.

Edgar Wöhlisch, *Theoretische Stöchiometrie der Raumerfüllung und der intermolekularen Kräfte, der Viscosität und der Ionenbeweglichkeit flüssiger organischer Verbindungen.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **27**. 295; C. **1921**. III. 835.) 1. Raumerfüllung u. intermolekulare Kräfte. Der Raum, den ein Mol einer Fl. einnimmt, ihr molekulares Gesamtvol. V, setzt sich zusammen aus dem von den Moll. wirklich erfülltem Raum, dem molekularen Eigenvol. Φ, u. dem den Moll. für ihre Bewegung zur Verfügung stehenden Raum, dem intermolekularen Vol. $I = V - \Phi$. Vf. bezeichnet mit Lorenz das Verhältnis $\psi = \Phi/V$ als die Raumerfüllungszahl. Vf. untersucht an Hand der van der Waalsschen Gleichung, der Molekularrefraktion nach Clausius u. Mosotti, der Kelvinschen Formel für den Molekulardurchmesser ϱ, das in der Literatur niedergelegte Zahlenmaterial, u. erhält folgende Ergebnisse: Die *Säuren* haben größeres Eigenvol. als die isomeren *Ester*, obwohl sie ein kleineres Gesamtvol. aufweisen. In formaler Analogie haben die *Alkohole* wahrscheinlich ein größeres Eigenvol. als die isomeren *Äther*. Die Häufung von Methylgruppen oder Cl-Atome an einem C-Atom bewirkt eine Verkleinerung des Eigenvol. Φ u. V verhalten sich demnach in ihrer Konstitutionsabhängigkeit einander häufig genau entgegengesetzt. — Entspricht einer Erhöhung des Kp. eine Verkleinerung von V, so gilt das gleiche auch für I. Gehen Kp. u. V parallel, so weisen V u. I entgegengesetzte Konstitutionsabhängigkeit auf. Das wahre Wesen der Kauffmannschen „Eurogenie" ist nicht die Dehnung von V, sondern die von I. — Die höher sd. Verb. hat stets die größere Raumerfüllungszahl als das niedriger sd. Isomer. In homologen Reihen steigt ψ an.

2. Stöchiometrie der Viscosität. Indem Vf. seinen Unterss. über die Stöchiometrie der Viscosität organ. Fll. die kinet. Theorie der inneren Reibung idealer Fll. von Jäger zugrunde legt, ergibt sich: Von zwei Isomeren hat das mit höherem Kp. fast stets den größeren η-Wert (η = Reibungskoeffizient), denn es hat das größere Mol. u. das kleinere I. Beim Aufsteigen in homologen Reihen steigt die innere Reibung, auch wenn die D. abnimmt. Der Grund ist die Zunahme von ϱ (Molekulardurchmesser) u. die Abnahme von c (mittlere molekulare Geschwindigkeit). Bezüglich des abnormalen Verh. der Alkohole betrachtet Vf. die Assoziation als bedingt durch eine Unvollkommenheit des Schmelzprozesses, derzufolge die Moll. teilweise noch wie im festen Zustande in mehr oder minder großen Komplexen zusammenhängen. Das Vol. eines Molekularkomplexes muß nun wesentlich größer sein als die Summe der Einzelvoll. der den Komplex zusammensetzenden Moll. Denn die Moll. berühren einander auch im festen Zustande nicht ohne Zwischenraum. Die Assoziation bewirkt deshalb eine scheinbare Vergrößerung von Φ u. eine entsprechende Abnahme von I, wodurch eine Erhöhung der inneren

Reibung gemäß der Jägerschen Gleichung herbeigeführt wird. Hiernach wird das an der Viscosität der isomeren Alkohole zu beobachtende Verh. verständlich. Das n. Verh. der ebenfalls assoziierten Säuren wird durch die Tatsache erklärt, daß bei dieser Körperklasse die Verzweigung der C-Kette auf den F. gerade den entgegengesetzten Einfluß hat wie bei den Alkoholen.

3. Stöchiometrie der Ionenbeweglichkeit. Nach Lorenz lassen sich aus der Ionenbeweglichkeit die Eigenvoll. organ. Ionen berechnen. Hierbei ist Voraussetzung, daß die Ionen das Stokessche Gesetz befolgen. Vergleicht man jedoch isomere Ionen, so wandert dasjenige Ion am schnellsten, das seinen krit. Daten nach den größten Φ-Wert aufweist. Es ergibt sich nun bei einem Vergleich von Isomeren eine sehr deutliche umgekehrte Proportionalität der Ionenbeweglichkeit zu den Kpp. Vf. erklärt die Ungültigkeit der Stokesschen Gleichung in diesem Falle. Je höher der Kp. der gel. Verb., desto größer sind die von einem Mol. ausgehenden Attraktionskräfte, desto stärker wird also das gel. Mol. die Moll. des Lösungsm. an sich heranziehen. Der Effekt dieser Kräfte auf die Ionenbeweglichkeit muß sich in demselben Sinne geltend machen, wie eine Vergrößerung des Molekülradius. Vergleicht man dagegen Homologe, die beträchtliche Volumdifferenzen aufweisen, so wird sich der fälschende Einfluß der intermolekularen Kräfte bei Anwendung der Stokesschen Gleichung weniger geltend machen. (Biochem. Ztschr. **153**. 120—28. 1924. Würzburg, Univ.) K. Wolf.

P. Saldau, *Die Leitfähigkeitsmethode bei höheren Temperaturen und ihre Bedeutung bei der Aufklärung des Wesens fester Lösungen.* (Annales de l'institut d'analyse physicochimique **2**. 352—70. 1924. [Russ.] Sep. — C. **1923**. III. 606.) Bik.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Walter Wessel, *Zur Messung der Gitterenergie von Krystallen.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **25**. 270; C. **1924**. II. 1047.) Man kann aus den Ionen-Partialdrucken im Dampfe eines Salzes auf seine Gitterenergie schließen. Vf. erläutert den Verlauf der Rechnung, die die Gitterenergie aus den Partialdrucken zu gewinnen gestattet, u. die im wesentlichen in der Auflösung eines Systems von thermodynam. Gleichgewichtsbedingungen (Massenwirkungsgesetz) besteht. Bei einem eineinwertigen Salz MX (M Metall, X Säurerest) treten folgende Spaltungen: $MX = M^+ + X^-$ — [Gitterenergie — (Schmelz- u. Verdampfungswärme)]; $X^- = X + e$ — Elektronenaffinität, u. folgende Synthesen auf: $M^+ + e = M$ — Ionisierungsarbeit; $2X = X_2$ + Dissoziierungsarbeit. Hierin ist e = Elektron. — Speziell für eineinwertige Salze, die dem angegebenen Schema folgen, ergibt sich folgende Vorschrift: Man messe den Gesamtdruck p u. den Partialdruck p_{M^+} der positiven Metallionen im Gleichgewicht, setze den Partialdruck p_{X^-} der negativen Säureionen diesen, den der Moll. p_{MX} jenem gleich u. berechne in der Gleichung: $-(U - S - V)/RT + a \ln T + b = \ln(p_M + p_{X^-}) - \ln p_{MX}$ die zwei Konstanten a u. b u. die Gitterenergie U durch Messungen bei drei Tempp. (S Schmelz-, V Verdampfungswärme). Zur Übersicht sind auch die theoret. Dampfdruck- u. Sättigungsstromkurven für NaCl gezeichnet. Es ergibt sich, daß man in einfachen Fällen sämtliche Konstanten bis auf S u. V eliminieren kann. (Ztschr. f. Physik **30**. 217—24. 1924. Göttingen.) K. Wolf.

Henry Garnett, *Molekulare Dimensionen von Celluloid.* Da die handelsüblichen Celluloidsorten Gemische von wechselnder Zus. sind, verlangt Vf. die Angabe der Zus. jenes Celluloids, welches bei den Verss. zur Best. der Molekulardimension (Barton u. Hunt, S. 815) benutzt wurde. (Nature **115**. 51. Heaton Moor bei Stockport.) Becker.

A. Becker, *Über die Elektronenemission der Metalle.* I. In einer früheren Arbeit (Ann. der Physik [4] **75**. 217; C. **1924**. II. 2383) wurde gezeigt, daß die

Geschwindigkeitsverteilung der durch α-Strahlen ausgelösten Elektronen (= δ-Strahlen) mit der Geschwindigkeitsverteilung der glühelektr. u. der lichtelektr. Elektronen nicht übereinstimmt. Die für δ-Strahlen gefundene Maxwellsche Verteilung kann aber unmöglich die wahre Gesetzmäßigkeit darstellen, weil man die Maxwellsche Verteilung für die im Metallinnern befindlichen Elektronen erwarten muß, die Verteilung der äußeren, beobachtbaren Geschwindigkeiten kann aber mit der inneren Verteilung nicht übereinstimmen: die Elektronen müssen das das Metall umhüllende Oberflächenfeld durchsetzen u. leisten dabei eine Austrittsarbeit. Addiert man die im Oberflächenfeld verloren gegangene Geschwindigkeit zur beobachtbaren u. dividiert man solcherweise gefundene Geschwindigkeiten durch die wahrscheinlichste (auch so berechnete) Geschwindigkeit, so erhält man eine neue Verteilungskurve. Ihre Gestalt wird natürlich durch die für die Austrittsarbeit angesetzte Größe bestimmt; für sehr große Austrittsarbeit nähert sich die Kurve an die der glühelektr. Elektronen. Die Aussendung von δ-Strahlen unterscheidet sich somit von der der Glühelektronen nur durch eine relativ geringere Austrittsarbeit; da aber das Oberflächenfeld u. die Austrittsarbeit in beiden Fällen wahrscheinlich gleich sind, so rührt die Differenz davon her, daß die Austrittsgeschwindigkeiten der δ-Strahlen ca. das zehnfache der der Glühelektronen betragen. Allen Elektronenemissionen liegt also derselbe Mechanismus zugrunde. — Die Temperaturunabhängigkeit der δ-Strahlenemission zeigt an, daß es nicht die gleichen Elektronen sind, die therm. u. durch α-Teilchen im Metallinnern in Freiheit gesetzt werden. (Ann. der Physik [4] **75**. 781—800. 1924. Heidelberg, Radiol. Inst.) Bikerman.

A. Günther-Schulze, *Einige neue charakteristische Abstände bei der Glimmentladung.* (Vgl. Ztschr. f. Physik **28**. 129; C. **1924**. II. 2732.) Bei einer n. Glimmentladung verschwindet bei einem scharf einstellbaren Abstande D die anod. Glimmhaut, wenn Anode u. Kathode einander genähert werden. Gleichzeitig ändert sich die Spannung um den Betrag der Ionisierungsspannung des benutzten Gases. Bei gegebenem Gas ist $p \cdot D = $ konst., wenn p der Gasdruck ist. Im Gebiete des anomalen Falles ist $p \cdot D / V_a^2 = $ konst. in N_2, O_2 u. H_2O, dagegen annähernd $p \cdot D / V_a = $ konst. in H_2. (V_a = Spannung zwischen den Elektroden). Ein völlig abweichendes Verh. zeigt Ar. Die Dicke der anod. Glimmhaut. ist bei größerem Gasdruck vom Gasdruck fast gänzlich unabhängig. (Ztschr. f. Physik **30**. 175—86. Charlottenburg.) K. Wolf.

D. L. Webster und **P. A. Ross**, *Der Comptoneffekt.* Vff. wiederholen die früheren Verss. (vgl. Ross, Proc. National Acad. Sc. Washington **10**. 304; C. **1924**. II. 1555) zur experimentellen Prüfung des Comptoneffektes, indem sie unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln Mo-Strahlung an S u. Al als Streustrahler streuen u. das Spektrum der Sekundärstrahlung aufnehmen. Es zeigte sich wieder wie früher die von der Comptonschen Theorie geforderte Verschiebung der Wellenlängen. Störende Nebeneffekte, welche eventuell hätten von dem den Sekundärstrahler umgebenden Kasten herrühren können, waren peinlichst vemieden worden. (Nature **115**. 51. Stanford Univ., Cal.) Becker.

W. M. Hicks, *Über Sommerfelds und Landés Klassifikationsregeln für Terme und Zeemantypen in den Spektren.* Formale Betrachtungen zu obigen Regeln sowie Diskussion des Für u. Wider einer von Landé angenommenen Regel für die Separationsverhältnisse in Multipletts. (Philos. Magazine [6] **48**. 1036—48. 1924. Sheffield.) Kyropoulos.

Léon Bloch, **Eugène Bloch** und **Georges Déjardin**, *Spektren höherer Ordnung von Argon, Krypton und Xenon.* (Ann. de Physique [10] **2**. 461—505. 1924. — C. **1924**. I. 2566.) K. Wolf.

P. Lindau, *Über den Bau der zweiten positiven Gruppe der Stickstoffbanden.* (3. Mitt. (2. vgl. Ztschr. f. Physik **26**. 343; C. **1924**. II. 1888.) Vf. stellt neue

Kombinationsbeziehungen auf, für solche Banden, die im Kantenschema die Ecken eines Rechtecks bilden. Diese Beziehungen werden an den Banden 3805, 3536, 4059, 3755, die zu je zweien gleiche Laufzahlen n' u. n haben, geprüft. Es werden einmal die gleichbezeichneten Linien der Banden kombiniert u. dann die Beziehungen aufgestellt, die die Verallgemeinerung der früher aufgestellten Kombinationsbeziehungen für die Banden einer Längs- bezw. Querserie sind. Das Zahlenmaterial ist aus Tabellen zu entnehmen. (Ztschr. f. Physik **30**. 187—99. 1924. Bonn, Univ.) K. Wolf.

R. C. Johnson, *Die Einwirkung von Argon auf das erste positive Bandenspektrum des Stickstoffs.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A **106**. 195; C. **1924**. II. 1557.) Im Anschluß an die früheren Unterss. des Einflusses von Ar auf die Spektren von Gasen werden nach Besprechung früherer Verss. insbesondere Unterss. über die Energieverschiebung im ersten positiven Bandenspektrum des N unter dem Einfluß von Ar wiedergegeben. Die Ggw. von N-Spuren im Ar, d. h. Ggw. großer Ar-Mengen bewirkt das Auftreten nur einiger der Bandenköpfe jeder Gruppe, um mit etwa 5% N das n. Bandenspektrum zu ergeben. Die selektive Wirkung von Ar ist äußerlich ähnlich der Wrkg. welche beim Nachglühen des N gefunden wurde, aber ursächlich verschieden. Die Unters. der Intensitätsverschiebungen erfolgte auf Grund von Spektrogrammen verschiedener bekannter Gemische durch Neutralkeile. Sie ergab für Spuren von N in Ar eine Energieverschiebung, entsprechend 30 bis 40 Å. nach dem stärker brechbaren Ende der Bandengruppen zu. Es wird eine Analogie zwischen den Erscheinungen beim Nachglühen u. den untersuchten insofern vermutet, als im einen Falle unionisierte Moleküle des N, im anderen die große Anzahl der Ar-Moleküle die elektr. Felder zwischen den aktivierten Molekülen schwächen. (Philos. Magazine [6] **48**. 1069—74. 1924.) Kyropoulos.

H. Lowery, *Pollinien, die im unterbrochenen Bogenspektrum von Silber, Gold und Kupfer vorkommen.* Zur Erzeugung des Lichtbogens bediente sich Vf. des Verf. von Hemsalech und de Gramont (Philos. Magazine [6] **43**. 287; C. **1922**. I. 1100), wobei mittelst einer Zugvorrichtung der Bogen sofort nach seiner B. unterbrochen werden konnte. Die Spektra wurden mittels eines Rowlandgitter-Spektrographen aufgenommen. Unabhängig vom Gase, in dem der Bogen erzeugt wurde, wurden charakterist. Linien gefunden, die dem ruhenden, unteren Pol, unabhängig von seinem Ladungssinn, zugeordnet waren, u. die Vf. als Pollinien bezeichnet. Vf. unterscheidet zwei Arten: 1. Linien, die bei allmählich abnehmender Intensität mit 1—3 mm Poldistanz verschwinden. 2. Linien, die plötzlich bei 1 mm Poldistanz verschwinden ohne sichtliche Intensitäts- oder Längenänderung. Die Linien der ersten Art konnten größtenteils mit bekannten Bogen- oder Funkenspektrallinien der betr. Metalle identifiziert werden, was für die Linien der zweiten Art nicht gelang. Eine Liste dieser „neuen" Linien wird gegeben. (Philos. Magazine [6] **48**. 1122—31. 1924. Manchester, Univ.) Kyropoulos.

Ernest Johannes Hartung, *Studien mit der Mikrowage.* I. *Die photochemische Zersetzung von Silberbromid.* Die früher (Journ. Chem. Soc. London **121**. 682; C. **1923**. I. 8) erhaltenen Resultate wurden bestätigt. Der Gewichtsverlust betrug bis 96,4% des Br. Die Belichtungszeit ließ sich erheblich abkürzen durch Einführen von Cu-Drahtnetz als Br-Absorbens in das evakuierte Belichtungsgefäß. Hg u. NaOH wirkten nicht absorbierend, in ihrer Ggw. schlug sich das Br an den Gefäßwandungen nieder. Die Bromierungsgeschwindigkeit von Ag-Schichten auf SiO_2 wurde bestimmt. Sie war bei den durch photochem. Zers. von AgBr erhaltenen Ag-Schichten erheblich größer als bei in gewöhnlicher Weise versilberten, geglühten Quarzblättchen. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 2198—2207. 1924. Melbourne, Univ.) Herter.

Emile Rousseau, *Photochemische Resonanz oder Verdichtung der ultravioletten Energie durch gewisse Substanzen.* Gewisse Metallsalze (von Mn, Mg, Fe, Ca, Ni usw.) werden ebenso wie andere Stoffe, besonders Serumeiweiß, unter der Einw. ultravioletter Strahlen photokatalyt. u. häufen in gewissem Maße ihre photochem. Energie an. Man kann sie durch die Zunahme der Polymerisation in Formalinlsgg. u. den entsprechend geringeren Verbrauch an Fehlingscher Lsg. nachweisen. In dieser Mitteilung wird für $MnCl_2$ nachgewiesen, daß der Polymerisierungsgrad, der an sich durch die Bestrahlung etwas gefördert wird, diese Förderung in Ggw. des Mn-Salzes in erheblich höherem Grade erfährt. Das Maximum wird in $1^1/_2$—2 Stdn. erreicht, dann folgt wieder ein Abfall. Die Temp. ist zwischen 28 u. 54° ohne Belang. (C. r. soc. de biologie **91.** 1009—11. 1924. Paris, Fac. de méd.) Spiegel.

Selig Hecht, *Zur Photochemie des Sehens.* Kurze Zusammenfassung der in den letzten 5 Jahrgängen des Journ. of General Physiology veröffentlichten Verss. mit 2 lichtempfindlichen Tieren, der Seescheide Ciona intestinalis, u. der Muschel Mya arenaria, die auf Belichtung durch Zusammenziehung der Siphonen reagieren, sowie mit dem menschlichen Auge. Wenn in den betreffenden Organen S die lichtempfindliche Substanz bedeutet u. ferner P u. A sowohl deren Zersetzungsprodd. wie auch deren Ausgangsstoffe, so läßt sich für die Berechnung der Lichtempfindlichkeit die Gleichung einer chem. Rk. $S \underset{\text{hell}}{\overset{\text{dunkel}}{\rightleftharpoons}} P + A$ erfolglich verwenden. Zum Verständnis der Funktion des Auges ist ferner die Idee wichtig, daß zur Schaffung einer gewissen Gesichtsempfindung eine gegebene Menge photochem. Zers. stattfinden muß, unabhängig von dem Zustand, in dem sich das Sinnesorgan befinden mag. (Naturwissenschaften **13.** 66—72. Boston, Harvard Medic. School.) Behr.

Th. Dreisch, *Die Absorptionskoeffizienten einiger Flüssigkeiten und ihrer Dämpfe im Ultraroten unterhalb 3 μ.* Es wurde im Bereiche bis 3 μ die Absorption von *W.*, *Bzl.* u. $CHCl_3$ im fl. u. gasförmigen Zustande mit Quarzprisma gemessen u. die Absorptionskoeffizienten berechnet. Allen untersuchten Stoffen ist gemeinsam, daß bei den kurzen Wellenlängen die Absorption des Dampfes viel kräftiger ist als bei der Fl. Mit zunehmender Wellenlänge dagegen kehrt sich das Bild um. Die Stelle, von wo ab die Absorption des Dampfes gegen die Fl. zurückbleibt, liegt bei Bzl. u. $CHCl_3$ ungefähr gleich, nämlich bei etwa *2 μ*, bei W. liegt sie erheblich früher, bei etwa *1,5 μ*. Bei dem Vergleich der Lage der Dampfbanden mit denen der Fl. zeigten sich kleine Verschiebungen, für die sich keine bestimmte Regel aufstellen ließ. Diese Verschiebungen sind für Bzl. u. $CHCl_3$ sehr gering. Beim W. ist die Verschiebung sehr wesentlich u. nimmt mit steigender Wellenlänge zu. 9 Tabellen u. 4 graph. Darstst. unterrichten über das Zahlenmaterial. (Ztschr. f. Physik **30.** 200—16. 1924. Bonn, Univ.) K. Wolf.

Pauthenier, *Elektrostriktion in Flüssigkeiten mit geringer Doppelbrechung.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des siences **178.** 1899; C. **1924.** II. 914.) Die Erhöhung des Brechungsindex durch Elektrostriktion erfolgt in Fll. ohne Doppelbrechung, u. ist allgemein in quantitativer Übereinstimmung mit einer theoret. Formel, die durch Einführung der Lorentzschen Beziehung zwischen Brechungsindex u. D. erhalten wurde. Die für CCl_4 beobachteten Resultate sind nicht in Übereinstimmung mit den theoret. berechneten; die Theorie muß daher ergänzt werden. (Journ. de Physique et le Radium [6] **5.** 312—20. 1924.) K. Wolf.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

P. O. Pedersen, *Über den elektrischen Funken.* II. *Experimentelle Untersuchungen über Funkenverzögerung und Funkenbildung.* (Ann. der Physik [4] **75.** 827—47. 1924.) Bikerman.

L. Dunoyer und **P. Toulon**, *Über eine bemerkenswerte Eigenschaft der positiven Säule des Quecksilberlichtbogens. Relais für starke Lichtbogen.* (Vgl. S. 470.) Fortsetzung der Diskussion über apparative Einzelheiten u. deren Eigenschaften. (Journ. de Physique et le Radium [6] **5**. 289—303. 1924.) K. Wolf.

J. Guyot, *Voltaeffekt zwischen Metall/Elektrolyt und monomolekulare Schichten.* Vf. untersuchte die Gesetzmäßigkeiten, gemäß denen die Potentialdifferenz zwischen einem Metall u. einer verd. Elektrolytlsg. variiert, wenn man 1. die Konz. u. die Natur des Elektrolyten sowie die Natur der reversiblen Elektrode ändert, 2. die Flüssigkeitsoberfläche mit einer dünnen Schicht sehr geringer Mengen unl. organ. Substanzen bedeckt. Es zeigt sich bei den Verss. mit einer großen Anzahl von Elektrolyten bei verschiedenen Konzz. u. unter Anwendung verschiedener reversibler Elektroden, daß der Voltaeffekt unabhängig ist von der Natur des Elektrolyten, für äquimolekulare Lsgg., die dieselbe reversible Elektrode enthalten. Er nimmt zu oder ab mit der Konz., je nachdem ob die Elektrode der Lsg. positive oder negative Ionen zu liefern vermag. Er gehorcht denselben Gesetzen wie die EKK. von Voltaketten, die man erhält, wenn zwei verd. Lsgg., die reversible Elektroden benetzen, durch eine gesätt. Lsg. von KCl oder NH_4NO_3 miteinander verbunden werden. Wird die Elektrolytoberfläche von einer organ. Substanz in dünner Schicht bedeckt, so beobachtet man eine Abnahme des Voltaeffekts. Diese Abnahme erfolgt sofort, nachdem die ersten organ. Moll. auf die Flüssigkeitsoberfläche gebracht werden; sie wächst mit der D. der Schicht u. erreicht schließlich einen Grenzwert. Die Abnahme des Voltaeffekts muß den Moll. des Oberflächenhäutchens zugeschrieben werden, die ein elektr. Moment besitzen u. deren spontane Orientierung auf der Flüssigkeitsoberfläche das Auftreten einer elektr. Doppelschicht bewirkt. Einzelheiten über die Struktur des Oberflächenhäutchens sind im Original nachzulesen. Die dünne Schicht ist in allen untersuchten Fällen monomolekular. (Ann. de Physique [10] **2**. 506—638. 1924.) K. Wolf.

Heinrich Goldschmidt und **Peter Dahll**, *Die Leitfähigkeit und die katalytische Wirkung der drei starken Halogenwasserstoffsäuren in methyl- und äthylalkoholischer Lösung.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **112**. 423; C. **1924**. II. 2737.) Vff. untersuchen die Leitfähigkeit von *NaCl*, *NaBr* u. *NaJ* einerseits, *HCl*, *HBr* u. *HJ* andererseits in CH_3OH u. A. bei 25°. Die Messungsresultate werden tabellar. wiedergegeben. Der Verlauf der λ—V-Kurven der untersuchten Verbb. ist sowohl in CH_3OH, wie in A. verschieden. NaCl zeigt die steilste, HJ die flachste Kurve. Das Kohlrauschsche Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen gilt für Lsgg. in beiden Alkoholen. Die rechner. ermittelte Differenz der Wanderungsgeschwindigkeit der Kationen in beiden Alkoholen zeigt sich als genügend konstant. Der Einfluß des W. auf das λ_∞ von HCl, HBr u. HJ ist derselbe. Gleich konz. Lsgg. der drei Säuren katalysieren die Esterbildung in beiden Alkoholen in gleichem Grade. Die reaktionskinet. Verss. deuten darauf, daß die drei Halogenwasserstoffsäuren in Lsgg. endlicher Konzz. in den beiden Alkoholen zwar sehr weitgehend, aber doch nicht völlig dissoziiert sind. (Ztschr. f. physik. Ch. **114**. 1—22. 1924. Kristiania, Univ.) Ulmann.

M. Bourgeaud und **A. Dondelinger**, *Untersuchungen über die Affinitätskonstante einiger organischen Basen.* Es wurde die Hydrolyse der Lsgg. von Hydrochloriden nachstehender Basen gemessen u. daraus die Affinitätskonstanten in Klammern) berechnet: *Methylanilin* ($2{,}1 \cdot 10^{-10}$), *Dimethylanilin* ($9{,}3 \cdot 10^{-11}$, Druckfehler im Original!), *Äthylanilin* ($1{,}05 \cdot 10^{-9}$), *Diäthylanilin* ($2{,}7 \cdot 10^{-8}$)*, *Indanylamin* ($5{,}75 \cdot 10^{-7}$), *Methylindanylamin* ($5{,}65 \cdot 10^{-8}$), *Dimethylindanylamin* ($1{,}7 \cdot 10^{-7}$), *Äthylindanylamin* ($2{,}7 \cdot 10^{-7}$), *Diäthylindanylamin* ($5{,}2 \cdot 10^{-8}$), *Methylbenzylamin* ($7{,}95 \cdot 10^{-8}$),

* Im Original steht versehentlich Dimethylanilin. Privatmitt. d. Acad. des sciences.

Dimethylbenzylamin ($1{,}05 \cdot 10^{-5}$), *Äthylbenzylamin* ($5{,}04 \cdot 10^{-8}$), *Diäthylbenzylamin* ($3{,}6 \cdot 10^{-5}$), *Phenylindanylamin* ($6{,}25 \cdot 10^{-13}$), *o-Tolylindanylamin* ($6{,}7 \cdot 10^{-14}$), *m-Tolylindanylamin* ($3{,}1 \cdot 10^{-12}$), *p-Tolylindanylamin* ($6{,}3 \cdot 10^{-13}$), *m-Nitrophenylindanylamin* ($3{,}5 \cdot 10^{-15}$), *p-Nitrophenylindanylamin* ($7{,}4 \cdot 10^{-10}$), *4-Amino-1,3-xylylindanylamin* ($2 \cdot 10^{-13}$), *Methylbenzylindanylamin* ($7{,}4 \cdot 10^{-8}$), *Diindanylamin* ($2{,}9 \cdot 10^{-8}$), *Methyldiindanylamin* ($4{,}4 \cdot 10^{-10}$), *α-Naphthylindanylamin* ($3{,}7 \cdot 10^{-13}$), *β-Naphthylindanylamin* ($1{,}8 \cdot 10^{-14}$) u. *1,3-Dimethyl-4-aminobenzol* ($5{,}65 \cdot 10^{-10}$). Indanylamin liegt also, was seine bas. Eigenschaften anbelangt, zwischen Anilin u. Benzylamin. Das Indanylradikal hat einen negativierenden Einfluß; dessen Einführung in die NH_2-Gruppen isomerer Amine ändert die relative Stärke der Amine nicht. Zur Bestätigung dieser letzten Gesetzmäßigkeit wurden die Affinitätskonstanten von *o-Toluidin* ($3{,}1 \cdot 10^{-10}$), *m-Toluidin* ($7 \cdot 10^{-10}$) u. *p-Toluidin* ($4{,}5 \cdot 10^{-10}$) neu bestimmt u. dafür von den Bredigschen abweichende Werte (in Klammern) gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 1159—61. 1924.) Bikerman.

E. H. L. Meyer, *Dielektrizitätskonstante und chemische Konstitution bei organischen Flüssigkeiten.* Es wurde die DE. (ε) von *Hexan*, *Benzol*, *Toluol*, *Ä.*, *Chlf.*, *Chloral* u. *Nitrobenzol* nach der Resonanzmethode mit Hilfe ungedämpfter sinusförmiger Schwingungen gemessen. Die Genauigkeit der Absolutmessungen betrug 0,5—1%, der Relativmessungen 0,1—0,5%. Ergebnisse: Hexan. DE. = 1,839 (—77,7°), 1,776 (—20,0°), 1,749 (+3,7°), 1,739 (+12,0°) Bzl. DE. = 2,260 (+9,0°), 2,239 (+21,8°), 2,195 (51,5°). Toluol. DE. = 2,557 (—77,9°), 2,382 (—15,7°), 2,311 (+8,5°), 2,281 (+34,0°). Ä. DE. = 6,6976 (—78,5°), 5,1055 (—25,8°), 4,5929 (+0,5°), 4,3446 (+16,6°). Chlf. DE. = 6,598 (—49,3°), 5,636 (—20,4°), 4,850 (+13,2°), 4,352 (+41,9°). Chloral. DE. = 7,580 (—40,1°), 6,073 (—7,2°), 5,044 (+14,5°), 4,228 (+62,1°). Nitrobenzol. DE. = 34,94 (+11,6°), 30,38 (35,4°), 27,41 (59,8°), 24,44 (85,2°). Die Daten befriedigen weder die Debyesche, $(\varepsilon - 1) \cdot T / (\varepsilon + 2) d = a + b T$, noch die Boguslawskische, $(\varepsilon - 1) d_0 / (\varepsilon + 2) d_t = A - B T$, Beziehung ($d_t$ die D. bei $t°$). (Ann. der Physik [4] **75**. 801—18. 1924. Freiburg i. Br., Univ.) Bikerman.

W. M. Thornton, *Das Wärmeleitvermögen fester elektrischer Isolatoren.* II. (I. vgl. Philos. Magazine [6] **38**. 705; C. **1920**. I. 549.) Vf. diskutiert die früher von ihm gefundene Proportionalitätsbeziehung zwischen Elastizität u. Wärmeleitvermögen, die sich mit der Debyeschen bezw. Einsteinschen Auffassung des Mechanismus der Atomwärme fester Stoffe gut verträgt. Es wird gezeigt, daß die Geschwindigkeit der molekularen Wärmeschwingungen demselben Gesetz wie die Schallgeschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Elastizität folgt u. die vom Vf. gefundene Beziehung gelten muß, wenn die Wärme durch Molekularschwingungen übertragen wird, bezw. durch Atomschwingungen, wenn deren Energie in konstantem Verhältnis zu der der Molekularschwingungen steht, wie bei n. Tempp. Letzteres wird durch eine Überschlagsrechnung am Graphit bestätigt. Abweichungen, die bei einigen Gläsern gefunden wurden, deutet Vf. qualitativ aus Annahmen über deren Struktur. (Philos. Magazine [6] **48**. 1054—56. 1924. Armstrong Coll. Newcastle-upon-Tyne.) Kyrop.

K. Stratton und **J. R. Partington**, *Latente Schmelzwärmen.* II. *Palmitinsäure und Benzol.* (I. vgl. Philos. Magazine [6] **43**. 436; C. **1922**. I. 1162.) In Fortsetzung der früheren Unterss. wurden die Schmelzwärmen für Palmitinsäure u. Bzl. zu 51,03 bezw. 29,92 cal./g bestimmt, sowie ihre molekularen Gefrierpunktserniedrigungen in *Mesitylen.* (Philos. Magazine [6] **48**. 1085—89. 1924. London, Univ.) Kyropoulos.

J. M. Mullaly und **H. Jacques**, *Die Diffusion von Quecksilber und Joddampf durch Stickstoff.* (Vgl. Nature **113**. 711; C. **1924**. II. 161.) Ausführliche Darst. von Methode, Apparatur u. Ergebnissen. (Philos. Magazine [6] **48**. 1105—22. 1924. Oxford.) Kyropoulos.

Alfred C. Egerton, *Notiz über die Dampfdrucke einatomiger Stoffe.* Vf. entwickelt eine einfache lineare Gleichung mit zwei Stoffkonstanten, welche, wie an mehreren Beispielen (Metalldämpfen) gezeigt wird, die Dampfdrucke mit guter Annäherung gibt. (Philos. Magazine [6] **48.** 1048—54. 1924. Oxford.) Kyropoulos.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

E. Keeser, *Studien über Cholesterin und seine Ester.* Stabile Sole von Cholesterin u. Lecithin wurden durch langsames Eintragen der alkoh. Lsgg. in sd. W. gewonnen. Physikal.-chem. Unterss. an diesen Solen, sowie an solchen der Cholesterinester mit Ameisen-, Essig-, Butter-, Benzoe- u. Palmitinsäure führen zu folgenden Schlüssen: 1. Cholesterin u. Lecithin zeigen in ihren physikal.-chem. Eigenschaften weitgehend analoge Wrkgg. — 2. Beide wirken sensibilisierend auf negative Kolloide. — 3. Die homologe Reihe der Cholesterinfettsäureester sensibilisiert negative Kolloide mit zunehmender C-Kette abnehmend stark. — 4. Cholesterin erniedrigt stark die Oberflächenspannung des W., desgleichen seine Fettsäureester, deren Oberflächenaktivität mit zunehmender C-Kette abnimmt. — 5. Der Fällungswert des Cholesterins u. seiner Fettsäureester steigt mit zunehmender C-Kette an. — 6. Die Konstanz der Proportionalität zwischen freiem Cholesterin u. Cholesterinestern ist von Wichtigkeit für den physikal. Zustand der Körperkolloide. (Biochem. Ztschr. **154.** 321—27. 1924. Berlin, Univ.) Spiegel.

L. Grunmach und **G. Schweikert**, *Oberflächenspannung von Tetralin, Dekalin und Spindelöl.* Vff. bestimmten die Oberflächenspannung von *Tetralin* (Tetralingesellschaft, Berlin), *Dekalin* (Firma J. D. Riedel, Berlin) u. *Spindelöl* (Stern & Sonneborn, Hamburg). Die Unterss. wurden nach zwei Grunmachschen Methoden durchgeführt: 1. nach der Steighöhenmethode zwischen geeigneten Platten mit dem Capillarplattenapparat, 2. nach der Methode der Capillarwellen mit dem Capillarwellenapparat. Als Gesamtmittel ergab sich für Tetralin 3,493 mg/mm bei 18,3°, Dekalin 3,210 (18,8°), Spindelöl 3,171 (19,8°). — Schließlich wird gezeigt, wie die von v. Dallwitz-Wegener abgeleitete Formel (Best. des Randwinkels von Öl gegen Flächen aus verschieden festen Stoffen) korrigiert werden kann. (Ztschr. f. physik. Ch. **113.** 432—40. 1924.) K. Wolf.

Fred Fairbrother und **Harold Mastin**, *Untersuchungen über Elektroendosmose.* Teil I. Die in der Zeiteinheit durch ein Diaphragma unter dem Einfluß eines elektr. Stromes hindurchgehende Menge Fl. μ ist nach Pellat (Perrin, Journ. de Chim. physique **2.** 601. [1904]) gegeben durch $\mu = qE\zeta\varepsilon/4\pi\eta l$, in der E der Potentialabfall über die ganze Länge des Diaphragmas, ζ das Potential zwischen den beiden Teilen der Doppelschicht, ε die DE. der Doppelschicht u. q u. l effektiver Querschnitt u. Länge des Diaphragmas, η die Viscosität der Fl. ist. Vff. geben eine Methode u. Versuchsanordnung zur Best. von E an u. ermitteln gleichzeitig q/l nach $C = Exq/l$, wo C die Stromstärke u. $\varkappa$ die spezif. Leitfähigkeit von 0,1-n. KCl ist. In einer solchen Lsg. nehmen sie an, daß die vermehrte Leitfähigkeit auf Grund der „Oberflächenströme" in den Capillaren (Stock, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1912.** A. 635; C. **1912.** II. 2009) zu vernachlässigen ist. An gepulvertem *Carborundum* (blaue u. grüne Form) als Diaphragma mit NaOH u. HCl als Elektrolyten angestellte Verss. werden mit ausführlichem Zahlenmaterial wiedergegeben. Das elektrokinet. Potential hat ein Maximum in verd. NaOH. Carborundum hat gegen dest. W. ein Potential ζ von — 0,0698 V (Mittel aus 15 Beststs.). Im Gegensatz zu anderen Autoren (vgl. z. B. Briggs, Bennet u. Pierson, Journ. Physical Chem. **22.** 256; C. **1921.** III. 1056) fanden Vff., daß Carborundum in HCl bis zu $^1/_{50}$-n. keine Umkehrung der Richtung der Elektroosmose hervorbringt. (Journ. Chem. Soc. London **125.** 2319—30. 1924. Manchester, Univ.) Herter.

H. Freundlich und **Henry P. Zeh**, *Über den Einfluß der Wertigkeit bei der Koagulation und der Kataphorese.* (Vgl. Kolloid-Ztschr. **34.** 230; C. **1924.** II. 443. Kolloidchem. Beihefte **16.** 267; C. **1924.** II. 920.) Vff. messen die kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit der Kolloidteilchen eines As_2S_3-Sols unter dem Einfluß komplexer Co-Salze, die in steigender Konz. zugesetzt wurden:

$$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2{}^{(1)}_{(6)}]Cl;\ [Co(NH_3)_4(CO_3)]NO_3\cdot{}^1/_2H_2O;\ [Co(NH_3)_5Cl]Cl_2;\ [Co(NH_3)_6]Cl_3$$

$$\left[(NH_3)_4Co<^{NH_2}_{OH}>Co(NH_3)_4\right]Cl_4\cdot 4H_2O;\ \left[Co\left\{^{OH}_{OH}>Co(NH_3)_4\right\}_3\right]Cl_6.$$

Mit den gleichen Elektrolyten wird auch der Koagulationswert γ bestimmt. Nach Ableitung des elektrokinet. Potentiales ζ, bestimmen Vff. die Abhängigkeit von ζ von der Elektrolytkonz. c. Aus diesen ζ-c-Kurven ergeben sich für ein bestimmtes ζ diejenigen Konzz. (α), die bei etwa diesem ζ-Wert den verschiedenen Kationen zugehören. Entsprechend der Freundlichschen Adsorptionstheorie erweisen sich die α-Werte völlig in der gleichen Weise von der Wertigkeit der Ionen abhängig wie die Koagulationswerte. Besonders deutlich zeigten die 1—5-wertigen Kationen, daß diese in äquimolarer Konz. gleich stark adsorbiert werden, u. daß bei der Koagulation äquivalente Mengen adsorbiert werden. Das 6-wertige Kation zeigte zu hohe γ- bezw. α-Werte. — Entsprechende Messungen stellen Vff. an einem Fe_2O_3-Sol, unter dem Einfluß von Salzen mit komplexen Cyanionen an: $Au(CN)_2K$; $Au(CN)_4K$; $Pt(CN)_4K_2$; $Cu(CN)_4K_3$; $Fe(CN)_6K_3$; $Fe(CN)_6K_3$; $Fe(CN)_6K_4$. Auch hier war der Parallelismus zwischen den γ- u. α-Werten vollkommen. Die Annahme, daß die verschiedenen Anionen in äquimolarer Konz. gleich stark adsorbiert würden, erwies sich aber nur in ganz beschränktem Maße gültig. — Im Gegensatz zu früheren Messungen der Abhängigkeit des ζ-Potentiales von der Elektrolytkonz., zeigten die von Vff. mit oben erwähnten Salzen gefundenen ζ-c-Kurven keinen anfänglichen Anstieg des ζ-Potentiales. Vermutlich besitzt das reine As_2S_3- bezw. Fe_2O_3-Sol von vornherein einen hohen ζ-Wert. (Ztschr. f. physik. Ch. **114.** 65—88. 1924. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst.) Ulmann.

Claude Fromageot, *Adsorption und Kataphorese.* Die in der Arbeit von Fromageot u. Wurmser (S. 627) zur Adsorptionsmessung benutzte *Kohle* wurde nun nach Vermahlen in einem Mörser in W. aufgeschwemmt u. ihre kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit gemessen. Die Meßmethode war die ultra-mikroskop., der Beobachtungstrog war 0,5 mm tief. Die Suspension erwies sich als negativ; ihre Geschwindigkeit in reinem W. ($[H^\cdot] = 3{,}16\cdot 10^{-7}$) betrug $5{,}2\cdot 10^{-4}$ cm/sec bei 1 V/cm Spannung. Eine Ansäuerung erniedrigt die Geschwindigkeit in dem Maße, in dem sie die $[H^\cdot]$ erhöht; es konnte also — im Gegensatz zu Adsorptionsmessungen — kein individueller Unterschied zwischen HCl, Eg., Propion-, Ameisen-, Oxal-, Bernstein-, Brenztrauben- u. Citronensäure gemerkt werden. Ebensowenig verschieden ist der Einfluß der Na-Salze derselben Säuren, obwohl ihre Adsorbierbarkeit verschieden ist. — Eine Umladung bewirken weder Säuren — es sei denn bei $[H^\cdot] > 10^{-2}$ — noch ihre Na-Salze; sie wird dagegen leicht durch Krystallviolett (0,0001-molar) bewerkstelligt. Vfs. Erklärung: bei gleicher Anzahl der vom Teilchen adsorbierten Kationen wird von denselben eine größere Fläche in Anspruch genommen, wenn sie umfangreicher sind; infolgedessen bleibt für die negativen Ionen weniger Platz. (C. r. d. l'Acad. des sciences **179.** 1404—6. 1924.) Bikerman.

B. Anorganische Chemie.

Georg-Maria Schwab und **Siegmund Loeb**, *Über rein elektrische Stickoxydbildung.* Da bei der B. von *NO* im Gebiet des Lichtbogens, wo erhebliche Energien verfügbar sind, sich die Gesetze der Thermodynamik nicht anwenden lassen, stellen Vff. eine näher beschriebene Apparatur her, wo N_2 u. O_2 in einem „kalten" Gleich-

strombogen, mit Oxydkathode bei 6 mm Druck, zur Rk. gebracht werden, wobei die thermodynam. NO-Konz. u. die Zerfallsgeschwindigkeit elektr. gebildeten NO vernachlässigt werden kann. Die gebildete NO-Menge wird chem.-analyt. bestimmt. Tabellar. wiedergegebene Messungsresultate zeigen, daß die Bildungsgeschwindigkeit des NO zwischen 20 u. 80% N_2-Gehalte annähernd konstant ist, um außerhalb dieser Werte gegen 0 abzufallen. Die Zerfallsgeschwindigkeit des NO zeigt sich in unreproduzierbarer Weise von der Entladungsform abhängig. Für die Aktivierung einer Komponente gilt, unabhängig von der Energieverteilung im Bogen, näherungsweise das opt. Absorptionsgesetz; dieses führen Vff. in einen kinet. Ansatz ein, der die Messungen wiedergibt:

$$10^8 \frac{d\,NO}{dt} = (1 - e^{-(27[N_2] + 0{,}9[O_2])}) \cdot \frac{27[N_2]}{27[N_2] + 0{,}9[O_2]} \cdot \frac{[O_2]}{0{,}05[O_2] + 0{,}001}.$$

Aus den erhaltenen Werten schließen Vff., daß ein großer Teil der vom O_2 aufgenommenen Energie nachträglich noch durch Stoß von Sauerstoffionen auf Stickstoffmoleküle der Aktivierung des N_2 dient. Die vom N_2 absorbierbare Energie, für die das Absorptionsgesetz gilt, ist unter den Versuchsbedingungen nur ein geringer Teil der Stromenergie, während die Hauptmenge durch Aufprall auf die Elektroden verloren geht. (Ztschr. f. physik. Ch. **114**. 23—43. 1924. Berlin, Univ.) Ulmann.

E. H. Boomer, *Chemische Verbindung des Heliums.* Ähnlich der von Manley (S. 826) beschriebenen Methode versucht der Vf., durch Elektronenbombardement einer *He*-Atmosphäre in Gegenwart von *Hg*, *J*, *S* oder *P*-Dampf an einer mit fl. Luft gekühlten Oberfläche He-Verbb. niederzuschlagen. Das He verschwand vollständig aus der Entladungsröhre u. trat erst wieder nach Erwärmung der Apparatur auf. Waren keine gekühlten Flächen vorhanden, dann verschwand das He nur zu einem sehr geringen Anteil. Es konnte einwandfrei nachgewiesen werden, daß das Verschwinden des He nicht auf Adsorption oder mechan. Okklusion zurückzuführen ist. Bei —185° haben diese He-Verbb. einen Dampfdruck von 0,05 mm. Die Verbb. mit Hg u. J wurden bei —70° wieder zersetzt u. das He zum ursprünglichen Betrag zurückgebildet. Die S u. P-Verbb. wurden bei —125° zersetzt. Die Verbb. mit Hg u. J sehen den reinen Elementen nicht ähnlich. Erst nach der Zers. werden diese als gewöhnliche Ndd. gebildet. Die P-Verbb. zersetzen sich zu gelbem P, während sich, wenn keine Rk. stattfindet, roter P niederschlägt. (Nature **115**. 16. Cambridge.) Becker.

Livio Cambi, *Die Reaktion zwischen Arsentrioxyd und Chlor.* Vf. untersucht die Einw. von Cl_2 auf festes As_2O_3 u. auf Mischungen von As_2O_3 mit W. bei verschiedenen Konzz. In verd. Lsg. verläuft der Prozeß nach der Gleichung:

$$0{,}5\,As_2O_3 + Cl_2 + 2{,}5\,H_2O \longrightarrow H_3AsO_4 + 2\,HCl.$$

Die Einw. von Cl_2 auf festes As_2O_3 verläuft nach:

$$0{,}5\,As_2O_3 + 0{,}6\,Cl_2 \longrightarrow 0{,}3\,As_2O_5 + 0{,}4\,AsCl_3.$$

Vf. untersucht experimentell alle Möglichkeiten, besonders die Erlangung von hochkonz. Lsgg. von Arsensäure u. die gleichzeitige Produktion von $AsCl_3$. Ferner wird die Löslichkeit von $AsCl_3$ in konz. Lsgg. von Arsensäure u. die von HCl in Arsensäure bestimmt. Zum Schluß bringt Vf. techn. Einzelheiten über die Gewinnung von Ca-Arsenat u. über den Umsatz zwischen Tricalciumarsenat u. löslichen Pb-Salzen zur Gewinnung von techn. Pb-Arsenat. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **6**. 527—32. 1924. Pavia, Univ.) Gottfried.

Gustav F. Hüttig und **Achilles Krajewski**, *Studien zur Chemie des Lithiums. III. Über Lithiumhydrid.* (II. vgl. Hüttig u. Pohle, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **138**. 1; C. **1924**. II. 2455.) Die Darst. von *LiH* erfolgte in einer Versuchsanordnung, die im wesentlichen der Anordnung von Moers (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **113**. 179; C. **1921**. I. 557) mit dem horizontal liegenden Porzellanrohr

entspricht. Die Reinigung des H_2 wurde noch insofern verbessert, als er vor dem Eintritt in das horizontale Rohr durch 2 App. geleitet wurde, die im wesentlichen dem eigentlichen Darstellungsapp. mit vertikalem Rohr glichen; der erste war mit reinem metall. Na, der zweite mit reinem metall. Li beschickt. Bei diesem Reinigungsverf. wird der H_2 gewissermaßen umdest., bei etwa 300—400° wird er von Na aufgenommen, bei höheren Tempp. wieder abgegeben. Die Additionsrk. mit Li verläuft anfangs sehr schnell. Das erhaltene Präparat hat einen etwas geringeren Gehalt an H als der Formel LiH entspricht. Von Luft wird es bald angegriffen; es ließ sich auch nicht ohne Zers. sublimieren. Vff. messen die Wasserstoffdrucke des Lithiumhydrids. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengefaßt u. Zeitdruckkurven gezeichnet. Auch röntgenspektroskop. Aufnahmen von LiH sind gemacht. Eine Anordnung zum Einfüllen luft- oder feuchtigkeitsunbeständiger Präparate in das schmale dünnwandige Glasröhrchen, in dem die Substanz durchstrahlt wird, ist abgebildet. Aus den Experimenten ergab sich, daß LiH bereits bei Zimmertemp. (25°) einen meßbaren Druck von 0,023 mm zeigt, was durchaus im Widerspruch steht zu dem von Moers thermodynam. berechneten Wert $4{,}57 \cdot 10^{-22}$ mm bei 13°. Bei Wasserstoffdrucken zwischen 0,001 u. 1 mm sublimiert LiH bereits bei 220°, das bei der teilweisen Zers. entstehende metall. Li ist schwerer flüchtig als LiH. Entzieht man dem Lithiumhydrid etwas Wasserstoff, so bleibt eine einzige homogene Phase veränderlicher Zus. zurück. Das erklärt die Abweichungen der Werte von den auf thermochem. Grundlage unter der Voraussetzung der Existenz zweier Phasen konstanter Zus. berechneten Werten. Im Lithiumhydrid u. seinen teilweisen Abbauprodd. besitzt ein Teil der gesamten negativen H-Ionen freie Beweglichkeit innerhalb des übrigen Krystallgitters u. hat demnach das Bestreben, das ganze Gittergerüst gleichmäßig auszufüllen. Bei weiterem Entzug von H_2 findet eine Art Entmischung statt, wobei metall. Li u. ein zweiter Stoff, der weniger Wasserstoff enthält, als der Formel LiH entspricht, entstehen. In das Gitter des metall. Li kann der Wasserstoff nicht eindringen. Einfacher gestalten sich die Verhältnisse beim absol. Nullpunkt, wo die Beweglichkeit aufhört u. die vagabundierenden Gitterbestandteile feste Stellungen einnehmen müssen. Das Molekularvol. des LiH beim absol. Nullpunkt läßt sich aus der Unters. von Günther (Ann. der Physik [4] **63**. 746; C. **1921**. I. 647) über den Verlauf der spezif. Wärmen bei tiefen Tempp. u. den von Valentiner u. Wallot (Ann. der Physik [4] **46**. 837; C. **1915**. I. 1049) gegebenen Beziehungen über die Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten fester Körper von der Temp. als Funktion der Atomwärme angeben. Es wird eine Formel aufgestellt, in der die durch Temperatursteigerung bedingte Volumenzunahme proportional der 3. Potenz der dabei zugeführten Wärme ist. Der lineare Ausdehnungskoeffizient wird darin übereinstimmend mit dem Ausdehnungskoeffizienten von dem LiH ähnlich konstituierten Verbb. (KCl, NaCl) zu $4 \cdot 10^{-5}$ bei $T = 213$ angenommen, was einem Volumenunterschied von nicht ganz 1% beim absol. Nullpunkt u. Zimmertemp. bedingt. Das Molekularvol. beim absol. Nullpunkt ergibt sich somit zu 9,8 ccm, woraus die halbe Gitterkonstante, Abstand des Mittelpunktes eines Li^+-Ions von einem H'-Ion, zu $2{,}00 \cdot 10^{-8}$ cm berechnet wird. Diese Größe ist kleiner als die bei allen anderen Alkalihalogeniden vom Steinsalztypus. Die Energietönung bei der Vereinigung von metall. Li mit gasförmigem H_2 nach $2\,Li + H_2 \longrightarrow 2\,LiH$ ist nach Moers $U_0 = 40775$ cal. Demnach wird beim absol. Nullpunkt durch Entnahme von 2 Atomen Li aus einem Aggregat von metall. Li, Entnahme von 1 Mol. H_2 aus einem Aggregat von gasförmigem H_2 u. Vereinigung dieser zu 2 Molekülen LiH u. Einverleibung dieser in ein Aggregat von krystallisiertem LiH ein Energiegewinn von $6{,}717 \cdot 10^{-20}$ cal. erzeugt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **141**. 133—60. 1924. Jena, Univ.) Josephy.

Erich Müller, *Das System Bleihydroxyd, Bleioxyd, Plumbit und Natronlauge.* (Nach Verss. von **Erik Reißmann** und **Otto Ballin**.) (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **110**. 363; C. **1924**. II. 1322.) Wird eine Lsg. von Bleiacetat in NaOH-Lsg. langsam eingetragen, so resultiert ein Präparat, dessen Zus. zwischen $3PbO \cdot H_2O$ u. $2PbO \cdot H_2O$ liegt; dasselbe ist bis zu ca. 9-n. NaOH weiß, bei höher konz. Lsgg. verfärbt es sich nach oliv u. rot. Tabellar. wiedergegebene Löslichkeitsbestst. zeigen, daß die Löslichkeit des weißen Hydroxydes zu einem Maximum ansteigt um danach zu einem, über sehr lange Zeit nahezu konstanten Wert, abzusinken. In den Fällen aber, wo eine Verfärbung eintritt, sinkt die Löslichkeit von ihrem höchsten Anfangswert jäh zu niedrigen Werten ab, die konstant werden, wenn der Bodenkörper einheitlich oliv oder rot gefärbt ist. Mit der Verfärbung sinkt auch der Wassergehalt bis zu völligem Verlust. Durch Verss. zeigt Vff., daß die Verwandlung des weißen Hydrates in gefärbtes PbO nur ein Geschwindigkeitsphänomen darstellt, wobei anzunehmen ist, daß im Konzentrationsgebiet von 8,3—9-n. NaOH die Entwässerung eine sprunghafte Beschleunigung erfährt. Diese Grenze wird durch höhere Temp. verschoben, so daß die Umwandlung schon bei geringer Laugenkonzentration zu beobachten ist. — Je nach der Darst. der Oxyde sind die verschiedensten Färbungen zu beobachten, welche aber nicht einzelnen Modifikationen zuzuschreiben sind, sondern auf verschiedener Ausbildung der Krystalle beruhen. — Ein aus wss. Lsg. im Eisschrank erhaltenes *Natriumplumbit* hat die Zus. $NaHPbO_2$ oder Na_2PbO_2. — Die Resultate der Löslichkeitsbestst. mit dem Hydroxyd, den beiden Oxyden u. dem Plumbit führen Vf. zur Konstruktion eines Gleichgewichtsdiagrammes, welches aber die Stabilitäts- u. Umwandlungsbedingungen nur für konz. Laugen abzulesen gestattet, während es für verd. noch Zweifel läßt. — Eine Verb. $PbO \cdot H_2O$ wird vom Vf. in kleinen weißen Krystallen aus der gesätt. Lsg. des wasserwärmeren Hydrates $3PbO \cdot H_2O$ erhalten. Erklärt wird diese, zunächst befremdliche Erscheinung, durch Aufstellung einer Theorie, wonach die amorphen Hydroxyde als unterkühlte feste Fll. aufzufassen sind. Auch aus dem Natriumplumbit u. dem oliven Oxyd ist letztes Hydroxyd darstellbar. (Ztschr. f. physik. Ch. **114**. 129—56. 1924. Dresden.) Ulmann.

P. Saldau, *Gleichgewicht im System Gold-Zink. Auf Grund der Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen.* Mit Hilfe der Methode der elektr. Leitfähigkeit bei hohen Tempp. wird es möglich gemacht, Gleichgewichtszustände von Legierungen in Gebieten kennen zu lernen, die bisher nicht zugängig waren. Die durch Leitfähigkeitsisothermen dargestellten Resultate geben ein Bild von der Natur der Phasen veränderlicher Zus. u. die Temp.-Grenzen bezw. Umwandlungspunkte dieser Phasen lassen sich aus den Knicken auf den Widerstandskurven der einzelnen Proben bestimmen. — Man kann beobachten, daß drei Fälle existieren, wobei 1. auf den Isothermen ein Maximum der elektr. Leitfähigkeit nicht vorhanden ist, 2. das Maximum bei Veränderungen der Gleichgewichtsfaktoren des Systems unbeweglich ist u. auf der gleichen Ordinate bleibt, entsprechend dem rationellen Verhältnis der Komponenten. Fehlt das Maximum, so haben wir es mit Phasen zu tun, die nur von den Komponenten des gegebenen Systems gebildet werden; andererseits deutet ein unbewegliches Maximum auf Phasen, die gebildet sind aus den Komponenten und dem nichtdissoziierten chem. Individuum. Die Leitfähigkeitsisothermen dienen somit zur sicheren Erkennung, ob die betreffende Phase veränderlicher Zus. ein chem. Individuum enthält. Als 3. Fall kann das Maximum beweglich sein u. strebt bei Erniedrigung der Temp. zur Ordinate, die einer rationalen Zus. des die betreffende Phase bildenden chem. Individuums entspricht. Diese Phasen haben sich aus dem bis zu einem gewissen Grade dissoziierten chem. Individuum u. den Komponenten gebildet. Die Natur der festen Lsgg. kann also auf Grund der elektr. Leitfähigkeit bei hohen Tempp. erkannt

werden; es ist möglich, die Zus. des chem. Individuums sowohl im undissoziierten, wie auch im dissoziierten Zustand zu ermitteln.

Die Leitfähigkeitsisothermen der untersuchten Proben weisen drei Maxima auf entsprechend den Atomverhältnissen Au : Zn = 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3. Am schärfsten ausgeprägt ist das Maximum mit dem Atomverhältnis 1 : 1. Es behält die Konstanz auf der betreffenden Ordinate bei allen Tempp. bis zum F. bei, woraus auf ein undissoziiertes chem. Individuum, das Monoaurid des Zn (*AuZn*) geschlossen werden kann. Die beiden anderen Maxima, untereinander verschieden, haben die gemeinsame Eigenschaft, oberhalb einer bestimmten Temp. gänzlich zu verschwinden. Die beiden Maxima sind umkehrbar. In den Gebieten, die dem Verschwinden u. Erscheinen der Maxima entsprechen, entstehen demnach neue Phasen im festen Zustand. — Das dem Atomverhältnis Au : Zn = 1 : 3 entsprechende Maximum behält seine Lage bis 600°, verschwindet dann u. die Isothermen haben dann die Form gleichmäßiger Kurven. Bei 37 Atom-% Zn u. etwas unterhalb 600° (γ-Phase) scheidet sich demnach ein bestimmtes chem. Individuum $AuZn_3$ in festem Zustand aus, welches bei weiterer Erniedrigung der Temp. eine neue Phase γ_1 veränderlicher Zus. bildet, die bei etwa 250° eine zweite Modifikation γ_2 ausscheidet, welche bei Tempp. unter 250° stabil ist. — Komplizierter ist das Maximum, welches dem Atomverhältnis Au : Zn = 3 : 1 (25 Atom-% Zn) entspricht. Im Gebiet der festen Phase α bei einer Temp. von etwa 420° scheidet sich beim Abkühlen eine bestimmte chem. Verb. Au_3Zn aus, die bei weiterer Erniedrigung der Temp. eine neue Phase α_1 bildet u. weiterhin bei 270° eine erneute Umwandlung in eine Modifikation α_2 erleidet. AuZn existiert wahrscheinlich auch in fl. Zustand u. scheidet sich aus der fl. Phase unmittelbar aus. Au_3Zn u. $AuZn_3$ sind nur in festem Zustand stabil u. scheiden sich aus der festen Pase veränderlicher Zus. bei niedrigen Tempp. aus. — Um die Grenzen der verschiedenen Zustände genauer zu bestimmen, war es notwendig, die Umwandlungspunkte der Schmelzproben zu bestimmen, die dann auf das Schmelzdiagramm aufgetragen werden. Doch sind Diskontinuitätsgrenzen zum Beispiel bei dem System mit 32% Zn durch Stufen auf den Isothermen erkennbar. Auf die weniger erkennbaren Beziehungen zwischen Eutektica, Härte u. Leitfähigkeit wird hingewiesen. Auch aus dem Diagramm der Temp.-Koeffizienten des elektr. Widerstands sind sehr deutlich die drei Maxima u. somit die Existenz von Au_3Zn, AuZn u. $AuZn_3$ im System Au-Zn zu erkennen.

Die im Widerspruch zu den obigen Ergebnissen stehenden Befunde von R. VOGEL (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **48**. 319; C. **1906**. I. 1148) auf therm. Wege werden vom Vf. auf Grund einer eingehenden thermoanalyt. Nachprüfung diskutiert. Die von VOGEL angegebene Verb. Au_3Zn_5 existiert bestimmt nicht, wie auch durch Mikrostruktur bestätigt wurde. Auch die Abkühlungskurven zeigen, daß in den festen Phasen Umwandlungen komplizierter Art vor sich gehen. Eine Bestätigung für die Umwandlung bei 400° im Gebiet der α-Phase u. bei 500° im Gebiet der γ-Phase wird dadurch ermöglicht, jedoch nicht für die aus den Leitfähigkeitsisothermen hergeleitete Umwandlung bei 250°. Die Umwandlungsprozesse u. die Stabilitätsverhältnisse im Gebiet der α-, γ- u. ε-Phase sind in Kurvenbildern veranschaulicht. Durch Mikroanalyse (Photogramme der Schliffe im Original beigegeben) konnten die Ergebnisse der Leitfähigkeitsunters., wie auch der therm. Unters. bestätigt werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **141**. 325—62. St. Petersburg, Berginst.) HORST.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

R. Brauns, *Alfred Bergeat* †. Nachruf für den am 30. Juli 1924 in Kiel verstorbenen Petrographen u. Vulkanologen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1924**. 705—11. Bonn.) ENSZLIN.

P. Groth, *Zur Geschichte der Krystallkunde.* Kurzer Abriß der Geschichte der physikal. Krystallographie insbesondere der Entdeckung des Gesetzes der Rationalität der Krystallindices. (Naturwissenschaften **13.** 61—66. München.) Behrl.

Alfred Schoep, *Dumontit, ein neues radioaktives Mineral.* (Bull. Soc. Chim. Belgique **33.** 525—26. 1924. — C. **1925.** I. 354.) Behrle.

Georg Kalb, *Erzmikroskopische Untersuchung von Magnetit und Eisenglanz.* Magnetit ist im Anschliff braun u. weicher als Eisenglanz. Er läßt sich mit konz. HCl sehr schön ätzen. Eisenglanz ist im Anschliff weiß, stark doppelbrechend. Die Ätzung geschieht entweder mit verd. HCl in der Hitze oder konz. HCl in der Kälte. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1924.** 712—16. Köln, Univ.) Enszlin.

Waldemar T. Schaller, *Das Vorkommen und die Eigenschaften des Sincosits, eines neuen vanadiumhaltigen Minerals von Sincos, Peru.* Sincosit, ein grünliches Mineral, daß in amorpher u. krystallisierter Form vorkommt, hat die Zus. $V_2O_4 \cdot CaO \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$ · D. 2,84. Die Krystalle sind tetragonal, optisch ein- u. zweiachsig negativ u. zeigen starken Pleochroismus von farblos über hellgelb nach graugrün. Für die einachsigen ist α 1,655; β 1,680 u. γ 1,685. Für die zweiachsigen α 1,675; β — 1,690 u. γ 1,693. Beim Erhitzen wird das Mineral dunkelbraun u. schwarz u. sintert. Dabei tritt ein Sublimat von Se auf. Ll. in verd. Säuren mit blauer Farbe. (Amer. Journ. Science, Silliman [5.] **8.** 462—80. 1924. Washington.) Ensz.

Henry S. Washington, *Die Radial-Verteilung gewisser Elemente in der Erde.* Vf. errechnet Zahlen für den prozentualen Gehalt der einzelnen Erdschalen an SiO_2, Si u. O_2. Der Ni-Fe-Kern enthält weder Si noch O_2, dagegen sollen Karbide, Phospide u. Sulfide vorhanden sein (Silicide? Anm. des Ref.). Im übrigen nimmt der Gehalt an Si u. O_2 nach der Oberfläche hin zu. (Journ. Washington Acad of Sciences **14.** 435—42. 1924.) Enszlin.

K. H. Scheumann, *Prävariskische Glieder der sächsisch-fichtelgebirgischen krystallinen Schiefer. I. Die magmatisch orogenetische Stellung der Frankenberger Gneisgesteine.* (Abhdlgg. d. Sächs. Akad. d. Wissenschaften Mathemat.-physisch. Kl. **39.** 1—61. 1924. Leipzig. Sep.) Enszlin.

W. Petrascheck, *Studien zur Geochemie des Inkohlungsprozesses.* Es wurde der Einfluß untersucht, den die Mächtigkeit des Deckgebirges auf die Kohlenqualität hat. Der Einfluß der Teufe wirkt sich vor allem in der Abnahme des Sauerstoffgehaltes aus. Die Gültigkeit der Hiltschen Regel konnte in keinem Revier mit mesozoischen u. tertiären Steinkohlen nachgewiesen werden. Alter u. Vegetation sind nicht von ausschlaggebendem Einfluß auf die Kohlenqualität, was die Kohle von Tula in Rußland am deutlichsten zeigt. Somit ist der Gebirgsdruck der wesentlichste Regulator für den Inkohlungsprozeß. (Montan. Kdsch. **17.** 17. Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. Abt. B. **76.** 200—14. Leoben.) Wilke.

L. Vegard, *Das Nordlichtspektrum und die höheren Atmosphärenschichten.* (Physikal. Ztschr. **25.** 685—89. 1924. — C. **1924.** II. 169. 1907. 2450.) Becker.

J. C. Mc Lennan, *Über die Luminescenz von festem Stickstoff und Argon.* Vf. wendet sich gegen Vegards (S. 355) Deutung des Nordlichtspektrums u. führt aus seiner früheren Arbeit (Mc Lennan u. Shrum, Proc. Royal Soc. London, Serie A **106.** 138; C. **1924.** II. 1565) Zahlen an, welche kleinere Unstimmigkeiten mit den Beobachtungen Vegards ergeben. Vf. zieht den Schluß, daß die grüne Nordlichtlinie nicht von festem N_2 herrühren könne, u. daß die experimentellen Bedingungen, unter welchen sie entsteht, noch nicht erzielt sind. (Nature **115.** 46—47. Toronto, Univ.) Becker.

D. Organische Chemie.

Howard J. Lucas und **Archibald Y. Jameson**, *Elektronenverschiebung in Kohlenstoffverbindungen. I. Elektronenverschiebung gegen abwechselnde Polarität in*

aliphatischen Verbindungen. Die von Cuy (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **42.** 503; C. **1920.** III. 79) angeführten Argumente zugunsten der abwechselnden Polarität sind nicht überzeugend. Auf einige der in Frage kommenden Phänomene läßt sich mit demselben Erfolge die Verschiebungstheorie anwenden. Die Schmelzpunktkurven sind keine Funktionen der mol. Strukturen (Polarität innerhalb des Mol.), sondern Funktionen der Krystallgitter, da sich bei den Kpp. ähnliche Gesetzmäßigkeiten, außer in der Fettsäurereihe, nicht zeigen. Die Addition von Halogenwasserstoff an *Äthylenhomologe* (2-Penten —> 2-Brom- u. 2-Jodpentan, 2-Hexen —> 2-Chlorhexan) führt nicht ausschließlich zu den angegebenenen Reaktionsprodd., sondern zu Gemischen von isomeren Haloiden. Ähnlich liegt der Fall bei den *Diolefinen*; durch Addition von HBr an α,α-Diäthylallen entsteht nicht das zu erwartende γ-Äthyl-β-dibrompentan, sondern γ-Äthyl-α,γ-dibrompentan. Den von Cuy angegebenen, in der Hitze verlaufenden Umlagerungen (1-Brompropan —> 2-Brompropan, 2-Methyl-1-brompropan —> 2-Methyl-2-brompropan) ist die von Vff. untersuchte Umlagerung von *1-Brombutan* (I) hinzuzufügen, die bei 248° quantitativ unter B. von *2-Brombutan* (II) verläuft. Dagegen ist die Überführung von II in I in der Hitze nicht beobachtet worden. — Wegen der Widersprüche gegen die Theorie der abwechselnd polarisierten C-Atome ist die Annahme der Elektronenverschiebung vorzuziehen. Die Addition von Halogenwasserstoff an Diäthylallen u. die Umlagerung von I in II lassen sich besser auf Grund dieser Theorie erklären, während bei der Addition von Halogenwasserstoff an Propylen, Acrylsäure u. Dimethylallen mit beiden Theorien gleichzufriedenstellende Resultate erhalten werden. Die Rk. zwischen Propylen u. HJ verläuft demnach nach folgender Gleichung:

$$H_3C^{+-}CH^{+-}_{+-}CH_2 + H^{+-}J \longrightarrow H_3C^{+-}\underset{\substack{+\\-\\J}}{CH}^{-+}CH_3$$

Das positive H-Atom geht also an das stärker negative C-Atom, das negative J-Atom an das stärker positive C-Atom. Die Gleichung für die Addition von HBr an die Allenhomologen lautet:

$$\begin{matrix}R^{+}\\R^{+}\end{matrix}{}^{-}_{-}C^{+-}_{+-}C^{-+}_{-+}CH_2 + 2H^{+}Br^{-} \longrightarrow \begin{matrix}R^{+}\\R^{+}\end{matrix}{}^{-}_{-}\underset{\substack{+\\-\\Br}}{C}^{-+}\overset{\substack{H\\-}}{\underset{\substack{-\\H}}{C}}{}^{+-}\underset{\substack{+\\-\\Br}}{CH_2}$$

Die Umwandlung der Alkylbromide in der Hitze verläuft in zwei Stufen; zunächst dissoziiert das Bromid in HBr u. Alkylen, u. dann verbinden sich beide zu den isomeren β-substituierten Bromiden (vgl. Elektronenformel des Propylens).

Versuche. *1-Brombutan* (I), aus 1-Butanol u. KBr u. H_2SO_4, Kp. 99,0°; *2-Brombutan* (II), Kp. 90—91°. — Die Analyse der Gemische der beiden Bromide wurde auf Grund ihres Verh. gegenüber 0,2-n. $AgNO_3$-Lsg. ausgeführt, nachdem durch Vorverss. festgestellt war, daß hierbei innerhalb von drei Stdn. bei 22° 82% II u. nur 3,8% I reagierten. — Die Umlagerung von I in II ist eine monomol. Rk. Nach 3 Stdn. waren bei 248° 23%, nach 10 Stdn. 50% u. nach 50 Stdn. 96,5% II gebildet. Die Rk. verläuft allem Anschein nach irreversibel. — Eine Umwandlung von II in I fand bei 248° nicht statt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **46.** 2475—82. 1924.) Zander.

K. Rothstein. *Zur Kenntnis der Trimethylen-bis-thioglykolsäure. Trimethylenbisthioglykolsäure,* $C_7H_{12}O_4S_2$, aus Trimethylenbromid mit der alkal. Lsg. von Thioglykolsäure. Blättchen, aus W., F. 71,6° (korr.); D.^{19} 1,492; Löslichkeit bei 10° 55 g pro l; Doppelbrechung NaD 0,023. Leitfähigkeit der Säure in wss. Lsg. bei 25°

vgl. Original. — *Methylester*, $C_9H_{16}O_4S_2$, Kp.$_{15}$ 207—208°, D.$^{16}_4$ 1,210. — *Äthylester*, $C_{11}H_{20}O_4S_2$, Kp.$_{23}$ 224—225°, D.$^{16}_4$ 1,143. — *Amid*, $C_7H_{14}O_2N_2S_2$, unl. in k. W., wird von h. W. zum NH_4-Salz hydrolysiert; F. 127°. — $C_7H_{10}O_4S_2Na_2 + H_2O$; Blätter, Doppelbrechung NaD 0,028. $C_7H_{11}O_4S_2Na$, deutliche Doppelbrechung; D.$^{20}_4$ 1,568. — $C_7H_{10}O_4S_2K_2 + H_2O$: Doppelbrechung NaD 0,035; D.$^{20}_4$ 1,700. — Übersaures K-Salz $C_7H_{10}O_4S_2K_2$, $2\,C_7H_{12}O_4S_2$: F. 147—149°. — $C_7H_{10}O_4S_2Rb_2$, $2\,C_7H_{12}O_4S_2$: F. >160° (unscharf). — $2\,C_7H_{10}O_4S_2Cs_2$, $5\,C_7H_{12}O_4S_2$: F. ca. 130°. — $C_7H_{10}O_4S_2Ba + {}^1/_2\,H_2O$. — $C_7H_{10}S_2O_4Mg + 4\,H_2O$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 53—56.) BUSCH.

Frederick George Mann und **William Jackson Pope**, *1,2,3-Triaminopropan und seine komplexen Metallverbindungen.* Im Sinne der Koordinationstheorie von WERNER dürften von den dem Hexammiukobaltichlorid $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ entsprechenden Co-Verbb. des 1,2,3-Triaminopropans, den *Bistriaminopropankobaltichloriden*, $[Co(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot (NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2)_2] \cdot Cl_3$, isomere Verbb. existieren, die zum Teil in opt.-akt. Formen spaltbar sein müssen. Um *1,2,3-Triaminopropan* in größeren Mengen zu erhalten, wird von den Vff. ein Verf. mitgeteilt, das in seinen einzelnen Phasen zwar bekannt ist, aber von den untersuchten Methoden als beste erkannt wurde. *Citronensäure* wird in *Acetondicarbonsäure* übergeführt, letztere in *Di-i-nitrosoaceton*, welches mit $SnCl_2$ zu *Diaminoacetondihydrochlorid* reduziert wird. Über die Diacetylverb. wird das entsprechende Oxim erhalten u. mit Al-Amalgam zum *Trihydrochlorid*, $C_3H_{16}ON_3Cl_3$, des 1,2,3-Diaminopropans reduziert. — *Trihydrobromid*, $C_3H_{14}N_3Br_3$, weiße Nadeln vom F. 307—310° (Zers.) — Die freie Base zeigt den Kp.$_{15}$ 105—110°. — *Triaminopropanrhodiochlorid*, $C_3H_{18}O_2N_3Cl_6Rh$, aus Triaminopropantrihydrochlorid u. Rhodiumchlorid rote Krystalle bis 310° beständig. — *Triacetyltriaminopropan*, $C_9H_{17}N_3O_3$, aus A., F. 200—202°. — *Tribenzoyltriaminopropan*, $C_{24}H_{23}O_3N_3$, F. 217 bis 218°. — *Diaminoacetoximdihydrochlorid*, $C_3H_{11}ON_3Cl_2$, aus Diaminoacetonhydrochlorid u. Hydroxylamin in alkal. Lsg., lange, farblose Nadeln vom F. 207° (Zers.). — *Diacetyldiaminoacetonphenylhydrazon*, $C_{13}H_{18}O_2N_2$, farblose Krystalle vom F. 115 bis 118° aus Essigester. — *Acetylaminomethylglyoxalosazon*, $C_{17}H_{19}ON_5$, gelbe Nadeln vom F. 186°.

Mit 3-wertigen Metallen der achten Gruppe des period. Systems werden komplexe Salze gebildet. Untersucht wurden solche des Co u. des Rh. In nachfolgenden Formeln soll „ptn" ein Mol. Triaminopropan bedeuten. — *Bispropantriaminkobaltichlorid*, $[Co\,ptn_2]Cl_3$, orangefarbene Krystalle aus h. W., F. 312—314° (Zers.). — *Bispropantriaminkobaltitrijodid*, $[Co\,ptn_2]J_3$, orangebraune Nadeln bis 320° beständig, unl. in A., l. in h. W. — *Bispropantriaminkobaltiplatinichlorid*, $[Co\,ptn_2]_2$, $3\,PtCl_6$, $6\,H_2O$, orangebraune Nadeln, 130° wasserfrei, F. 270° (Zers.). — *Bispropantriaminrhodiumtrijodid*, $[Rh\,ptn_2]J_3$, cremefarbene Krystalle bis 300° beständig. — *Bispropantriaminrhodiumplatinichlorid*, $[Rh\,ptn_2]_2$, $3\,PtCl_6$, $4\,H_2O$, orangefarbene Krystalle, wl. in W., schm. wasserfrei bei 328° (Zers.). — *Bispropantriaminrhodiumrhodiochlorid*, $[Rh\,ptn_2]$, $RhCl_6$, $4\,H_2O$, grau amorphes Pulver, wl. in W., bis 310° beständig. (Proc. Royal Soc. London Serie A **107**. 80—92.) HORST.

L. Reiner, *Über den Verlauf der Acetaldehydoxydation.* II. *Mitteilung über Oxydationsmechanismus.* (I. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **127**. 187; C. **1923**. III. 735.) In einer Mischung von *Acetaldehyd* u. *H_2O_2* erfolgt eine beträchtliche Abnahme der Molekülzahl, ohne daß sich die Eigenschaften der Komponenten ändern. Diese Abnahme war stark abhängig von dem Verhältnis Aldehyd/H_2O_2 u. war am größten bei deren Verhältnis 2 : 1 in Molen. Die beiden Komponenten bilden demnach ein Additionsprod. der Zus. $(Aldehyd)_2 \cdot (H_2O_2)_1$, dessen Menge sich bei 0° nach 2 Stdn. langem Stehen nicht mehr ändert u. 80% der Theorie beträgt. Auch in Ggw. von Essigsäure ist die Abnahme der Molekülzahl dieselbe; diese nimmt also nicht teil an der B. des Additionsprod. WIELAND (vgl. LIEBIGS Ann. **431**. 301; C. **1923**. III. 826) schreibt dem *Diacetalhydroperoxyd*, das mit dem vorliegenden

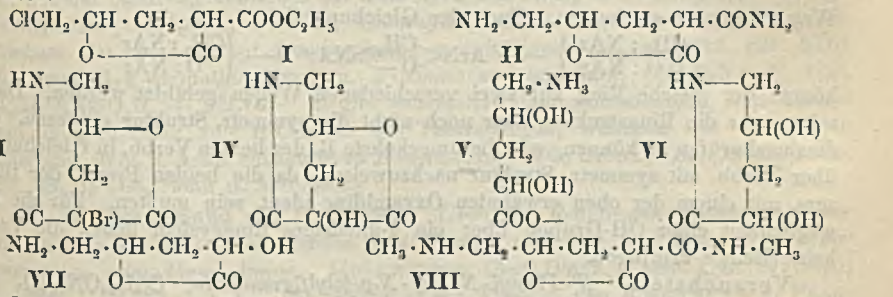
Additionsprod. ident. ist, eine große Bedeutung zu bei der Weiteroxydation des Aldehyds zu Essigsäure. Ausgehend von letzterer Verb. wird nach den Feststellungen des Vfs. mehr Essigsäure gebildet als H_2O_2 verbraucht war. Die Geschwindigkeit der Aldehydoxydation ist bedeutend größer als die etwaiger Nebenrkk. u. auch abhängig von der Konz. des Additionsprod. Die B. der „überschüssigen Essigsäure" geht durch das Zwischenprod. Auf Grund der experimentellen Befunde muß die B. eines zweiten Additionsprod. angenommen werden. Die Rk. von Diacetalhydroperoxyd —> *Essigsäure* ist keine einfache von bestimmter Ordnung wie etwa: Diacetalhydroperoxyd + Aldehyd —> Essigsäure = 2 Aldehyd. Vielmehr muß das Additionsprod. mit dem Aldehyd reagieren, entsprechend dem Reaktionsschema: $(CH_3COH)_2 \cdot H_2O_2 + CH_3 \cdot COH \rightleftharpoons (CH_3COH)_3 \cdot H_2O_2$ (Additionsprod. II) u. weiterhin durch O_2 zu 3 Moll. Essigsäure gemäß: $(CH_3COH)_3 \cdot H_2O_2 + O_2 \longrightarrow 3\,CH_3COOH$.

Ein Teil des H_2O_2 wird demnach als solches verbraucht, der Rest zerfällt in H_2O u. O_2, welch letzterer vom Additionsprod. II absorbiert wird. Aus diesen Gleichungen wird auch erklärlich, warum viel H_2O_2 die Reaktionsgeschwindigkeit in geringem Maße hemmt, da H_2O_2 die Konz. des $(CH_3 \cdot COH)_2 \cdot H_2O_2$ vermehrt u. die akt. Menge des Aldehyds verringert. Es konnte auch bewiesen werden, daß tatsächlich molekularer O_2 in der Rk. teilnimmt, indem dieser nach Möglichkeit entfernt wurde, wodurch bei einzelnen Verss. die Menge der überschüssigen Essigsäure um mehr als 50% abnahm. Entgegen den früheren Auffassungen nimmt also die Essigsäure in der Rk. nicht teil. Die Oxydation des Aldehyds mit H_2O_2 ist eine *Autoxydation*. Vf. konnte keinen prinzipiellen Unterschied zwischen nasser u. trockener Autoxydation feststellen, die hier als eine intramolekulare Umlagerung erfolgt. Die Konst. des Additionsprod. II ist noch unaufgeklärt. — Sicher erwiesen scheint zu sein, daß die Oxydation durch O_2 erfolgt, selbst in Ggw. von H_2O_2 u. in wss. Lsgg. Der Mechanismus der Rk. entspricht einer mehrstufigen Folgereaktion. Die Einw. von O_2 erfolgt erst nach der B. des Additionsprod. II aus Aldehyd u. Diacetalhydroperoxyd. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **141**. 363—74. Pécs [Ungarn], Univ.) HORST.

Karl Pankoke, *Über β,β'-Dioxyadipinsäure.* Verss. zur Darst. des Esters aus *Glyoxal* durch Zn u. *Bromessigester* scheiterten an der vor Eintritt der Rk. erfolgenden Polymerisierung des Glyoxals, das dann nicht reagierte, Verss., analog der Red. von Glyoxylsäure zu Traubensäure (vgl. GENVRESSE, C. r. d. l'Acad. des sciences **114**. 555 [1892]) *Na-Formylessigester* zum gewünschten Ester zu reduzieren an der bisher unbekannten Spaltung jenes Esters in der stark alkal. Lsg. zu Ameisen- u. Essigsäure. *Oxalyldimalonsäureester*, $C_{16}H_{22}O_{10}$, wurde aus Oxalylchlorid u. Na-Malonester nach CONRADS Verf. (LIEBIGS Ann. **204**. 129 [1880]) nur in sehr geringer Ausbeute gewonnen, mit besserer (bis ca. 22%) aus der Lsg. von Na in absol. äth. Lsg. des Malonesters gewonnen. Dunkelbraunes, grünlich fluorescierendes Öl, durch $FeCl_3$ blutrot, durch Alkali unter B. von CO_2 völlig zers. Dieser Ester ließ sich mit amalgamiertem Al in feuchtem Ä. leicht zu *Dioxyadipinsäureester* reduzieren, hellgelbem, nicht krystallisierbarem, im Vakuum nicht destillierbarem Öl. Die zugrunde liegende *Dioxyadipinsäure* lieferte ein *Ba-Salz* $C_6H_8O_6Ba \cdot 2H_2O$, amorph u. nicht zerfließlich, das sein H_2O bei längerem Stehen an Luft langsam, schließlich im Vakuum über H_2SO_4 vollständig abgab, scheint danach mit der Säure von PRZYBYTEK (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **18**. 429 [1886]), nicht aber mit der von LIMPRICHT (LIEBIGS Ann. **165**. 267 [1873]) ident. zu sein. Die freie Säure wurde durch Eindampfen der Lsg. bei 40° als gelblicher, auch in A. ll. Sirup erhalten, der bei längerem Stehen im Vakuumexsiccator geringe Mengen winziger Kryställchen abschied. Der Ester ließ sich in Chlf. durch PBr_5 in *β,β'-Dibromadipinsäureester* überführen, der bei Erhitzen mit alkoh. KOH *Muconsäure* in

81,7% der berechneten Ausbeute lieferte. (Bzgl. Einzelheiten vgl. Dissertation, Hannover 1923.) (Liebigs Ann. **441**. 188—91. Hannover, Techn. Hochsch.) Sp.

Wilhelm Traube und **Walter Fischer**, *Über die δ-Amino-α,γ-dioxyvaleriansäure.* Aus dem *Chlorvalerolactonsäureester* (I) wurde nach Traube, Johow u. Tepohl (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 1861; C. **1923**. III. 1223) mit wss. NH_3 das *δ-Amino-γ-valerolacton-α-carbonsäureamid* (II) erhalten, das mit Br das *β'-Oxy-β-brom-α-piperidon-β-carbonsäurelacton* (III) liefert. Weiterer Austausch des Br gegen OH führt zum *β,β'Dioxy-α-piperidon-β-carbonsäurelacton* (IV), das mit verd. H_2SO_4 auf 120° erhitzt CO_2 abspaltet u. in *δ-Amino-α,γ-dioxyvaleriansäure* (V) übergeht. Die krystallisierte Säure enthält ½ Mol. W. Die Entwässerung führte gleich weiter bis zum Lactam, dem *β,β'-Dioxy-α-piperidon* (VI). Die Tatsache, daß die Säure V ein charakterist. tiefblaues Cu-Salz liefert, scheint ein Beweis zu sein für die Fähigkeit von Aminosäuren mit der NH_2-Gruppe, auch in γ-, δ- oder ε-Stellung solche Salze zu bilden, wenn mehrere OH-Gruppen im Mol. vorhanden sind. Bei der Salzbildung mit Pikrinsäure u. Phosphorwolframsäure tritt Anhydrisierung der Aminosäure ein, aber nicht zu VI, wohl aber in Richtung einer Lactonbildung. Die Aminosäure V reagiert als inneres Salz vollständig neutral. Durch starke Säuren geht V in die bas., um 1 Mol. H_2O ärmere Form VII über, die unbeständig in die Salzform zurückgeht. Durch kurzes Erhitzen von V auf 180—190° wurde das Lactam VI erhalten u. reagiert vollständig neutral. Mit wss. Mineralsäuren wird es beim Erhitzen in die Aminodioxysäure zurückverwandelt. Durch Einw. von wss. Methylamin auf I wurde das *δ-Methylamino-γ-valerolacton-α-carbonsäuremethylamid* (VIII) dargestellt u. hieraus die *δ-Methylamino-α,γ-dioxyvaleriansäure* erhalten.



Versuchsteil *β,β'-Dioxy-α-piperidon-β-carbonsäurelacton*, $C_6H_7NO_4$, Darst. aus III durch Erwärmen mit einer wss. Lsg. von $KHCO_3$, bis zum Aufhören der CO_2-Entw.; dann Eindampfen bis Sirupkonsistenz; Rückstand mit *Perchlorsäure* mischen (20%ig. Lsg.). Tafeln oder Prismen, F. 222—223° (Zers.) aus h. W., wl. in A. u. Ä. — *δ-Amino-α,γ-dioxyvaleriansäure*, $C_5H_{11}NO_4$ (V) aus IV durch Erhitzen mit 10% H_2SO_4 im geschlossenen Rohr bei 120° (4 Stdn.), ll. in W., Abscheidung durch Zusatz von A., Sternchen vom F. 183—186°. — *Pikrat*, $C_5H_9NO_3 \cdot C_6H_2 \cdot (NO_2)_3 \cdot OH$, F. 181°. — *Cu-Salz*, $C_{10}H_{16}N_2O_8Cu_3 + 8H_2O$. — *Tribenzoylverb.* $C_{26}H_{23}NO_7$, Nadeln aus A. u. Lg., F. 150°. — *β,β'-Dioxy-α-piperidon*, $C_5H_9NO_3$ (VI), aus V durch trockenes Erhitzen (20 Min., 185°); aus A. u. Essigester Prismen, F. 118 bis 119°; mit 15%ig. H_2HO_4 3 Stdn. auf 140° erhitzt: Übergang in V. — *δ-Methylamino-γ-valerolacton-α-carbonsäuremethylamid*, $C_8H_{14}N_2O_3$ (VIII). Blättchen aus A. vom F. 155°, unl. in Ä. u. Aceton. — *N-Methyl-β-brom-β'-oxy-α-piperidon-β-carbonsäurelacton*, $C_7H_8BrNO_3$, aus A. Nadeln vom F. 193°. Nebenher entsteht das Bromhydrat des bromierten VIII, $C_8H_{13}BrN_2O_3 \cdot HBr$, aus verd. A. Nadeln vom F. 171°. — *N-Methyl-β,β'-dioxy-α-piperidon-β-carbonsäurelacton*, $C_7H_9NO_4$, aus voriger Verb. durch Kochen mit verd. wss. Lsg. von $KHCO_3$ u. dann Zusatz von Perchlorat; aus

A. Prismen vom F. 155°. — *δ-Methylamino-α,γ-dioxyvaleriansäure*, $C_6H_{13}NO_4$, F. 190—193°; bildet auch ein blaues Cu-Salz. (LIEBIGS Ann. **440.** 167—76. 1924. Berlin, Univ.) HORST.

Maurice Duncan Farrow und **Christopher Kelk Ingold**, *Von der Beweglichkeit einer Hydroxylgruppe abhängige Tautomerie.* I. *Triadensysteme mit offenen Ketten.* Vff. untersuchen, ob eine OH-Gruppe beweglich u. dadurch zu einem akt. Tautomeriesystem (A) [OH]X·Y : Z ⇌ X : Y·Z·[OH] Veranlassung geben kann. Wie aus dem Beispiel des Übergangs von 1-Oxyindol-2-carbonsäure in Indoxylsäure abgeleitet werden kann, ist weiterhin die Möglichkeit, das Tautomeriesystem von einem beweglichen H-Atom (anstatt OH) abhängig zu machen, einer Prüfung zu unterziehen. Es kann daher ebensogut ein System (B) mit Ringkettentautomerie möglich sein: [H]O·X·Y : Z ⇌ X $<^{Y[H]}_{O}>$ Z ⇌ X : Y·O[H]. Deshalb untersuchten Vff. das System der N-Oxyamidine, deren hypothet. Ringzwischenglieder bereits durch INGOLD (vgl. Journ. Chem. Soc. London **125.** 87; C. **1924.** I. 1187) untersucht waren. (Dort auch Nomenklatur.) Die Amidine selbst sind als tautomere Verbb. bekannt. In dem Methoxymethylenverbb. vom Typus Ar·N:CH·OCH_3 mit Hydroxylamin kondensiert wurden, nach der Gleichung:

$$Ar{\cdot}N : CH{\cdot}OCH_3 + NH_2{\cdot}OH = Ar{\cdot}N : CH{\cdot}NH{\cdot}OH + CH_3OH$$

gelangten Vff. zu den für die Unters. geeignet scheinenden isomeren Verbb. mit bekannter Lage der Doppelbindung: Ar·N(OH)·CH : N·Ar′ u. Ar·N : CH·N(OH)·Ar′. Doch ergaben die Spaltungsverss. keinen Anhalt für einen gegenseitigen Übergang. Jedes Isomere gab eigene Spaltprodd. — Die nicht umkehrbare Zers. eines Ringgebildes in ein oder das andere der nach System B angedeuteten Prodd. ließ den Weg gangbarer erscheinen. Nach der Gleichung C:

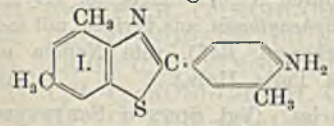
$$\left.\begin{matrix} CH_2 : NAr \\ O : NAr' \end{matrix}\right\} \longrightarrow ArN<^{CH_2}_{O}>NAr' \longleftarrow \left\{\begin{matrix} CH_2 : NAr' \\ O : NAr \end{matrix}\right.$$

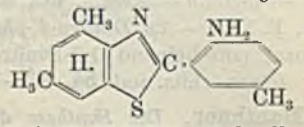
könnte der gleiche Ring auf zwei verschiedenen Wegen gebildet werden. Damit wäre zwar die Ringstruktur, aber noch nicht die symmetr. Struktur erwiesen. Um dies nachprüfen zu können, war die umgekehrte B. der beiden Verbb. in Gleichung C über Verbb. mit symmetr. Struktur nachzuweisen, da die beiden Prodd. der Ringzers. mit einem der oben erwähnten Oxyamidine ident. sein mußten. Für die Beweglichkeit einer OH-Gruppe über ein 4-gliedriges Ringsystem ließen die Verss. keine Belege erbringen.

Versuchsteil. *N′-Phenyl-N-oxy-N-p-tolylformamidin*, $C_{14}H_{14}ON_2$ (I), aus *p-Tolylhydroxylamin* u. *Methoxymethylenanilin* durch Erhitzen (50—60°, ½ Stde.) in methylalkoh. Lsg.; Nadeln aus verd. A. F. 151—152° (im Vakuumexsiccator getrocknet 3 Tage F. 158° aus Bzl.). Verss. zur Überführung in das Isomere nach System B durch Kochen mit verd. Säuren, Alkalien u. W. waren ergebnislos. — *Monohydrat*, Nadeln aus verd. A. F. 142°. — *Cu-Verb.*, aus sd. Xylol in Nadeln von schokoladebrauner Farbe u. F. 249° (Zers.). — *Hydrochlorid*, Nadeln aus Eg. F. 196° (Zers.). — Die Zers. von I mit alkal. Mitteln liefert p-Azoxytoluol, Ameisensäure u. Anilin. — *N-Phenyl-N-oxy-N′-p-tolylformamidin*, (II) aus *Methoxymethylen-p-toluidin* u. *Phenylhydroxylamin*; aus verd. A. oder Bzl. F. 130—140°. Nach dem Trocknen aus Bzl. F. 151°. Diese Verb. ist ident. mit dem früher (vgl. INGOLD u. WEAVER, Journ. Chem. Soc. London **125.** 1456; C. **1924.** II. 1350) beschriebenen Phenyltolylmethylenoxadiimin; Eigenschaften wie das Isomere. Überführung in das Isomere erfolglos. — *Monohydrat*, Nadeln vom F. 138°. — *Cu-Verb.*, rotbraune Nadeln aus Xylol F. 253°. — *Hydrochlorid*, Blättchen aus Eg. vom F. 200° (Zers.). — Die Zers. von II mit Alkalien liefert Azoxybenzol, Ameisensäure u. *p*-Toluidin. — *N-p-Chlorphenyl-N-oxy-N′-p-bromphenylformamidin*, $C_6H_4Cl{\cdot}N(OH){\cdot}CH : N{\cdot}C_6H_4Br$, (III), aus *Methoxymethylen-p-bromanilin* u. *p-Chlorphenylhydroxylamin* in

abs. alkoh. Lsg. ($^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbad bei 60° erhitzt); aus Bzl. Nadeln vom F. 171°. — *Cu-Deriv.*, aus Xylol carmoisinrote Nadeln vom F. 275°. — *Hydrochlorid*, aus Eg. Blättchen vom F. 260°. — Die Zers. von **III** mit Alkalien ergab die B. von p,p'-Dichlorazoxybenzol, p-Bromanilin u. Ameisensäure. — *N'-p-Chlorphenyl-N-oxy-N-p-bromphenylformamidin*, $C_6H_4 \cdot Br \cdot N(OH) \cdot CH : N \cdot C_6H_4Cl$, (**IV**) durch Kondensation von *Methoxymethylen-p-chloranilin* u. *p-Bromphenylhydroxylamin* in alkoh. Lsg. bei 60°; aus Bzl. F. 168°; der größte Teil wird nur als Hydrat gewonnen; **IV** ist im Gegensatz zum Isomeren ll. in h. Bzl. u. bildet rasch mit W. ein Hydrat. — *Hydrat*, Nadeln aus verd. A. F. 144—145°. — *Cu-Deriv.*, schokoladebraune Nadeln aus h. Xylol vom F. 255°. — *Hydrochlorid*, Blättchen aus Eg. vom F. 295°. — Die Zers. von **IV** liefert p,p'-Dibromazoxybenzol, p-Chloranilin u. Ameisensäure. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 2543—53. 1924. South Kensington, College of Science and Technol.) Horst.

Richard Anschütz und **Gustav Schultz**, *Über die Konstitution der beiden isomeren Dehydro-thio-m-xylidine.* Für die aus m-Xylidin durch Erhitzen mit S früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 580; C. **89**. I. 425) hergestellten isomeren Basen wurde die Konst. I. u. II. nachgewiesen. — Die bei 120—121° schm. *Isodehydro-thio-m-*





xylidin ist *μ-3-Methyl-6-aminophenyl-m-xylothiazol*, $C_{16}H_{16}N_2S$ (II.); strohgelbe Nadeln aus Amylalkohol. *Acetylverb.*, $C_{18}H_{18}ON_2S$, F. 201—202°, Nadeln aus A. — II. gibt bei der Spaltung mit KOH *3,5-Dimethyl-2-aminothiophenol* u. *asymm. o-Amino-m-toluylsäure*, $C_8H_9O_2N$, F. 177°; Chlorhydrat: F. 207°. — Die bei 107° schm. Thiobase ist *μ-3-Methyl-4-aminophenyl-m-xylothiazol* (I.) u. gibt mit KOH 3,5-Dimethyl-2-aminothiophenol u. *p-Amino-m-toluylsäure*, $C_8H_9O_2N$; F. 170°. $2(C_8H_9O_2N)SO_4H_2 + 2H_2O$. — I. gibt substantive Baumwollfarbstoffe, sein Aminyl steht in p-Stellung zum μ-C-Atom des Thiazolringes, während das von II. in o-Stellung steht u. keine substantiven Baumwollfarbstoffe liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 64—66. Bonn u. München.) Busch.

K. W. Rosenmund und **G. Jordan**, *Über den Reaktionsmechanismus bei der katalytischen Reduktion von Oximen und Nitrilen und über eine neue Methode zur Gewinnung sekundärer Amine.* Gulewitsch (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1645; C. **1924**. II. 2399) hat bei der Prüfung der Theorie von Rosenmund u. Pfankuch (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 2259; C. **1924**. I. 177) über die B. von sek. aus prim. Aminen $2R \cdot NH_2 \longrightarrow R_2NH + NH_3$ übersehen, daß der in Frage kommende Vorgang stattfinden soll, so lange sich das Reaktionsprod. noch innerhalb der Wirkungssphäre des Katalysators befindet. — *Benzylamin* gibt mit $BaSO_4$-Pd-Katalysator im H_2-Strom in sd. Xylol *Dibenzylamin*, im Luftstrom statt in H_2 *Benzalbenzylamin*, in N von letzterem 10—15% u. als Rest Dibenzylamin. — *β-Phenyläthylamin* gibt wie oben in H_2 *Bis-β-phenyläthylamin*, Chlorhydrat, F. 265°. — Der Einfluß des Lösungsm. u. der Temp. auf die Geschwindigkeit der Rk. ist beträchtlich; Xylol wirkt besser als das höher sd. Cumol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 51—53. Berlin, Univ. Pharmaz. Inst.) Busch.

K. W. Rosenmund und **G. Jordan**, *Über die katalytische Reduktion aromatischer Aldehyde.* (Vgl. vorst. Ref.) Wie schon früher (vgl. Rosenmund, Zetzsche u. Heise, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 2038; C. **1921**. III. 1279) beobachtet, läßt sich bei Hydrierung von *Benzaldehyd* die bei Aufnahme von 1 Mol. H erfolgende B. von 35% Alkohol u. 6% KW-stoff (neben unverändertem Aldehyd) durch Chinolinzusatz so leiten, daß 75% Alkohol u. 2,5% KW-stoff entstehen. Dasselbe ist bei

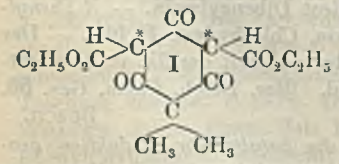
Anisaldehyd u. *o-Chlorbenzaldehyd* der Fall. Bei Red. von *Piperonal* u. *Vanillin* erhält man bei Aufnahme von 1 Mol. H auch ohne Chinolin etwa 80—90% Alkohol u. keinen KW-stoff; bei Aufnahme eines weiteren Mol. H wird der Alkohol fast vollständig zum KW-stoff reduziert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 160—62. Berlin, Univ.) HESSE.

G. Charrier und **A. Beretta**, *Nitroazobenzole.* Das schon von BAMBERGER u. HÜBNER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36.** 3811; C. **1904.** I. 16) dargestellte *p-Nitroazobenzol* wurde durch Kondensation von Nitrosobenzol mit p-Nitroanilin dargestellt u. durch Red. zu p-Aminoazobenzol identifiziert. Anders verläuft die Rk. beim o-Nitroanilin, wo sich das o-Nitro-p'-nitrosodiphenylamin (vgl. S. 490) bildet. Das *m-Nitroazobenzol* wurde wie die p-Verb. dargestellt u. durch Na_2S zum m-Aminoazobenzol red.

Versuche. *m-Nitroazobenzol*, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, orangegelbe Nadeln aus A., F. 96°. — *m-Aminoazobenzol*, aus vorigem durch Red. mit Na_2S, orangefarbene Nadeln aus Lg., F. 62°. — *2,4,6-Trinitro-3'-phenylazodiphenylamin*, aus vorigem u. Pikrylchlorid, gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 212°. — *p-Nitroazobenzol*, lachsrot, F. 135°. — *p-Aminoazobenzol*, aus vorigem durch Na_2S, orangegelbe Krystalle aus verd. A., F. 127°. — *2,4-Dinitro-4'-phenylazodiphenylamin*, aus vorigem mit m-Dinitrochlorbenzol (anscheinend 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol, Ref.), rote Nadeln aus Eg., F. 176°. (Gazz. chim. ital. **54.** 977—82. 1924. Paria, Univ.) ZANDER.

F. Mauthner, *Die Synthese des Divarins.* (Vgl. SONN u. SCHEFFLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57.** 959; C. **1924.** II. 459.) *m-Dimethoxyphenyläthylketon* (MAUTHNER, Journ. f. prakt. Ch. [2] **107.** 103; C. **1924.** I. 2115) liefert bei der Red. nach CLEMMENSEN *3,5-Dimethoxy-1-n-propylbenzol*, $C_{11}H_{16}O_2$ (II.). Farbloses Öl, $Kp._{10}$ 126—127° (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **103.** 391; C. **1922.** III. 496). Bei der Entalkylierung mit konz. HJ entsteht aus II *3,5-Dioxy-1-n-propylbenzol*, $C_9H_{12}O_2$. Farblose Nadeln (aus Bzl. u. PAc.), F. 83—84°, identisch mit dem *Divarin*, womit dessen Konst. erwiesen ist. (Journ. f. prakt. Ch. **108.** 275—77. 1924. Budapest, Univ.) NITSCHE.

Hermann Leuchs und **Kurt Dziengl**, *Über die Methylierung des Phloroglucindicarbonsäureesters. Diazomethan* in äth. Lsg. liefert mit dem *Phloroglucindicarbonsäureester* in glatter Rk. einen *O-Trimethyläther* als Deriv. der Triphenolform. Der krystallisierte Ester ist demnach die benzoide Form. Mit *Dimethylsulfat* in alkal. Lsg. werden krystallisierte Derivv. einer C-alkylierten Ketoform erhalten. Vff. nehmen für das *C-Dimethylderiv.* die Konfiguration eines enolisierbaren Körpers I an. Für die analoge CH_2-Gruppe des Phloroglucins ist die Methylierbarkeit nachgewiesen. Bei $>C<^{H}_{CO_2C_2H_5}$ wird die Rk. ster. gehindert sein. Deswegen hat man auch keine Tri- u. Tetramethylderivv. gefunden.



Versuchsteil. *O-Trimethylphloroglucindicarbonsäurediäthylester*, $C_{15}H_{20}O_7$; Darst. durch Stehenlassen (24 Stdn.) des Esters mit bei 0° aus Nitrosomethylurethan abdest. Diazomethan bei einer Temp. von 15°. Tafeln aus h. A., F. 90 bis 91°. — *Trimethyläther* des *Phloroglucindicarbonsäuremethylesters*, $C_{13}H_{16}O_7$, Platten aus A. vom F. 120—121°. — *C-Monomethyl-ps-phloroglucindicarbonsäureäthylester*, $C_{13}H_{16}O_7$, aus der alkal. Lsg. ausgefallen, aus h. A. Nadeln vom F. 97—98°. — *C-Dimethyl-ps-phloroglucindicarbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{18}O_7$ (I), saurer als der monomethylierte Körper, Nadeln aus A. vom F. 147—149°. (LIEBIGS Ann. **440.** 149—53. 1924. Berlin, Univ.) HORST.

R. Fricke und **G. Spilker**, *Über die Darstellung des o-Äthylthiophenols durch Hydrierung von Thionaphthen. o-Äthylthiophenol*, $C_8H_{10}S$, aus Thionaphthen in sd. absol. A. u. Na. Kp.$_{760}$ 210° (unkorr.). Wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl, Mercaptangeruch, D.^{15} 1,037. — $C_{16}H_{18}S_2Hg$, weiße Nadeln, aus A., F. 135°. — $C_{16}H_{18}S_2Pb$: citronengelb, aus A., F. 147,5°. — *o-Äthylthiophenolmethyläther*, $C_9H_{12}S$, Kp.$_{760}$ 229—230° (unkorr.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 24—26. Münster i. W., Univ.) Busch.

Paul Pfeiffer, *Über die saure Natur der Ketoxime.* (Nach Verss. von **G. Armbruster**, **P. Backes** und **H. Oberlin**.) Das *Trimethoxyhydrochalkonoxim* erwies sich unerwartet als fast unl. in NaOH, woraus zunächst auf eine durch die OCH_3-Gruppen verursachte Verringerung der Acidität geschlossen wurde. Eine vergleichende Unters. mehrerer Oxime hat diese Annahme jedoch nicht bestätigt. Es wurde bestimmt, wieviel Mole Oxim von 100 Molen NaOH bei Zimmertemp. u. der gleichen Menge Fl. gel. werden, nachdem festgestellt war, daß unter den Versuchsbedingungen der ungel. Anteil keine Na-Salze der Oxime enthält. Die Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor. Danach sind die OCH_3-Gruppen in den

I.	$(OCH_3)^{4'}C_6H_4\cdot C(:NOH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OCH_3)_2^{2,3}$ . . .	0,2
II.	$(OCH_3)^{4'}C_6H_4\cdot C(:NOH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4(OCH_3)^4$	0,4
III.	$C_6H_5\cdot C(:NOH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4(OCH_3)^4$	0,5
IV.	$(OCH_3)^{4'}C_6H_4\cdot C(:NOH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$	0,6
V.	$C_6H_5\cdot C(:NOH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$	0,6
VI.	$C_6H_5\cdot C(:NOH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$	4,7
VII.	$C_6H_5\cdot C(:NOH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$	—
VIII.	$C_6H_5\cdot C(:NOH)\cdot CH_3$	93
IX.	$C_6H_5\cdot C(:NOH)\cdot CH_2\cdot CH_3$	60
X.	$C_6H_5\cdot C(:NOH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$	30
XI.	$C_6H_5\cdot C(:NOH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$	11

Hydrochalkonoximen (I.—V.) ohne Bedeutung. Verminderung der Zahl der CH_2-Gruppen zwischen CO u. C_6H_5 erhöht (wenn auch schwach), Vermehrung derselben Zahl verringert die Alkalilöslichkeit bis auf 0 (VI. bezw. VII.). Das am Ende der CH_2-Kette stehende C_6H_5 ist von überraschend starker Wrkg., denn sobald es durch H ersetzt wird, steigt die Acidität der Oxime stark an (VIII.—XI.). Aus denselben Beispielen folgt, daß Verlängerung der CH_2-Kette die Acidität herabdrückt.

Versuche. 0,03—0,5 g Oxim wurden in 1,2 ccm A. gel., mit 12 ccm W. fein ausgefällt, 1,2 ccm 10%ig. NaOH zugesetzt, geschüttelt, nach Stehen über Nacht der ungel. Teil abgesaugt, gewaschen, getrocknet u. gewogen. Ein Parallelvers. wurde ohne NaOH angestellt. — Neu oder nach neuen Verff. dargestellt wurden folgende Verbb.: *Hydrochalkon*, $C_{15}H_{14}O$. Durch Hydrieren von Chalkon in Eg. (+ Pt-Mohr). — *Tetrahydrocinnamylidenacetophenon*, $C_{17}H_{18}O$. Durch Hydrieren von Cinnamylidenacetophenon. Kp.$_3$ 160°, langsam erstarrend. Nädelchen aus verd. CH_3OH, F. 45—46°. — *Oxim*, $C_{17}H_{19}ON$ (VII.). Nädelchen aus verd. A., F. 78 bis 79°. — *4-Methoxyhydrochalkon*, $C_{16}H_{16}O_2$. Durch Hydrieren von 4-Methoxychalkon. Nadeln aus A., F. 65,5° (nicht 59—60°). H_2SO_4-Lsg. gelb, die des 4-Methoxychalkons tiefrot, — *Oxim*, $C_{16}H_{17}O_2N$ (III.). Nadeln aus verd. A., F. 88°. — *2,3,4'-Trimethoxychalkon*, $C_{18}H_{18}O_4$. 1. Man kondensiert o-Vanillin mit p-Acetylanisol in A. durch NaOH (Wasserbad, 1½ Stdn.) u. zers. das Na-Salz in viel W. mit HCl. Das *2-Oxy-3,4'-dimethoxychalkon*, $C_{17}H_{16}O_4$, bildet gelbliche Blättchen oder Nädelchen aus A., F. 143°, meist ll., u. eine *Acetylverb.*, $C_{19}H_{18}O_5$, Blättchen oder Nadeln aus A., dann Lg., F. 113—113,5°. Es wird schließlich methyliert. 2. o-Vanillin wird in den Methyläther übergeführt u. dieser mit p-Acetylanisol wie oben kondensiert. Das neue Chalkon bildet gelbliche Blättchen oder Nadeln aus Eg. + W., dann Bzl. + Lg., F. 102—103°, wl. in A. — *2,3,4'-Trimethoxydihydrochalkon*, $C_{18}H_{20}O_4$. Blättchen

aus A., dann PAe., F. 53—54°. H_2SO_4-Lsg. hellorangefarben. — *Oxim*, $C_{18}H_{21}O_4N$ (I.). Nadeln aus A., F. 127—128°. — *2-Oxy-3-methoxychalkon*, $C_{16}H_{14}O_3$. Aus o-Vanillin u. Acetophenon. Gelbe Nadeln oder Blättchen aus Lg., F. 110—111°, ll. außer in Lg. Die Alkalisalze bilden dunkelrote Krystalle. — *Acetylverb.*, $C_{18}H_{16}O_4$. Krystalle aus A., F. 124,5°. (Journ. f. prakt. Ch. **108**. 341—55. 1924. Bonn, Univ.) Lb.

N. Nagornow und **L. Rotinjanz**, *Die Existenzfläche des cyclo-Hexans.* Bericht über die vor dem Kriege ausgeführten Messungen. Das benutzte *cyclo-Hexan*, aus Bzl. nach Sabatier hergestellt u. sorgfältig gereinigt, hatte F. 6,54°, nach dem Austreiben der gel. Gase 6,63°; Kp. 80,75°. — Die Abhängigkeit des spezif. Vol. v von der Temp. t zwischen 7 u. 78°:

$$v = 1{,}26482/(1 - 0{,}0011599\,[t - 7] - 0{,}0000008356\,[t - 7]^2).$$

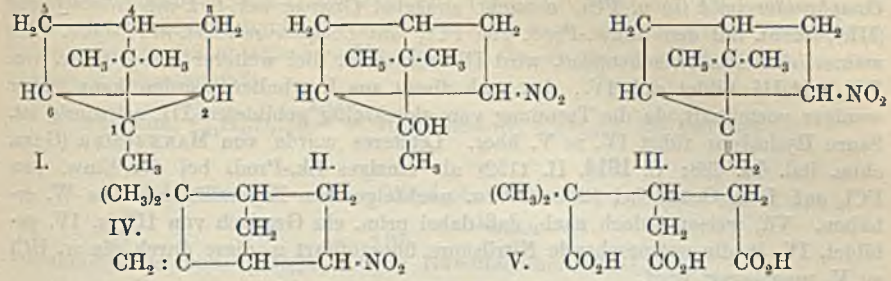
Die Abhängigkeit des F., T_f, vom Druck P (in m Hg): $T_f = 6{,}63 + 0{,}0722\,P$ (zwischen 0 u. 156 m Hg); woraus $dP/dT_f = 13{,}85$. Das Vol. des krystallin. Cyclohexans bei 156 m Hg: $v = 1{,}1823 + 0{,}00081\,t$. Daraus ergibt sich die nach Clausius-Clapeyron berechnete Schmelzwärme zu 7,73 cal/g bei 6,7°. — Der Tripelpunkt: 6,63°, 40,0 mm. — Die krit. Temp.; $T_c = 281{,}0°$, der krit. Druck $p_c = 30835$ mm. Der Dampfdruck zwischen —4,51° (20,55 mm) u. T_c wird tabellar. angegeben. Einige Werte: über festem C_6H_{12}: —1,02° 25,65 mm, 2,27° 30,80 mm, 4,03° 34,05 mm, 6,14° 38,70 mm; über fl. C_6H_{12}: 6,90° 40,60 mm, 10,03° 48,45 mm, 12,10° 54,00 mm, 16,10° 65,70 mm, 19,78° 78,40 mm, 35,40° 154,2 mm, 45,34° 228,4 mm, 55,33° 350,5 mm, 64,44° 453,1 mm, 75,37° 646,0 mm, 120,25° 2155 mm, 140,49° 3392 mm, 160,31° 5070 mm, 180,27° 7313 mm, 200,35° 10190 mm, 220,58° 13820 mm, 240,38° 18230 mm, 260,89° 23860 mm, 275,95° 28920 mm. Der van der Waalsche Faktor f schwankt zwischen 3,026 u. 2,811. — Die Voll. des Dampfes u. der Fl. befriedigen die Cailletet-Mathiassche Gleichung; die Gleichung des „Durchmessers“:

$$(D_{fl} + D_d)/2 = 0{,}3942 - 0{,}000433\,t;$$

woraus das krit. Vol. sich zu 3,670 ergibt. — Der Ausdehnungskoeffizient bei 80 m Hg Druck (mit 10^5 multipliziert): 112 zwischen 30 u. 40°, 125 (71—80°), 137 (110—120°), 154 (140—160°), 170 (180—200°), 253 (240—261°), 339 (285—301°). — Die Kompressibilität (mit 10^6 multipliziert) bei 49,90°: 149 zwischen 26 u. 53 m Hg, 127 (79—105 m), 116 (158—184 m), bei 160,31°: 413 (26—53 m), 304 (79—105 m), 267 (158—284 m Hg). — Das Verh. des gasförmigen Cyclohexans zwischen 2456 u. 5000 mm Hg u. zwischen 140 u. 285° wird durch die van der Waalssche Gleichung ziemlich gut wiedergegeben. Das Gesetz der korrespondierenden Zustände wird an C_6H_{12} u. cyclo-Pentan (nach Youngs Angaben) bestätigt gefunden. (Annales de l'institut d'analyse physicochimique **2**. 371—404. 1924. [Russ.] Sep.) Bikerman.

S. Nametkin und **Antonina Zabrodin**, *Über das sekundäre α-Nitrocamphen. Tricyclen* (vgl. Meerwein u. van Emster, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 1815; C. **1920**. III. 884) wird schneller u. leichter als andere alicycl. KW-stoffe nitriert u. liefert als einziges neutrales Prod. eine sekundäre Nitroverb. $C_{10}H_{15}O_2N$ von ausgesprochen ungesätt. Charakter gegen $KMnO_4$ u. Br, bei deren B. also Spaltung des tricycl. Systems unter Herst. einer Doppelbindung eingetreten sein muß. Die B. kann aufgefaßt werden als Ergebnis zweier aufeinander folgenden Vorgänge: 1. Anlagerung von HNO_3 an Tricyclen (I.) in Richtung 1-2 oder 1-6 unter B. des sehr unbeständigen Nitroalkohols (II.). — 2. Abspaltung von $1\,H_2O$ aus II., so daß die ungesätt. Nitroverb. das noch unbekannte sekundäre α-Nitrocamphen (III. = IV.) sein muß. Wenn man die Ansicht, daß bei Einw. von HNO_3 als erster Vorgang Nitrierung u. Oxydation erst als sekundärer zu betrachten sei, auf die tricycl. KW-stoffe ausdehnt, sind dann in der Säureschicht die auch bei Oxydation des Camphens entstehenden Prodd. zu erwarten. Es gelang darin der Nachweis von *i-Camphoronsäure* (V.). — Der hier angenommene Nitrierungsverlauf über das Anlagerungsprod.

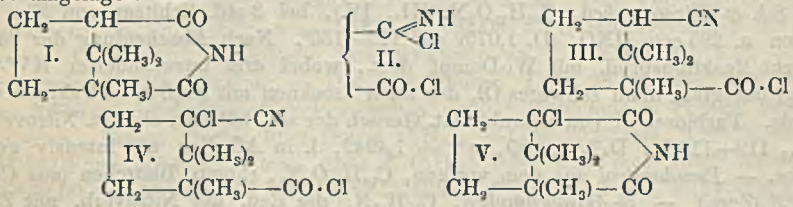
dürfte allgemein für die ersten Stadien der Einw. von HNO_3 auf Grenz-KW-stoffe gelten.



Sek.-α-Nitrocamphen, $C_{10}H_{15}O_2N$ (III., IV.), bei 3-std. Erhitzen von 57 g Tricyclen u. 285 ccm HNO_3 (D. 1,075) auf 125—130°. Nach Abscheidung der Säureschicht Reaktionsprod. mit W.-Dampf dest., wobei erst unveränderter KW-stoff (18 g) überging, dann schweres Öl, das nach Trocknen mit Na_2SO_4 im Vakuum dest. wurde. Farbloses Öl von charakterist. Geruch der sek. höheren aliphat. Nitroverbb., $Kp._{14}$ 119—119,5°, $D.^{20}_4$ 1,0689, n^{20} = 1,4942, l. in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. — *Pseudonitrol* aus dem vorigen, $C_{10}H_{14}O_3N_2$, rhomb. Blättchen (aus Chlf.), F. 99° (Zers.). — *α-Aminocamphen*, $C_{10}H_{17}N$; die Red. der Nitroverb. mit Zn u. Essigsäure verläuft bei 6-std. Erwärmen unvollständig u. unter teilweiser Verharzung. Fl., $Kp._{750}$ 197—198°, $D.^{20}_4$ 0,9369, n^{20} = 1,4938. *Chlorhydrat*, 4-eckige Blättchen (aus A.). (LIEBIGS Ann. **441**. 181—87. Moskau, 2. Univ.) SPIEGEL.

Bror Holmberg und **Wilhelm Rosén**, *Über Bornylxanthogenamide.* Die Überführung von Terpenalkoholen in die entsprechenden, einfachen oder N-substituierten, Xanthogenamide (Thionurethane) dient zur Identifizierung der Terpenalkohole in Holzdestillaten u. zur Darst. der entsprechenden Terpene mittels therm. Spaltung der Xanthogenamide in Terpen, COS u. NH_3 bezw. Amin. Darst. der Bornylxanthogenamide (vgl. HOLMBERG u. SUNESSON, Svensk Kem. Tidskr. **35**. 226; C. **1924**. I. 1773): Aus Borneol in Xylol mit Na bei 140—145° erhaltenes Na-Bornylat gibt im gleichen Reaktionsgemisch mit CS_2 bornylxanthogensaures Na, das bei Ausschütteln des Gemisches mit einer Lsg. von chloressigsaurem Na in W. als Bornylxanthogenacetat, $C_{10}H_{17}O \cdot CSSCH_2 \cdot COONa$ in die wss. Schicht geht; dort mit NH_3 bezw. Amin Übergang in $C_{10}H_{17}O \cdot C(:S)(\cdot NH_2)$ bezw. $(\cdot NR_2)$, die aus A. + W. krystallisiert werden. — *d,l-Bornylxanthogenamid*, $C_{11}H_{19}ONS$, F. 135—136°. — *d-Bornylxanthogenamid* mit etwa 13% Racemform, F. 127—128,5°, $[\alpha]_D$ = +16,5° für 0,6 g in 10 ccm Bzl., $[\alpha]_D$ = +11,9° bei gleicher Konz. in A. — *d,l-Bornylxanthogenmethylamid*, $C_{12}H_{21}ONS$, F. 78—79°. — *d,l-Bornylxanthogendimethylamid*, $C_{13}H_{23}ONS$, F. 111,5—112,5°. — *d,l-Bornylxanthogenäthylamid*, $C_{13}H_{23}ONS$, F. 66 bis 67°. — *d,l-Bornylxanthogendiäthylamid*, $C_{15}H_{27}ONS$, F. 34—35°. — *d,l-Bornylxanthogenanilid*, $C_{17}H_{23}ONS$, F. 152—153°. — Bei gleicher Behandlung von indifferenten, zwischen 185 u. 240° sd. Fraktionen eines hauptsächlich aus Kiefernholz gewonnenen Nadelholzteeres wurde durch Isolierung des entsprechenden Xanthogenamids das Vorhandensein von schwach rechtsdrehendem (zu etwa 75% rac.) Borneol nachgewiesen, aus den niederen Fraktionen auch ein, voraussichtlich nicht ganz reines, linksdrehendes Xanthogenamid vom F. etwa 110° erhalten, sonst nur teerige Öle. — *d,l-Bornylxanthogenacetamid*, $C_{10}H_{17}OCSSCH_2CONH_2$, aus d,l-bornylxanthogensaurem Na in A. mit Chloracetamid, Nadeln aus verd. A., F. 87—88°. — Aus Borneol mit 91% d-Form wurde ein Bornylxanthogenacetamid vom F. 88—89° u. $[\alpha]_D$ = +22,0° für 0,5 g in 10 ccm A. gewonnen. (Svensk Kem. Tidskr. **36**. 204—15. Stockholm, Techn. Hochsch.) ARNDT.

J. Bredt und **Assen Iwanoff**, *Über die Bildung von Campher- und Chlorcampher-sek.-tert.-nitrilsäurechlorid aus Camphersäureimid mittels Phosphorpentachlorids.* Aus *Camphersäureimid* (I.) u. PCl_5 entsteht zunächst *Campher-sek.-tert.-nitrilsäurechlorid* (III.), ident. mit dem Einw.-Prod. von PCl_5 auf *Campher-sek.-tert.-nitrilsäure.* Als wahrscheinliches Zwischenprod. wird II. angesehen. Bei weiterer energ. Einw. von PCl_5 auf III. bildet sich IV., das auch direkt aus I. erhalten werden kann, aber weniger vorteilhaft, da die Trennung von gleichzeitig gebildetem III. schwierig ist. Saure Hydrolyse führt IV. in V. über. Letzteres wurde von Mannessier (Gazz. chim. ital. **44.** 698; C. **1914.** II. 1152) als einziges Rk.-Prod. bei der Einw. von PCl_5 auf I. in Octan bei 120—125° u. nachfolgendem Krystallisieren aus W. erhalten. Vff. weisen jedoch nach, daß dabei prim. ein Gemisch von III. u. IV. gebildet, IV. in die entsprechende Nitrilsäure übergeführt u. diese durch die w. HCl zu V. umgelagert wird.

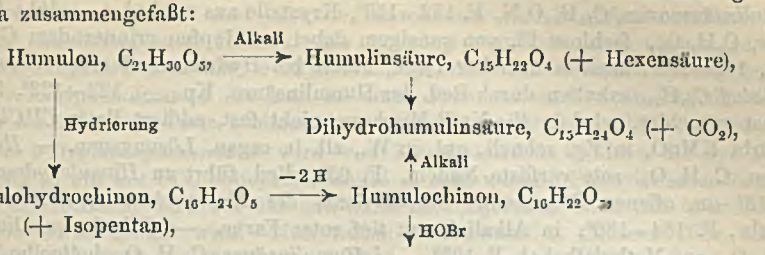


Campher-sek.-tert.-nitrilsäurechlorid, $C_{10}H_{14}ONCl$ (III.). Aus I. mit 2 Mol. PCl_5 in Lg. bei 110° bis zur Beendigung der HCl-Entw. Das Prod. wird im App. von Bredt u. van der Maaren-Jansen (Liebigs Ann. **367.** 354 [1909]) fraktioniert. Kp.$_{18}$ 146—148°, F. 92°, schwach verunreinigt durch IV. (über das reine Prod. vgl. Borsche u. Sander, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48.** 117; C. **1915.** I. 429). Wird von k. 10%ig. NaOH oder Na_2CO_3, sowie von Eg. in *Campher-sek.-tert.-nitrilsäure* (aus verd. A., F. 151—152°), von w. konz. HCl in I. übergeführt. Die Säure liefert mit PCl_5 in Octan (Kühlung) wieder III. — *Campher-sek.-tert.-nitrilsäureamid*, $C_{10}H_{16}ON_2$. Aus III. mit NH_3-Gas in Ä. (Kühlung). Blättchen mit $1H_2O$ aus W., F. 89—90°, wasserfrei aus Xylol, F. 129—130°. Beide Formen werden im geschlossenen F.-Röhrchen gegen 200° wieder fest u. schm. dann bei 248 bezw. 265° (Umlagerung in Iminocamphersäureimid?). — *Anilid.* Nadeln aus A., F. 200—201°. — *Chlorcampher-sek.-tert.-nitrilsäurechlorid*, $C_{10}H_{13}ONCl_2$ (IV.). Aus III. mit 1 Mol. PCl_5 (125°, 5 Stdn.). Kp.$_{14}$ 152—153°. — *Chlorcamphersäureimid*, $C_{10}H_{14}O_2NCl$ (V.). Aus IV. mit sd. konz. HCl (5 Stdn.). Umfällen aus verd. NaOH mit CO_2. Blättchen aus verd. A., F. 293° (Zers.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 56—62.) Lindenbaum.

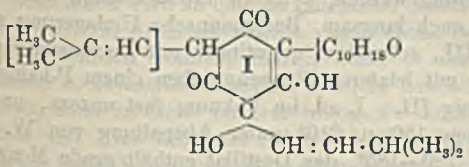
J. Bredt, *Über Campher- und Chlorcampher-sek.-tert.-nitrilsäure.* Den Angaben des Vfs. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45.** 1419; C. **1912.** I. 2013) über den F. der *Chlorcampher-sek.-tert.-nitrilsäure* (Formel nach IV. im vorst. Ref.) ist hinzuzufügen, daß beim Erhitzen im Reagensglas bei ca. 180° die Temp. plötzlich auf ca. 250° steigt, u. zwar unter starker HCl-Entw., d. h. B. von *Camphanonitril.* Berücksichtigt man weiter, daß Scheiber u. Knothe (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45.** 1551; C. **1912.** II. 120) den F. in einem Bad von 190° zu 180—190° festgestellt haben, worauf die Schmelze bei höherer Temp. wieder erstarrt unter Umlagerung in *Chlorcamphersäureimid* (V. im vorst. Ref.), so erkennt man, daß die Umwandlung der Säure nach 2 Richtungen erfolgt. — V. ist übrigens zuerst von Wornast (Liebigs Ann. **328.** 338 [1903]) erhalten worden. Die Angaben von Deutschland (Dissert. Leipzig 1911) hat Vf. nicht bestätigen können. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 62—63. Aachen, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

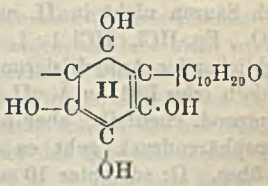
Heinrich Wieland, *Über die chemische Natur der Hopfenharz-Säuren.* I. In Gemeinschaft mit **Walter Schneider** und **Erwin Martz.** Aus Hopfenharz lassen

sich, wie schon WÖLLMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 780; C. **1916**. I. 1077) gezeigt hat, in krystallisierter Form *α-Hopfenbittersäure* oder *Humulon*, $C_{21}H_{30}O_5$, u. die entsprechende *β-Säure*, das *Lupulon*, $C_{25}H_{36}O_5$, isolieren. Vff. unternahmen Verss. zur Konstitutionsaufklärung, die jedoch noch nicht zu ihrem Ziel geführt haben. Die bisher untersuchten Umsetzungen des Humulons werden in folgendem Schema zusammengefaßt:

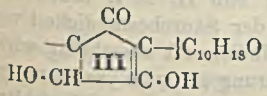


Humulon entspricht der Beschreibung von WÖLLMER (l. c.); die Bindung der O-Atome konnte noch nicht ermittelt werden; sicher ist keine Carboxylgruppe vorhanden. Die bei der Spaltung mit verd. Alkali neben Humulinsäure entstehende ungesätt. Säure (vgl. WÖLLMER, l. c.) wird als *$\Delta^{1,2}$-i-Hexensäure* erkannt. In der Humulinsäure ist die saure Enolgruppe des Humulons noch vorhanden, eine Carboxylgruppe ist bei der Spaltung nicht entstanden. Red. der Humulinsäure nach CLEMMENSEN führt zu einem KW-stoff $C_{15}H_{28}$, was beweist, daß die C-Atome in der Säure miteinander verbunden sind u. daß in ihr eine Ringbindung vorhanden ist. — Bei Hydrierung von Humulon mit Pd-Katalysator entsteht, wie ebenfalls WÖLLMER schon gezeigt hat, *Isopentan* u. *Humulohydrochinon*, welches schon durch Luft-O_2 in das rote *Humulochinon* übergeht. Bei der Red. verschwindet die Enolgruppe; diese war also im Kern. Das Chinon gibt beim Kochen mit Alkali Dihydrohumulinsäure + CO_2. Humulon läßt sich nicht in ein Oxychinon überführen, in ihm ist also kein aromatischer Kern enthalten. — Oxydationsverss. an Dihydrohumulinsäure u. Humulochinon führten bisher zu keinem durchsichtigen Ergebnis. Es wird aber stets eine einbasische Fettsäure (Valerian- oder Capronsäure) abgespalten. — Die Ergebnisse der Spaltung des Humulons bei Hydrolyse oder Hydrierung führen zu folgenden vorläufigen Formeln für Humulon (I) u. Humulohydrochinon (II).





Die Spaltung bei Hydrierung erfolgt also so, daß von dem nicht aromat. Ringsystem eine Isopentankette vom C abgelöst wird unter B. eines Hydrochinons; bei der Hydrolyse wird dieselbe Kette vermehrt um eine Carboxylgruppe herausgenommen, wobei Humulinsäure als Cyclopentanderivat (III) gebildet wird. Die B. von Dihydrohumulinsäure erfolgt dann unter Hydrierung der Seitenkette $C_{10}H_{18}O \rightarrow C_{10}H_{20}O$. — Bei Oxydation des Chinons durch Br in alkal. Lsg. wird unter B. von CO_2 *i-Humulinsäure* gebildet, die alle Eigenschaften eines 1,3,4-Triketocyclopentanderiv. zeigt. — Die Seitenkette $C_{10}H_{18}O$ enthält eine Doppelbindung u. eine Ketongruppe; da die Doppelbindung bei der Hydrierung der Humulinsäure zum



KW-stoff erhalten bleibt, steht sie wahrscheinlich der CO-Gruppe nicht benachbart; diese scheint wegen ihrer leichten Abspaltbarkeit unter B. von Valerian- oder Capronsäure nicht direkt am Ring gebunden zu sein. Die Gruppe $C_{10}H_{18}O$ wird demnach aufzulösen sein in $—CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

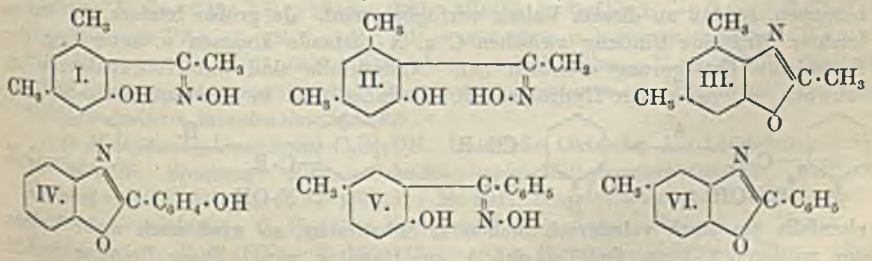
Humulinsäure, $C_{15}H_{22}O_4$, F. 92°, Kp.$_1$ 130—131°, völlig unzersetzt d'bar. — *Humulinsäureoxim*, $C_{15}H_{23}O_4N$, F. 152—153°, Krystalle aus verd. A. — *$\Delta^{1,2}$-i-Hexensäure*, $C_6H_{10}O_2$, farblose Fl. von ranzigem dabei an Hopfen erinnerndem Geruch, Kp.$_{11}$ 102—104°, nach mehrfacher Dest., liefert bei Hydrierung Isocapronsäure. — *KW-stoff $C_{15}H_{28}$*, erhalten durch Red. der Humulinsäure, Kp.$_{13-14}$ 122—123°, farblos u. fast geruchlos, wird in Eis-NaCl-Mischung nicht fest, addiert Br in $CHCl_3$-Lsg., entfärbt $KMnO_4$ in Eg. schnell, unl. in W., zll. in organ. Lösungsmm. — *Humulochinon*, $C_{16}H_{22}O_5$, rote verfilzte Nadeln, F. 63°; Red. führt zu *Humulohydrochinon*, F. 118° (im offenen Röhrchen). *Semicarbazon des Humulochinons*, rote verfilzte Nadeln, F. 184—186°; in Alkali l. mit tief roter Farbe. — *Dihydrohumulinsäure*, $C_{15}H_{24}O_4$, aus Methylalkohol, F. 125°. — *i-Humulinsäure*, $C_{15}H_{22}O_4$, hellgelbe Nädelchen aus Methylalkohol, F. 143°, starke Säure, orangegelbe Alkalisalze, tiefblaue Rk. mit $FeCl_3$, entfärbt $KMnO_4$, reduziert Fehlingsche Lsg. beim Kochen, schwer flüchtig mit Wasserdampf, spaltet beim Kochen mit starkem Alkali ein noch nicht untersuchtes Keton ab; die Reduktion führt wieder Erwarten nicht zur Dihydrohumulinsäure; ist wahrscheinlich ein 1,3,4-Triketocyclopentanderiv. — *Monoanil der i-Humulinsäure*, $C_{21}H_{27}O_3N$, gelb, F. 90°, *Disemicarbazon*, $C_{17}H_{28}O_4N_6$, gelb, F. 170—171°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 102—12. Freiburg i. B., Univ.) Hesse.

K. v. Auwers und **O. Jordan**, *Zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung*. II. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 800; C. **1924**. II. 36.) Vff. gehen der auffälligen Erscheinung nach, daß das *o-Oxybenzophenonoxim*, dem nach der Meisenheimerschen Auffassung die syn-Konfiguration zukommt, sich nicht zu Phenylindoxazen anhydrisieren läßt, sowie der von Meisenheimer u. Meis (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 290; C. **1924**. I. 1784) hierfür gegebenen Erklärung. — Bei Darst. größerer Mengen des bekannten *o-Aceto-s.m-xylenoloxims* (F. 143°) wurde auch die stereoisomere Form aufgefunden, die bei 121° schm. u. von sd. verd. NaOH allmählich in die höher schm. Form umgelagert wird. Nach der elektrochem. Theorie von Beckmann, Liesche u. Correns (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 341; C. **1923**. I. 833) würde dem alkalibeständigen h-Oxim (143°) Formel I. (anti-Form), dem säurebeständigen n-Oxim (121°) Formel II. (syn-Form) zukommen. Allerdings kann I. durch Säuren nicht in II. umgewandelt werden, denn es erleidet schon durch k. CH_2O_2, Eg.-HCl, HCl 1 : 1, wenn auch langsam, Beckmannsche Umlagerung mit anschließender Anhydrisierung zu III., schnell u. quantitativ mit Beckmannschem Gemisch oder PCl_5 in Ä. II. liefert mit letzterem Reagens neben einem P-haltigen Hauptprod. ebenfalls, aber nur wenig III. I. sd. im Vakuum fast unzers., unter Atmosphärendruck geht es zwischen 180 u. 210° unter Abspaltung von W. in III. über. II. sd. unter 10 mm bei 180—185°, das Destillat enthält große Mengen I.; unter Atmosphärendruck entsteht ein Gemisch von III. u. einem dickfl. alkalilöslichen Prod. Die Chlorhydrate beider Oxime, die mit HCl-Gas in Ä. gewonnen werden, gehen beim Erhitzen auf 128—130° (bei I.) bezw. 145—150° (bei II.) in III. über. — Nimmt man die Formeln I. u. II. als zutreffend an, so ist die glatte B. von III. aus I. eine neue Stütze für die Meisenheimersche Regel. Die B. von III. aus II. durch PCl_5, welche die Umlagerung von II. in I. durch den frei werdenden HCl zur Voraussetzung hat, kann bei der Säurebeständigkeit von II. damit erklärt werden, daß HCl in indifferenten Medien oft umgekehrt wirkt wie wss. HCl. Die größere Neigung von I. zur Umlagerung ist auch insofern verständlich, weil wegen der Nebenvalenzen am aromat. Rest, die dem CH_3 fehlen, von vornherein Beziehungen jenes Restes zum N bestehen. — Dagegen trifft die

Meisenheimersche Annahme, daß die anti-Oxime infolge Betätigung von Restvalenzen besonders zur intramolekularen Wasserabspaltung neigen, für I. nicht zu, wie sein Verh. bei der Dest. (vgl. oben) zeigt. Selbst beim *o,o'-Dioxybenzophenonoxim* ließ sich die Rk. nicht verwirklichen, es sd. im Vakuum unzers. u. erleidet unter Atm.-Druck bei über 250° Beckmannsche Umlagerung unter B. von IV. Wasserentziehende Mittel sind entweder unwirksam oder bewirken ebenfalls Umlagerung, besonders glatt $KHSO_4$. Da *o-Aceto-p-kresoloxim* sich ebenso verhält, darf man folgern, daß aromat. o-Oxyketonoxime nicht zur Indoxazenbildung neigen u. daß o-Acylphenoloxime, die nur in einer Form bekannt u. in Oxazole überführbar sind, die anti-Form besitzen, besonders wenn das Acyl aliphat. Natur ist.

Dem *o-Oxybenzophenonoxim* wird von Meisenheimer u. Meis die syn-Form erteilt, da es mit mit PCl_5 Salicylsäureanilid u. sehr wenig 2-Phenylbenzoxazol gibt. Die B. des letzteren wird auf das anti-Oxim zurückgeführt, ohne daß über dessen Herkunft etwas gesagt wird. Nun haben v. Auwers u. Czerny (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 2692 [1898]) aus dem *o-Benzo-p-kresoloxim* mit PCl_5 außer *2-Phenyl-5-methylbenzoxazol* (VI.) reichlich *p-Kresotinsäureanilid* u. einen Phosphorsäureester erhalten. Neuerdings lieferte reinstes Oxim (F. 134—135°) mit PCl_5 bei —10° hauptsächlich VI., etwas *N-Benzoyl-o-amino-p-kresol* u. Spuren Phosphorsäureester, ein unreineres Oxim (F. 130—131°) dagegen weniger VI. (ca. $^2/_2$ des Rk.-Prod.). p-Kresotinsäureanilid u. einen Phosphorsäureester (F. 203—204°). Das Chlorhydrat des Oxims zers. sich beim Erhitzen auf 150° in entsprechender Weise. (Ein Indoxazen war auch hier nicht zu erhalten.) Zur Erklärung dieser Ergebnisse glauben Vff. die Möglichkeit eines verschiedenen Verlaufes der Beckmannschen Umlagerung bei ein u. demselben Oxim nicht von der Hand weisen zu dürfen, solange — wie im eben besprochenen Fall — der Nachweis eines isomeren Oxims nicht gelungen ist. Die Richtigkeit der Meisenheimerschen Regel soll dadurch nicht beeinträchtigt werden. Nach ihr wäre dem o-Benzo-p-kresoloxim im Gegensatz zum o-Oxybenzophenonoxim die anti-Form V. zu erteilen, u. da man es auf Grund seines Verh. gegen Alkali als das „alkalibeständige" Isomere betrachten darf, so folgt es auch der elektrochem. Theorie (vgl. oben), da das negativere p-Kresylradikal wandert. Dagegen versagt diese Theorie bei dem ebenfalls alkalibeständigen o-Oxybenzophenonoxim, denn hier wandert das weniger negative Phenyl; sie gestattet also das Verh. eines Oxims bei der Beckmannschen Umlagerung nicht sicher vorauszusagen.

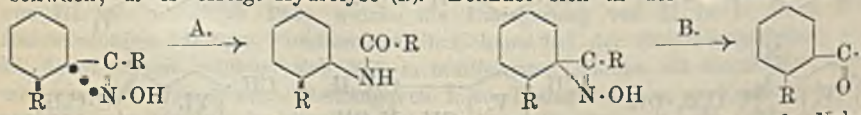
Schließlich wird an einigen Beispielen untersucht, wie weit die Meisenheimersche Regel auch für *Aldoxime* zutrifft. Rein chem. Betrachtungen, die hier nicht wiedergegeben werden können, führen dazu, in den unbekannten Formen des *Salicylaldoxims* u. *Benzoylacetaldoxims* syn-, in den bekannten Formen anti-Oxime zu erblicken, denn an Stelle ersterer treten, wo sie zu erwarten wären, die betreffenden Nitrile auf. Das bekannte Salicylaldoxim gibt nun bei der Beckmannschen Umlagerung Salicylsäureamid, d. h. entsprechend obiger Regel. — Ebenfalls auf Grund der Nitrilbildung käme dem *Mesitylaldoxim*, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH : N \cdot OH$, vom F. 179°



die syn-, dem Isomeren vom F. 124° die anti-Form zu. Letzteres gibt nun mit PCl_5 *Formmesidid*, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CHO$, d. h. im Sinne des alten Schemas u. entgegen obiger Regel.

h-o-Aceto-s.m-xylenoloxim (I.). Aus den Komponenten in überschüssiger 10%ig. NaOH (4 Tage), dann annähernd neutralisieren. F. 143°, Kp.$_{10}$ 180°. — *Dibenzoylverb.*, $C_{24}H_{21}O_4N$. Blättchen aus A., F. 143,5—144°. — *n-Oxim*, $C_{10}H_{13}O_2N$ (II.). Aus dem Filtrat von I. durch Ausäthern. Nädelchen aus Bzl. oder verd. CH_3OH, F. 121—121,5°, ll. in A., Ä., wl. in k. Bzl. Die alkoh.-ammoniakal. Lsg. gibt mit $NiSO_4$ nur eine Trübung, während bei I. ein dichter grauer Nd. fällt. — *Dibenzoylverb.*, $C_{24}H_{21}O_4N$. Blättchen aus A., F. 109—110°. — *2,4,6-Trimethylbenzoxazol* (III.). $HgCl_2$-Verb., Nadeln, F. 155°. — *o-Aceto-p-kresoloxim.* F. 145°, Kp.$_{14}$ 168—170°, Kp. 265—267°. Wird von P_2O_5 in sd. Bzl. oder $ZnCl_2$ (Wasserbad) kaum angegriffen, von PCl_5 in Ä., besser von $KHSO_4$ bei 150—160° (5 Min.) in *2,5-Dimethylbenzoxazol* (Kp.$_{10}$ 100—102°; $HgCl_2$-Verb., Nädelchen, F. 194,5—195,5°) übergeführt. — *o-Benzo-p-kresoloxim* (V.). Das Keton wird aus p-Kresylbenzoat u. $AlCl_3$ (120 bis 130°, $^3/_4$ Stde.) bequem erhalten. Reinigung des Oxims aus Eg., dann über das Chlorhydrat. F. 134—135°. — *o,o'-Dioxybenzophenonoxim.* Aus den Komponenten in sd. A. ($^3/_4$ Stde.). Nädelchen aus Bzl., F. 104—105°, nicht 99° (Graebe). Sublimiert unzers. — *2-[o-Oxyphenyl]-benzoxazol*, $C_{13}H_9O_2N$ (IV.). Nädelchen aus A., F. 120—121°. Wurde zum Vergleich aus o-Aminophenol u. Salol (200°, 1 Stde.) synthetisiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 26—36.) Lindenbaum.

Karl v. Auwers, Margarete Lechner und **Helmut Bundesmann,** *Zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung.* III. (II. vgl. vorst. Ref.) Die bei den Oximen des o-Aceto-s. m-xylenols u. seines Methyläthers ungewöhnlich leicht (schon mit sd. verd. HCl) eintretende Beckmannsche Umlagerung (vgl. v. Auwers u. Borsche, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48.** 1704; C. **1915.** II. 1181) veranlaßte Vff. zur Unters. einer größeren Anzahl Ketoxime (hauptsächlich von Acetophenonderivv.) in der gleichen Richtung. Sie wurden 1—1$^1/_2$ Stdn. mit der 20fachen Menge 17—18%ig. HCl gekocht, dann wurde unverändertes Oxim durch Ausäthern beseitigt, eingeengt, die etwa gebildete Aminoverb. abgeschieden u. in geeigneter Weise identifiziert. Es ergab sich, daß nur durch ein Alkyl oder OCH_3 o-substituierte Ketoxime teilweise oder ganz die Beckmannsche Umlagerung erleiden; ist dagegen der o-Substituent ein Halogen, OH, NO_2 oder NH_2, so erfolgt wie bei nicht o-substituierten Oximen nur Hydrolyse zum Keton. Ein weiter hinzutretender Substituent scheint in p zur Oximidoseitenkette im allgemeinen die Umlagerung zu begünstigen, womit die quantitativ verlaufende Umlagerung bei Besetzung der p- u. beider o-Stellungen gut im Einklang steht. Die Natur des anderen mit der Gruppe $>C:N \cdot OH$ verbundenen Radikals ist ohne jeden Einfluß. — Die Erklärung für diese Erscheinungen erblicken Vff., da elektrochem. u. ster. Gründe nicht in Betracht kommen, in der ungleichen Valenzbeanspruchung der einzelnen Elemente u. Gruppen. Verbraucht der o-Substituent viel C-Valenz, so kann das betreffende C-Atom nur entsprechend wenig für die Bindung des benachbarten, die Oximidoseitenkette tragenden C-Atoms hergeben, so daß an diesem Valenz verfügbar wird. Je größer letztere ist, um so leichter wird eine Bindung zwischen C u. N zustande kommen u. unter Lsg. der Seitenkette Umlagerung eintreten (A). Andernfalls sind die Nebenvalenzen zu schwach, u. es erfolgt Hydrolyse (B). Befindet sich in der anderen o-Stellung



ebenfalls ein stark valenzverbrauchender Substituent, so wird noch mehr Valenz am mittleren C-Atom frei, so daß A zur Hauptrk. wird. Diese Deutung beruht

ganz auf der Meisenheimerschen Theorie u. dient ihr als Stütze. — Weiter wäre zu folgern, daß Halogen, OH, NO_2 u. NH_2 wenig, Alkyl u. OCH_3 viel C-Valenz beanspruchen, was mit der Erfahrung jedoch nur teilweise übereinstimmt.

Versuche. Die Oxime wurden mit wenigen Ausnahmen in Ggw. überschüssigen Alkalis bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temp. dargestellt. Die im folgenden angeführten Spaltungszahlen geben den %-Gehalt der Spaltprodd. an Amin an, unverändertes Oxim ist nicht berücksichtigt. Wo keine Zahl angegeben ist, entsteht bei der Spaltung kein Amin, sondern nur Keton. — *o-Oxyacetophenonoxim.* F. 112—112,5°. — *o-Methoxyacetophenon.* $D.^{19,7}_4$ 1,0897, $n_\alpha^{19,7}$ = 1,53339, $n_\gamma^{19,7}$ = 1,56945, $E\Sigma$ für α = +0,83, für $\gamma-\alpha$ = +59%. — *Oxim.* Spaltung: 40% *o-Anisidin.* — *m-Methoxyacetophenonoxim,* $C_9H_{11}O_2N$. Öl, Kp.$_9$ 159°. — *p-Methoxyacetophenonoxim,* $C_9H_{11}O_2N$. Nädelchen aus Leichtbzn., F. 86—87°, ll. Na-Salz, Prismen. — *o-Aceto-o-kresol.* Aus o-Kresylacetat u. $AlCl_3$; Trennung vom p-Isomeren durch Dampfdest.; Reinigung über das Na-Salz. Kp. 235—237°, Kp.$_9$ 103—104°, $D.^{18,1}_4$ 1,1010, $n_\alpha^{18,1}$ = 1,54933, $n_\gamma^{18,1}$ = 1,58095, $E\Sigma$ für α = +1,31, für $\gamma-\alpha$ = +97%. — *Oxim,* $C_9H_{11}O_2N$. Nädelchen aus verd. A., Blättchen aus Leichtbzn., F. 132—133°, meist ll., lichtempfindlich. — *o-Aceto-o-kresolmethyläther,* $C_{10}H_{12}O_2$. Mit $(CH_3)_2SO_4$. Öl, Kp. 240°, Kp.$_{12}$ 115°, $D.^{19,1}_4$ 1,0610, $n_\alpha^{19,1}$ = 1,51930, $n_\gamma^{19,1}$ = 1,54869, $E\Sigma$ für α = +0,51, für $\gamma-\alpha$ = +37%. — *Oxim,* $C_{10}H_{13}O_2N$. Nadeln aus Bzn., F. 96 bis 97°, ll. in A., Bzl. Spaltung: wenig *1-Methyl-2-methoxy-3-aminobenzol.* — *p-Aceto-o-kresol.* Darst. vgl. oben. — *Oxim,* $C_9H_{11}O_2N$. Nadeln aus Bzl., F. 92,5—93,5°, ll. — *p-Aceto-o-kresolmethyläther,* $C_{10}H_{12}O_2$. Öl, Kp.$_{14}$ 145—146°. — *Oxim,* $C_{10}H_{13}O_2N$. Nadeln aus Leichtbzn., F. 101,5—102,5°, sll. — *a. o-Aceto-m-kresol.* Aus m-Kresylacetat u. $AlCl_3$ neben wenig p-Verb. Kp.$_8$ 101°. — *Semicarbazon,* $C_{10}H_{13}O_2N_3$. F. 233°. — *Oxim.* F. 103°. — *a. o-Aceto-m-kresolmethylätheroxim.* Spaltung: 80% *1-Methyl-3-methoxy-4-aminobenzol.* — *p-Aceto-m-kresol.* Darst. vgl. oben. — *Oxim,* $C_9H_{11}O_2N$. Nadeln aus Bzl. oder verd. A., F. 153—154°, ll. Spaltung: 80% *p-Amino-m-kresol.* — *p-Aceto-m-kresolmethyläther.* Kp.$_{14}$ 140—141°. — *Oxim,* $C_{10}H_{13}O_2N$. Prismen aus PAe., F. 81,5—82°, sll. Spaltung: 75% *p-Amino-m-kresolmethyläther.* — *Semicarbazon,* $C_{11}H_{15}O_2N_3$. Nadeln aus A., F. 194—195°. — *o-Aceto-p-kresoloxim* (vgl. vorst. Ref.). — *o-Aceto-p-kresolmethylätheroxim,* $C_{10}H_{13}O_2N$. Nädelchen aus Leichtbzn., F. 89—90°, ll. Spaltung: 33% *o-Amino-p-kresolmethyläther.* — *o-Aceto-p-kresoläthyläther,* $C_{11}H_{14}O_2$. Mit $(C_2H_5)_2SO_4$. Prismen aus CH_3OH oder PAe., F. 44—45°. — *Oxim,* $C_{11}H_{15}O_2N$. Aus CH_3OH, F. 107°, ll. — *Semicarbazon,* $C_{12}H_{17}O_2N_3$. Nädelchen aus A., F. 195—196°, ll. in CH_3OH, wl. in Bzl. — *o-Aceto-p-kresol-i-propyläther.* Aus dem Na-Salz mit C_3H_7Br (Rohr, 120—130°, 5 Stdn.). Gelbliches Öl, Kp.$_{15}$ 136—137°. — *Semicarbazon,* $C_{13}H_{19}O_2N_3$. Blättchen aus A., F. 174—175°. — *Oxim.* Gelbliche Nädelchen aus Bzl., F. 93°. (Dieses u. das vorige Oxim wurden auf Spaltung noch nicht untersucht.) — *o-Propio-p-kresoloxim,* $C_{10}H_{13}O_2N$. Prismen aus CH_3OH, F. 134—135°, ll. — *Semicarbazon,* $C_{11}H_{15}O_2N_3$. Nädelchen aus A., F. 211—212°. — *o-Propio-p-kresolmethylätheroxim.* Spaltung: wie bei der Acetoverb. — *o-Aceto-a. m-xylenol,* $C_{10}H_{12}O_2$. Aus a. m-Xylenolacetat u. $AlCl_3$ bei 120°. Platten, F. 53—54°, Kp.$_{16}$ 124,5—126°. Mit $FeCl_3$ tiefblau. — *Oxim,* $C_{10}H_{13}O_2N$. Krystalle aus PAe., F. 139,5—141°, sll. — *o-Aceto-a. m-xylenolmethyläther.* Kp.$_{14}$ 132 bis 133°. — *Oxim,* $C_{11}H_{15}O_2N$. Nädelchen aus Schwerbzn., F. 86—86,5°. Spaltung: 25% Amin (nicht identifiziert). — *o-Aceto-s. m-xylenolmethylätheroxim.* Spaltung: 100% *o-Amino-s. m-xylenolmethyläther.*

o-Methylacetophenonoxim, $C_9H_{11}ON$. Gelbliche Oktaeder aus Leichtbzn., F. 61,5 bis 63°, ll. Spaltung: 40% *o-Toluidin.* — *m-Methylacetophenonoxim,* $C_9H_{11}ON$. Nadeln aus Leichtbzn., F. 54—56°, ll. Na-Salz, Nadeln. — *a. Aceto-o-xyloloxim.* — *a. Aceto-m-xyloloxim,* $C_{10}H_{13}ON$. Kp.$_{16,5}$ 146°. Spaltung: 40% *a. m-Xylidin.* — *Semicarbazon,* $C_{11}H_{15}ON_3$. F. 185—187°. — *a. Propio-m-xyloloxim.* Kp.$_{18,5}$ 164,5°.

Erstarrte salbenartig (Gemisch von Isomeren?). Spaltung: wie beim vorigen. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{17}ON_3$. Nädelchen aus A., F. 158,5—160°, ll. außer in Ä., Bzn. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{17}H_{19}O_2N_3$. Gelbe Nadeln aus A., F. 154—155°, unl. in Bzn. — *a. Benzo-m-xyloloxim.* F. 121°. Spaltung: wie bei den vorigen. — *s. Methyl-m-xylylcarbinol*, $C_{10}H_{14}O$. Aus Acetaldehyd u. s. m-Xylyl-MgBr in Ä. u. Dampfdest. Öl, Kp.$_{12}$ 115—116°. — *s. Aceto-m-xylol*, $C_{10}H_{12}O$. Aus dem vorigen mit Beckmannscher Mischung. Gelbliches Öl, Kp. 236—237°. — *Oxim*, $C_{10}H_{13}ON$. Nädelchen aus CH_3OH, F. 114—114,5°, ll. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{16}H_{17}O_2N_3$. Gelbe Nadeln aus Xylol oder Eg., F. 179—180°, wl. — *Aceto-p-xyloloxim.* Kp.$_{15}$ 148 bis 149°, F. 57°. Spaltung: 37% *p-Xylidin.* — *Benzo-p-xyloloxim*, $C_{15}H_{15}ON$. Nadeln aus A., F. 135—135,5°, ll. Spaltung: wie beim vorigen. — *Aceto-p-diäthylbenzoloxim*, $C_{12}H_{17}ON$. Gelbliches Öl, Kp.$_{16}$ 168°. Spaltung: 35% *Amino-p-diäthylbenzol*, Kp.$_{11}$ 128—130°; *Benzoylverb.*, $C_{17}H_{19}ON$, F. ca. 130°. — *p-Dipropylbenzol*, $C_{12}H_{18}$. Durch Red. von p-Propylpropiophenon nach Clemmensen. Kp.$_{22}$ 109°, D.$^{19,4}_{4}$ 0,8563, $n_\alpha^{19,4} = 1,48775$, $n_\beta^{19,4} = 1,50136$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,54$, für $\beta-\alpha = +15\%$. — *Aceto-p-dipropylbenzol*, $C_{14}H_{20}O$. Aus dem vorigen mit CH_3COCl u. $AlCl_3$ in CS_2. Angenehm riechendes Öl, Kp.$_{14}$ 140—141°. — *Oxim*, $C_{14}H_{21}ON$. Öl, Kp.$_{18}$ 182°. Spaltung: 30% *Amino-p-dipropylbenzol*; *Benzoylverb.*, $C_{19}H_{23}ON$, Nadeln aus Leichtbenzin, F. 81—83°.

Methyl-o-chlorphenylcarbinol, C_8H_9OCl. Aus o-Chlorbenzaldehyd u. CH_3MgBr in Ä. Angenehm riechende Fl., Kp.$_{12}$ 115—116°. — *o-Chloracetophenon.* Aus dem vorigen mit Beckmannscher Mischung. Kp.$_{18}$ 113°, D.$^{16,6}_{4}$ 1,2016, $n_\alpha^{16,6} = 1,54453$, $n_\gamma^{16,6} = 1,57504$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,33$, für $\gamma-\alpha = +25\%$. — *Oxim.* Nadeln aus W., F. 112—113° (nicht 103°), meist ll. — *o-Jodacetophenon*, C_8H_7OJ. Aus o-Aminoacetophenon durch Diazork. u. Dampfdest. Gelbliches, sich bald bräunendes Öl, Kp.$_{12}$ 139—140°, D.$^{18,1}_{4}$ 1,7487, $n_\alpha^{18,1} = 1,61634$, $E\Sigma_\alpha = +0,50$. — *Oxim*, C_8H_8ONJ. Mit NH_2OH, HCl in wenig sd. A. ($1^1/_2$ Stdn.). Blättchen, F. 130—132°, ll. in A., Ä. — *o-Chlorbenzophenon.* Aus PAe., F. 52—56° (nicht 45,5°). — *Oxim.* Dargestellt wie das vorige, aber bei 125° (1 Tag). Aus Schwerbzn., F. 125° (nicht 121°). — *o-Brombenzophenonoxim.* Darst. bei 135° (2 Tage). — *o-Nitroacetophenonoxim.* Mit $(NH_2OH)_2, H_2SO_4$ in sd. verd. A. (1 Tag). — *o-Nitrobenzophenonoxim.* Nadeln aus verd. A., F. 122—123°, ll. in A., Ä., wl. in Bzl. — *o-Aminoacetophenonoxim* wird von sd. HCl nur wenig angegriffen. — Über die *o-Aminobenzophenonoxime* vgl. I. Mitt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 36—51. Marburg, Univ.) Lindenbaum.

W. Ipatjew und **N. Kljukwin**, *Die Pyrogenisation des Naphthalins unter der gemeinschaftlichen Wirkung der Oxyde von Aluminium und Nickel.* Nach den guten Erfolgen von Ipatjew u. Matow (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45.** 3205; C. **1913.** I. 157) mit einem aus *Ni-* + *Al-Oxyd* bestehenden Katalysator bei der Hydrierung von Naphthalin (vgl. auch Zelinsky u. Kommarewsky, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57.** 667; C. **1924.** I. 2407) haben Vft. die Rk. bei höherer Temp. untersucht. In den mit 40—60 g $C_{10}H_8$ u. 3 g Ni- + Al-Oxyd (zu gleichen Teilen) beschickten Hochdruckapp. wurde H bis zu 100 Atm. gedrückt. Die Rk. verlief bei 450 bis 480° in 25—30 Stdn. Die Restgase (geringe Menge) bestanden zu ca. 90% aus H, außerdem war etwas CH_4 vorhanden. Das Rk.-Prod., eine braune, opalescierende, $C_{10}H_8$ abscheidende Fl., wurde in 19 zwischen 45 u. 205° sd. Fraktionen zerlegt. Die Fraktionen bis 195° bestanden fast ganz aus Bzl.-KW-stoffen (ca. 30%), von denen *Bzl.*, *Toluol* u. *o-Xylol* nachgewiesen wurden, die höher sd. Fraktionen aus *Naphthalin* (ca. 20%) u. *Tetralin* (Rest). — Danach zerfällt bei der hohen Temp. das Tetralin im Moment seiner Entstehung, u. zwar ein beträchtlicher Teil unter Aufspaltung des hydrierten Kerns u. B. von Bzl.-KW-stoffen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 1—3.) Lindenbaum.

W. Ipatjew und **N. Kljukwin**, *Polymerisationserscheinungen unter der gemein-*

schaftlichen Einwirkung von Aluminiumoxyd und metallischem Eisen bei hohen Temperaturen und Drucken. Da frühere Verss. über die Polymerisation des *Äthylens* in Ggw. von Al_2O_3 unter Druck bei 400—450° Prodd. geliefert hatten, die nur 35 bis 37% unter 150° sd. Anteile, im übrigen hochmolekulare KW-stoffe enthielten, wurde jetzt das C_2H_4 im Moment seiner B. aus A. der Polymerisation ausgesetzt u. dabei eine wesentlich höhere Ausbeute an niedrig sd. KW-stoffen erzielt. In einem Hochdruckapp. mit innerem Eisenrohr wurden 80 ccm A. u. 6 g Al_2O_3 6 Stdn. auf 530—540° erhitzt, der Maximaldruck betrug 240—260 Atm. Dabei entwickelten sich ca. 19—20 l Gas, das neben CH_4 u. H als Hauptbestandteilen 16—20% CO_2 u. 5—7% CO enthielt. Das Rk.-Prod. bestand aus 2 Schichten, im Mittel einer oberen von 22 u. einer unteren von 30—34 ccm. Beide Schichten enthielten reichlich (die obere bis zu 35%) wasserl. Verbb., in denen mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen wurden: *Acetaldehyd*, *Aceton*, *i-Propylalkohol*, *Methyläthylketon*, *Methyläthylcarbinol*; wahrscheinlich war auch *Acetal* zugegen. Der in W. unl. Rest bestand vorwiegend aus *Polymethylen-KW-stoffen*, u. zwar *Olefinen*. Die Mengen der einzelnen Prodd. ließen sich nicht quantitativ bestimmen; in der unteren Schicht dürften ca. 20% i-Propylalkohol u. Aceton enthalten sein.

Das Auftreten der O-haltigen Verbb. ist überraschend, da bekanntlich die Dehydratation des A. schon gegen 400° vor sich geht, die B. von Aldehyd unter dem Einfluß von Fe jedoch erst oberhalb 500° einsetzt, die letztere Rk. also eigentlich nicht zu erwarten war. Sie tritt jedoch unter den Versuchsbedingungen u. dem Einfluß der Eisenwände ebenfalls ein, u. weiterhin wird der Aldehyd unter der Wrkg. des Al_2O_3 polymerisiert. Letztere Rk. läßt die Analogie zwischen einem anorgan. Katalysator u. einem Enzym erkennen, denn Al_2O_3 wirkt hier auf Aldehyd in der gleichen Weise (vgl. unten II.) polymerisierend wie die kürzlich von NEUBERG entdeckte „Carboligase". — Die Polymerisationsmöglichkeiten u. die weitere B. obiger Rk.-Prodd. gibt folgendes Schema wieder:

$$\text{I.}\quad 2\,CH_3\cdot CHO \longrightarrow CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO \longrightarrow$$
$$CO + CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3 \longrightarrow H_2 + CH_3\cdot CO\cdot CH_3$$
$$CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO \xrightarrow{\text{Red.}} CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3 \longrightarrow H_2 + CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$$
$$\text{II.}\quad 2\,CH_3\cdot CHO \longrightarrow CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_3 \xrightarrow{\text{Red.}} CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$$
$$\text{oder}\quad CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$$
$$\text{III.}\quad 2\,CH_3\cdot CHO \longrightarrow CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3\cdot CH_2\cdot OH + CH_3COOH$$
$$2\,CH_3COOH = CO_2 + H_2O + CH_3\cdot CO\cdot CH_3$$

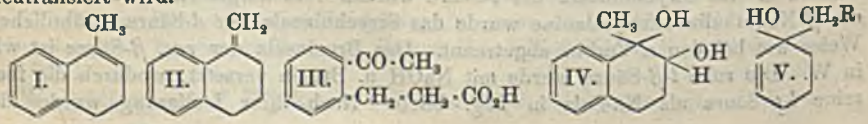
Aus der Menge der gebildeten CO_2 berechnet sich, daß ca. die Hälfte des angewendeten A. in Aldehyd zerfällt, der nach III. der Cannizzaroschen Rk. unterliegt. Ein gewisser Teil des übrigen u. des nach III. neu gebildeten A. zerfällt ebenfalls in Aldehyd, dieser aber erleidet die Umwandlungen I. (B. von CO) u. II. Der Rest des A. zers. sich in C_2H_4 u. H_2O, ersteres wird polymerisiert. — Hinsichtlich der Arbeitsweise muß auf das Original verwiesen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 4—12. Leningrad, Artill.-Akad.) LINDENBAUM.

William Morris Colles und **Charles Stanley Gibson**, *Die α- und β-Naphthalinsulfonylalanine.* Die Trennung der opt.-akt. α-Naphthalinsulfonylalanine wurde durch Brucin u. Strychnin nach der Methode von GIBSON u. SIMONSEN (vgl. Journ. Chem. Soc. London **107**. 798; C. **1915**. II. 1017) durchgeführt. Das Brucinsalz der *d*-Säure u. das Strychninsalz der *l*-Säure wurden rein dargestellt. Zur Trennung der β-Naphthalinsulfonylalanine wurde das Strychninsalz der *d*-Säure in ähnlicher Weise wie bei den α-Verbb. abgetrennt. Das Brucinsalz der *rac.* β-Säure ist wl. in W. Die rohe *l*-β-Säure wurde mit NaOH u. Brucin versetzt, wodurch die fast reine *l*-β-Säure als Na-Salz in Lsg. blieb. Nach ihrer Isolierung wurde die

l-β-Säure in das NH_4-Salz übergeführt u. einmal aus A. umkrystallisiert rein erhalten. Die opt. Drehung der β-Naphthalinsulfonylalanine ist von umgekehrtem Vorzeichen als die der opt.-akt. Alanine, von denen ausgegangen war. Die inakt. α- u. β-Naphthalinsulfonylalanine sind *rac.* Verbb., von welchen der F. der *rac.* α-Säure tiefer liegt als die der akt. Formen, während die β-Racemate höher schm. als die akt. Isomere. Die opt. Drehung der Na- u. NH_4-Salze der *d*- u. *l*-β-Naphthalinsulfonylalanine ist vom gleichen Vorzeichen wie bei den freien Säuren in A. Dagegen ist jene der akt. α-Naphthalinsulfonylalanine in A. u. in Aceton von entgegengesetztem Vorzeichen als die der Salze in W. Die Salze der β-Naphthalinsulfonylalanine haben größere Drehung aufzuweisen als die isomeren α-Verbb.

Versuchsteil. *d,l-α-Naphthalinsulfonylalanin*, $C_{13}H_{13}O_4NS$, Nadeln vom F. 133,5° aus viel h. W. oder Bzl. — *d,l-β-Naphthalinsulfonylalanin*, Nadeln aus Bzl., F. 150—150,5°. — NH_4-Salz, Nadeln aus A. — *Brucinsalz* des *d-α-Naphthalinsulfonylalanins*, Nadeln aus A. vom F. 145°, $[\alpha] = -12,3°$. — *Strychninsalz* des *l-α-Naphthalinsulfonylalanins*, Blättchen aus W., Nadeln aus verd. A., F. 132°, $[\alpha] = -19,63°$. — *Strychninsalz* des *d-β-Naphthalinsulfonylalanins*, Nadeln aus A. vom F. 197°, $[\alpha] = -9,94°$ (in A.). — *Brucinsalz* des *d,l-β-Naphthalinsulfonylalanins*, aus h. W. Nadeln vom F. 188,5°, $[\alpha] = -19,9$ (in A.). — *d-α-Naphthylsulfonylalanin*, Prismen aus Bzl., F. 141,5—142,5°, $[\alpha] = +34,58°$ u. $+40,77°$ (in W.), $[\alpha] = +23,01°$ (in A.), $[\alpha] = -22,76°$ (in Aceton). — *l-α-Naphthalinsulfonylalanin*, aus Bzl., F. 141,5—142,5°, $[\alpha] = -34,52°$ (als Na-Salz in W.), $[\alpha] = +23,01°$ (in A.), $[\alpha] = +22,4°$ (in A.). — *d-β-Naphthalinsulfonylalanin*, *NH_4-Salz* aus A. Nadeln, $[\alpha] = +44,13°$ (in W.). Freie Säure, F. 127—128°, $[\alpha] = +51,74°$. — *l-β-Naphthalinsulfonylalanin*, Nadeln aus Bzl., F. 127—128°, $[\alpha] = -22,0°$ (in A.). — *NH_4-Salz*, $[\alpha] = -44,2°$ (in W.). (Journ. Chem. Soc. London **125**. 2505—10. 1924. Cairo, School of Med.; London, Guys Hosp. Med. School.) Horst.

K. v. Auwers, *Über 1-Methyl-Δ^1-dihydronaphthalin.* Die Vermutung, daß das durch Dehydratation von 1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthol-1 gewonnene *1-Methyl-Δ^1-dihydronaphthalin* (I.) das isomere II. enthalte (vgl. Liebigs Ann. **415**. 163; C. **1918**. II. 347), hat sich als richtig erwiesen. — Zunächst wurde das Pikrat vom F. 142° als das bereits beschriebene des *α-Methylnaphthalins* erkannt, was auf eine leichte Dehydrierbarkeit von I. schließen läßt. I. übertrifft darin anscheinend das Δ^1-Dihydronaphthalin. — Daraufhin wurde die Dehydratation des Carbinols unter milderen Bedingungen vorgenommen: 1. mit k. 95%ig. CH_2O_2, Aufnehmen in Ä., Waschen, Vakuumdest. oder einfaches Absaugen des Ä.; 2. Erwärmen mit $KHSO_4$ im Vakuum u. H-Strom u. sofortiges Übertreiben; 3. mit Grignardreagens u. Vakuumdest. im H-Strom. Die $E\Sigma$-Werte des so gewonnenen Prod. lagen merklich höher als die der analog gebauten α-Alkylstyrole, $C_6H_5 \cdot CR : CH_2$, während zwischen dem Δ^1-Dihydronaphthalin u. den Styrolen Übereinstimmung herrscht. Aufklärung brachte die Oxydation. Diese lieferte außer der Ketosäure III. u. dem Glykol IV., das nach den Ausführungen von Straus u. Rohrbacher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 48; C. **1921**. I. 534) als cis-cis-Form angesehen wird, auch *α-Tetralon*, womit die Ggw. von II. (etwa 10—20%) neben I. erwiesen u. die Höhe der $E\Sigma$-Werte verständlich ist. — Das Carbinol steht also nach dem Verlauf der Dehydratation, wie zu erwarten war, zwischen den gesätt. hydroaromat. Carbinolen u. den ungesätt. Carbinolen vom Typus V., indem die der Carbinolgruppe benachbarte Doppelbindung von denen des Benzolringes weitgehend neutralisiert wird.

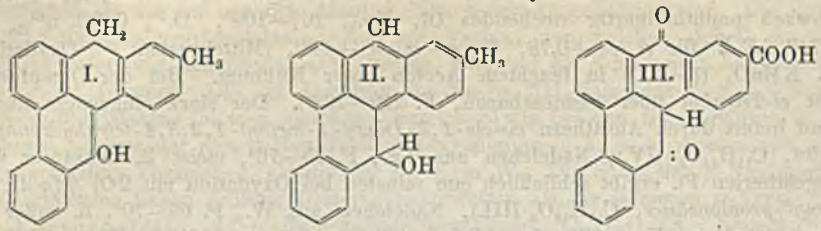


Das Carbinol wurde jetzt mit CH_3MgBr dargestellt. — Gemisch von *1-Methyl-Δ^1-dihydronaphthalin* (I.) u. *1-Methen-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin* (II.), $C_{11}H_{12}$. Schwach naphthalinartig riechendes Öl, Kp.$_{20}$ 107—109°, D.$^{20}_4$ 0,992, n^{20}_{He} = 1,5748, $E\Sigma$ für α = +0,78, für $\gamma-\alpha$ = +44% (Mittelwerte). — Oxydation mit $KMnO_4$ (1—3 O) in feuchtem Aceton unter Kühlung. Bei der Dampfdest. geht *α-Tetralon* über (Semicarbazon, F. 219—223°). Der stark eingeengte Rückstand liefert durch Ausäthern *cis-cis-1,2-Dioxy-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin*, $C_{11}H_{14}O_2$ (IV.), Nädelchen aus Lg., F. 75—76°, meist ll. Ansäuern der ausgeätherten Fl. ergibt schließlich (am reinsten bei Oxydation mit 2 O) *β-[o-Acetophenyl]-propionsäure*, $C_{11}H_{12}O_3$ (III.), Nädelchen aus W., F. 69—70°, ll. außer in PAe.; *Äthylester*, Kp.$_{15}$ 160—163°, D.$^{12,2}_4$ 1,0992, $n_\alpha^{12,2}$ = 1,52618, $n_\beta^{12,2}$ = 1,54327, $E\Sigma$ für α = +0,71, für $\beta-\alpha$ = +35%; *Oxim*, $C_{11}H_{13}O_3N$, gelbliche Nädelchen aus Bzl. + Lg., F. 123°; *Semicarbazon*, aus W., F. 129—131°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 151—56. Marburg, Univ.) Lindenbaum.

W. A. Roth und **R. Lassé**, *Verbrennungswärme der Dekahydro-Naphthaline und der Dekalone.* (Vgl. Hückel, S. 956.) Die Dekaline werden mit „brennbarem Deckel" untersucht (Zellondeckel, der mit Vaselin aufgeklebt wird); vgl. W. A. Roth u. H. Wallasch, Liebigs Ann. **407**. 134; C. **1915**. I. 292); Eichung mit Benzoesäure (6324,5 cal. pro g), daneben mit Naphthalin (9614 cal. pro g). Die nach Clemmensen aus Dekalonen hergestellten Dekaline geben zu niedrige Verbrennungswärmen. Verbrennungswärme von *cis-Dekalin* (aus techn. Material herausfraktioniert u. aus Oktalin reduziert) 10858 ± 7 cal. pro g; von *trans-Dekalin*, wo die entsprechenden Präparate stärker differieren, 10836 ± 8 cal. pro g. Wenn das trans-Dekalin rein gewesen ist, beträgt die Umwandlungswärme cis ⟶ trans 3,0 kcal. Das cis-Dekalin ist auch therm. mit Willstätters u. dem von Roth u. v. Auwers untersuchten Präparat (Liebigs Ann. **407**. 161; C. **1915**. I. 293) ident.; das trans-Dekalin gibt eine kleinere Verbrennungswärme als Lerouxs Präparat (C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 384; C. **1910**. I. 1059), was sich vielleicht durch Lerouxs andere Eichung erklärt. Bei *cis-* u. *trans-Dekalon* ist die Verbrennungswärme gleich (9204 cal. pro g). Eine Erklärung dafür müssen weitere Verss. mit anderen Präparaten bringen. (Liebigs Ann. **441**. 48—53. Braunschweig, Techn. Hochsch.) W. A. Roth.

Alfred Schaarschmidt, C. Mayer-Bugström und **Johann Sevon**, *Neue Kondensationsprodukte aus Anthracen und Phenanthren.* I. Verss. mit Anthracen u. Phenanthren in Ggw. von $AlCl_3$ in aromat. KW-stoffen zeigten, daß Kondensationsrkk. eingeleitet werden, bei denen neben einer Selbstkondensation des Anthracens u. Phenanthrens eine Kondensation dieser Ringsysteme mit den aromat. KW-stoffen einhergeht. 2 Mol. $AlCl_3$, 1 Mol. *Anthracen* u. 9 Mol. *Benzol* geben beim Durchleiten von O bei 50° eine grünschwarze M., die sich mit W. in die rotgefärbte, benzol. Lsg. der Reaktionsprodd. zerlegt, während das $AlCl_3$ in das W. geht. Das Kondensationsprod. ist sll. in aromat. KW-stoffen mit carminroter Farbe, swl. dagegen in Eg.; Vf. nimmt deshalb an, daß das hochmolekulare Kondensationsprod. in Bzl. weitgehend in niedrig molekulare Reste mit dreiwertigem C dissoziiert. Danach läge eine neue Klasse von KW-stoffen vor, die je nach dem Lösungsm. mehr oder weniger in monomolekularem rotgefärbten Zustand vorhanden, in fester Form dagegen bimolekular u. rotbraun gefärbt sind. Bei der Kondensation mit katalyt. Mengen von $AlCl_3$ werden noch stark anthracenhaltige Prodd., beim Durchleiten von HCl weniger anthracenhaltige Prodd. erhalten. — Beim Arbeiten mit molekularen $AlCl_3$-Mengen u. Einleiten von HCl tritt eine wesentliche Menge des Lösungsm. mit in Rk. — Beim *Phenanthren* liefern katalyt. Mengen $AlCl_3$ ganz wenig Kondensationsprod. — *Aluminiumchlorid* übt eine stark labilisierende Wrkg. auf H-Atome, die an ungesätt. C-Atome gebunden sind, aus, wenn es sich an diese

ungesätt. Bindung addiert, so daß derartig gebundener H auf andere ungesätt. Moleküle reduzierend wirkt oder mit O direkt oxydiert werden kann. — 60 g



Phenanthren geben mit 320 g *m-Xylol* u. 100 g $AlCl_3$ bei 50° im CO_2-Strom *Verb.* $C_{22}H_{16}O$ (I. bezw. II.); citronengelb bis oliv gefärbte Nadeln, aus Bzl., stark lichtbrechend, l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv roter Farbe u. grünlicher Fluorescenz, unl. in Soda u. NaOH; F. 218°. — I. gibt in sd. Eg. mit Chromsäureanhydrid die *Carbonsäure* $C_{22}H_{12}O_4$ (III.); grünlichgelbe Krystalle aus Eg., F. 282°, wobei Sublimation beginnt; die Lsg. in H_2SO_4, Lauge etc. ist gelb; zeigt mit NaOH + Zn-Staub die Liebermannsche Rk. — III. gibt in NH_3 mit Zn-Staub *Verb.* $C_{22}H_{16}O_2$, weiße Nadeln aus A., F. 168°. Gibt bei der Oxydation wieder III. zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 156—60. Berlin, Techn. Hochschule.) Busch.

K. v. Auwers und **W. Kohlhaas**, *Zur Spektrochemie der Thiophenderivate.* Eine größere Anzahl von *Thiophenderivv.* wurde spektrochem. untersucht. Die Hauptergebnisse gibt folgende Tabelle wieder.

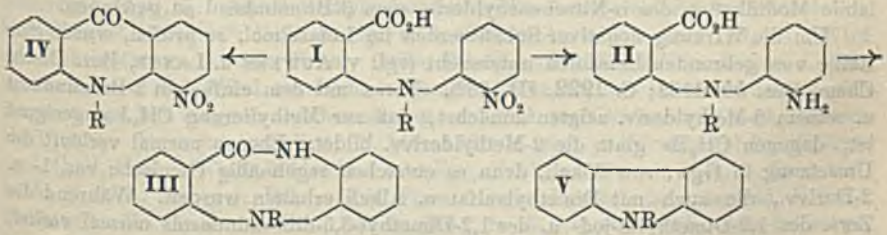
Name	$D.^{20}_4$	n^{20}_{He}	$E\Sigma_\alpha$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$
Thiophen	1,064	1,529	—1,31	— 3%
α-Thiotolen	1,018	1,522	—0,77	+ 1
α-Äthylthiophen	0,992	1,513	—0,64	+ 2
α-Propylthiophen	0,970	1,507	—0,52	+ 1
α-Isoamylthiophen	0,941	1,498	—0,42	+ 5
α-[o-Methylbenzyl]-thiophen	1,083	1,586	—0,35	+ 9
α-Chlorthiophen	1,278	1,548	—0,75	± 0
α-Bromthiophen	1,684	1,587	—0,37	+ 3
β-Thiotolen	1,022	1,521	—0,88	± 0
α,α′-Dimethylthiophen	0,985	1,514	—0,44	+ 7
α,α′-Dibromthiophen	2,141	1,630	—0,27	+12
β,β′-Dimethylthiophen	0,989	1,520	—0,26	+ 5
α-Acetothienon	1,170	1,567	+0,33	+51
α-Propiothienon	1,131	1,556	+0,22	+45
α-Butyrothienon	1,098	1,542	+0,31	+41
α-Isovalerothienon	1,062	1,536	+0,34	+42
α-Thienylglyoxylsäureäthylester	1,247	1,554	+0,75	+90
α-Benzothienon	—	—	+0,88	+61
α-Methyl-α′-acetothienon	1,123	1,563	+0,74	+74
α-Äthyl-α′-acetothienon	1,079	1,551	+0,90	+63
α-Propyl-α′-acetothienon	1,061	1,545	+0,76	+63
α-Thiophencarbonsäureäthylester	1,159	1,526	+0,16	+30
α-Nitrothiophen	—	—	+0,74	—

Demnach bestätigt die Thiophengruppe in bester Weise die spektrochem. Grundregeln. Die Neutralisation innerhalb des Thiophenringes beschränkt sich nicht auf die „freie" Affinität der Partialvalenzen, sondern auch ein Teil der Affinität der Doppelbindungen selbst wird dazu verbraucht, so daß das Thiophen opt. gesättigter erscheint, als die Formel erwarten läßt, was in den kräftigen Depressionen zum Ausdruck kommt. „Störende" Substituenten (Alkyl, Halogen) verkleinern die Depressionen oder verwandeln sie in Exaltationen, wobei ein Unterschied in den

Stellungen α u. β nicht hervortritt. Enthält die Seitenkette eine Doppelbindung, die mit einer solchen des Kerns eine „aktive" Konjugation bilden kann (Ketone), so werden die Depressionen der Stammkörper in Exaltationen umgewandelt, die denjenigen der analogen Benzolderivv. im Brechungsvermögen fast gleichkommen, im Zerstreuungsvermögen sie noch übertreffen. Das Gleichgewicht im Thiophenring ist offenbar labiler als im Benzolring, was auch im chem. Verh. zum Ausdruck kommt. — Das opt. Verh. der Thiophenderivv. ist mit der alten, richtig verstandenen (vgl. v. AUWERS, LIEBIGS Ann. **415**. 139; C. **1918**. II 347) Thiophenformel genügend vereinbar, allerdings werden die feineren Abstufungen durch keine der vorgeschlagenen Formeln erklärt.

Im Anschluß an diese Unterss. wird noch über 2 Thionaphthenderivv. berichtet. — Das *Methylthionaphthen* (F. 52°) von WEISSGERBER (Brennstoffchemie **2**. 1; C. **1921**. II. 709) lieferte folgende Werte: $D.^{99,7}_4$ 1,0490, $n_\alpha^{99,7} = 1,57608$, $n_\beta^{99,7} = 1,60204$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,11$, für $\beta-\alpha = +45\%$. Bringt man wegen der hohen Vers.-Temp. die Korrektur von —0,25 an, so stimmen die Werte mit den Konstanten der α-Alkylcumarone überein. Die Verb. ist daher als *α-Methylthionaphthen* anzusprechen. — *Der Thionaphthen-2-carbonsäureäthylester* von WEISSGERBER u. KRUBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 1560; C. **1920**. IV. 609) gab folgende Werte: $D.^{55,4}_4$ 1,1720, $n_\alpha^{55,4} = 1,58370$, $n_\beta^{55,4} = 1,61332$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,42$, für $\beta-\alpha = +79\%$. Dieselben stimmen mit denen des α-Cumarilsäureäthylesters weitgehend überein. — Die Beobachtungen von WEISSGERBER u. KRUBER, daß Thionaphthen mit Na oder $NaNH_2$ unter Ersatz von 1—2 H-Atomen durch Na, ferner mit Grignardreagenzien reagiert, bieten nach neueren ähnlichen Beobachtungen keinen Anlaß, die alte Thionaphthenformel aufzugeben. (Journ. f. prakt. Ch. **108**. 321—31. 1924. Marburg, Univ.) LINDENBAUM.

Harold Burton und **Charles Stanley Gibson**, *Eine neue Methode zur Darstellung von 9-Alkylcarbazolen.* (Vgl. STEVENS u. TUCKER, Journ. Chem. Soc. London **123**. 2145; C. **1923**. 123. 2145.) Wird *N-Methylanthranilsäure* mit *o-Nitrobrombenzol* in Ggw. von K_2CO_3 u. Cu-Pulver kondensiert, so gelangt man zu *N-Methyl-2'-nitrodiphenylamin-6-carbonsäure* (I) u. durch Red. zur entsprechenden Aminosäure II, deren Acetylderiv. beim Erhitzen über den F. in das Lactam III übergeführt werden kann. Wenn I mit konz. H_2SO_4 erhitzt wird, geht diese Säure zu einem kleinen Betrag in *N-Methyl-9-nitroacridon* (IV) über. Durch Diazotierung von II u. nachträgliche Behandlung mit NaOH wird *9-Methylcarbazol* (V) in guter Ausbeute erhalten.



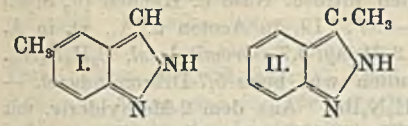
Versuchsteil. *N-Methyl-2'-nitrodiphenylamin-6-carbonsäure*, $C_{14}H_{12}O_4N_2$ (I), aus Methylanthranilsäure, o-Bromnitrobenzol, K_2CO_3, Amylalkohol u. wenig Cu-Pulver durch 4-std. Kochen. Aus A. tiefrote Prismen vom F. 136—137° (Zers.). — *N-Methyl-2'-aminodiphenylamin-6-carbonsäure*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$ (II), aus I durch Red. mit NH_3 u. Ferrosulfat. Mit SO_2 fällen. F. 130° (Zers.). — *Anhydro-N-methyl-2'-aminodiphenylamin-6-carbonsäure* (Lactam), $C_{14}H_{12}ON_2$ (III), entsteht durch Erhitzen von II über den F. oder durch Lösen von II in sd. Xylol oder durch Verdampfen der wss. Lsg. des NH_4-Salzes der Aminosäure; Blättchen aus Xylol oder A. vom F. 213

bis 214°. — *2'-Acetylamino-N-methyldiphenylamin-6-carbonsäure*, aus der Aminosäure mit Essigsäureanhydrid, Nadeln aus verd. A. vom F. 194°. — *Ag-Salz*, $C_{16}H_{15}O_3N_2Ag$, Blättchen. — *N-Methyl-9-nitroacridon*, $C_{14}H_{10}O_3N$ (IV), aus I durch Erhitzen mit 96% H_2SO_4 (3 Stdn., Wasserbad), gelbe Prismen aus Xylol vom F. 176—177°. — *9-Methylcarbazol* (V), Darst. durch Diazotieren von II, aus A. Nadeln vom F. 88°. — *Pikrat*, F. 147°. — *N-Äthyl-2'-nitrodiphenylamin-6-carbonsäure*, $C_{15}H_{14}O_4N_2$ (I), aus A. gelbe Primen vom F. 135—136°. [— *N-Äthyl-2'-aminodiphenylamin-6-carbonsäure*, $C_{15}H_{16}O_2N_2$ (II), F. 98°. — *Acetylderiv.*, $C_{17}H_{18}O_3N_2$, Nadeln aus A., F. 145 bis 146°. — *Lactam* der N-Äthylverb., $C_{14}H_{14}ON_2$ (III), aus A. Prismen vom F. 234 bis 235°. — *9-Äthylcarbazol* (V), Nadeln aus A. vom F. 67—68°. — *Pikrat*, Nadeln vom F. 104—105°. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 2501—4. 1924. London, Guys Hosp. Med. School.) Horst.

K. v. Auwers und **A. Lohr**, *Über alkylierte und halogenierte Indazole.* Es wurde am *5-* (I.) u. *3-Methylindazol* (II.) untersucht, ob sich auch bei den Indazolen ein ähnlicher Einfluß von Substituenten geltend macht wie in der Pyrazolgruppe u. bei den Tetrahydroindazolen (vgl. v. Auwers, Buschmann u. Heidenreich, Liebigs Ann. **435**. 277; C. **1924**. I. 2132). I. erwies sich bei der Alkylierung als vollkommenes Gegenstück zum Stammkörper: mit Halogenalkylen (100°) lieferte es ausschließlich 2-Derivv., in Ggw. von Alkali 1- u. 2-Isomere nebeneinander u. zwar bei der Methylierung u. Äthylierung etwa zu gleichen Teilen, bei der Allylierung u. Benzylierung überwiegend 1-Deriv.; bei der direkten Benzylierung (170°) wurde trotz gleicher Arbeitsweise vielfach fast nur 1-Deriv., oft dagegen fast nur 2-Deriv. gewonnen (vgl. Auwers u. Schaich, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 1745; C. **1921**. III. 1240). Weitgehende Übereinstimmungen mit den Stammverbb. zeigten auch die 2-Carbonsäureester des 5-Methylindazols. Die Unters. von II. zeigte, daß die Stabilitätsverhältnisse der Py-Alkylindazole wesentlich anders als die der Pyrazole sind. So war bei der direkten Benzylierung des 3-Methylindazols ein orientierender Einfluß des Methyls nicht zu erkennen; bei den Verss. bildeten sich Gemische von 1- u. 2-Deriv., in denen das erste etwas überwog. Anlagerung von CH_3J an die isomeren N-Benzylderivv. u. Zers. der beiden Indazoliumsalze ergab nur das 1-Benzyl- u. das 2-Methylderiv. Ferner führte die Unters. von II. trotz früherer Mißerfolge zur Darst. von raumisomeren 2-Acylverbb. u. zwar des o- u. p-Nitrobenzoylderiv. des 3-Methylindazols in je 2-Formen, die in jeder Hinsicht den entsprechenden Derivv. des einfachen Indazols ähneln. Immerhin beeinflußt der in 3-Stellung befindliche Substituent die Beständigkeit dieser Verbb.; z. B. war es unmöglich, eine labile Modifikation des o-Nitrobenzoylderiv, vom 3-Bromindazol zu gewinnen.

Um die Wirkung negativer Substituenten im Indazolmol. zu prüfen, wurde eine Reihe von gebromten Indazolen untersucht (vgl. v. Auwers u. Lange, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 1139; C. **1922**. III. 262). Verss. mit dem einfachen 3-Bromindazol u. seinem 5-Methylderiv. zeigten zunächst, daß zur Methylierung CH_3J ungeeignet ist, dagegen CH_3Br glatt die 2-Methylderivv. bildet. Ebenso normal verläuft die Umsetzung in Ggw. von Alkali, denn es entstehen regelmäßig Gemische von 1- u. 2-Derivv., die auch mit Dimethylsulfat u. Alkali erhalten wurden. Während die Zers. des 1,2-Dimethyl-3-jod- u. des 1,2-Dimethyl-3,5-dibromindazols normal verlief, d. h. unter ausschließlicher B. der betreffenden 1-Methylderivv., entstand davon abweichend bei der Spaltung des 1,2,5-Trimethyl-3-bromindazoliumjodids ein Gemisch von 1- u. 2-Methylderiv.; anscheinend hat hier das 3-ständige Br den Austritt des 2-ständigen CH_3 erschwert. — Bei den Bromderivv. des Indazols wird durch Eintritt eines Br-Atoms in den Benzolkern des Indazols der bas. Charakter abgeschwächt; das 5,7-Dibromindazol bildet bereits kein Pikrat mehr, geht nur schwer in konz. HCl, löst sich dagegen leicht in h. NaOH; das Tribromindazol ist nur sauer. Die 3-Halogenindazole liefern im allgemeinen keine Pikrate, da sie mehr

Säuren als Basen sind. — Zur Darst. von 3-Halogenindazolen wurden die Indazole in alkal. Aufschlämmung mit NaOCl, NaOBr bezw. J behandelt, wobei Ausbeute u. Reinheit der Prodd. stets sehr befriedigend waren.



Versuche. Methylderivv. des Indazols. *2-Äthyl-5-methylindazol*, $C_{10}H_{12}N_2$. Schwach gelbliches Öl, Kp.$_{15}$ 151°. Pikrat, gelbe Prismen, F. 160—161°; wl. in k. A., zl. in h. W., ll. in h. A. u. Bzl. — *1-Äthyl-5-methylindazol*, $C_{10}H_{12}N_2$. Schwach gelbliches Öl, Kp.$_{12}$ 125—126°. Pikrat, grünstichig-gelbe Nädelchen, F. 146—147°; Löslichkeit wie die des Isomeren. — *2-Allyl-5-methylindazol*, $C_{11}H_{12}N_2$. Gelbliches Öl, Kp.$_{12}$ 146—147°. Pikrat, goldgelbe Nadeln (aus A.), F. 137,5—138,5°; zwl. in Ä. — *1-Allyl-5-methylindazol*, $C_{11}H_{12}N_2$. Dickflüssiges Öl, Kp.$_{12}$ 137—138°. Pikrat, F. 115—116°. — *2-Benzyl-5-methylindazol*, $C_{15}H_{14}N_2$. Weiße Prismen (aus Bzn.), F. 41,5—42,5°, Kp.$_{15}$ 214—215°. Sll. in organ. Lösungsmm. (außer Lg.). Pikrat, grünstichig-gelbe Blättchen (aus A.), F. 151—152°, wl. in Ä. — *1-Benzyl-5-methylindazol*, $C_{15}H_{14}N_2$. Glasglänzende Blättchen (aus Bzn.), F. 52—53°. Sll. in organ. Lösungsmm. (außer Lg.). Pikrat, gelbe Nadeln, F. 99—100°; ll. in Ä., A. — *5-Methylindazol-2-carbonsäuremethylester*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$. Aus 1 Mol. Methylindazol u. 2 Mol. Chlorameisensäuremethylester (2 Stdn., Wasserbad). Perlmutterglänzende Blättchen, F. 65—66°, ll. in organ. Lösungsmm. (außer Bzn.). Gibt bei der CO_2-Abspaltung (223 mm; 225°) gleiche Mengen *1,5-* u. *2,5-Dimethylindazol*. — *5-Methylindazol-2-carbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$. Weiße Nadeln (aus verd. A.), F. 67—68°. Löslichkeit wie beim Methylester. CO_2-Abspaltung (150 mm; 215°) führte zu gleichen Mengen *1-* u. *2-Äthyl-5-methylindazol*. — *2-Benzyl-3-methylindazol*, $C_{15}H_{14}N_2$. Weiße Nädelchen (aus Bzn.-PAe.), F. 85—86°; sll. in den meisten organ. Lösungsmm., zl. in Ä., wl. in PAe. Pikrat, gelbe Blättchen (aus Ä.), Nadeln (aus Eg.); F. 224—225°, wl. in Ä., A., zl. in Bzl., ll. in h. Eg., zwl. in k. Eg. — *1-Benzyl-3-methylindazol*, $C_{15}H_{14}N_2$. Nädelchen (aus Bzn.-PAe.), F. 58—59°. In organ. Lösungsmm. ll. — *1,3-Dimethyl-2-benzylindazoliumjodid*, $C_{16}H_{17}N_2J$. Aus 2-Benzyl-3-methylindazol u. CH_3J oder 1,3-Dimethylindazol u. C_7H_7J (im Rohr; 10 Stdn.). Nädelchen, F. 187°, l. in h. A. Bei der Spaltung entsteht *1,3-Dimethylindazol*. — *2,3-Dimethyl-1-benzylindazoliumjodid*, $C_{16}H_{17}N_2J$. Prismen (aus W.), F. 197°. Bei der Zers. (Vak.) B. von *2,3-Dimethylindazol* sowie *1-Benzyl-3-methylindazol*.

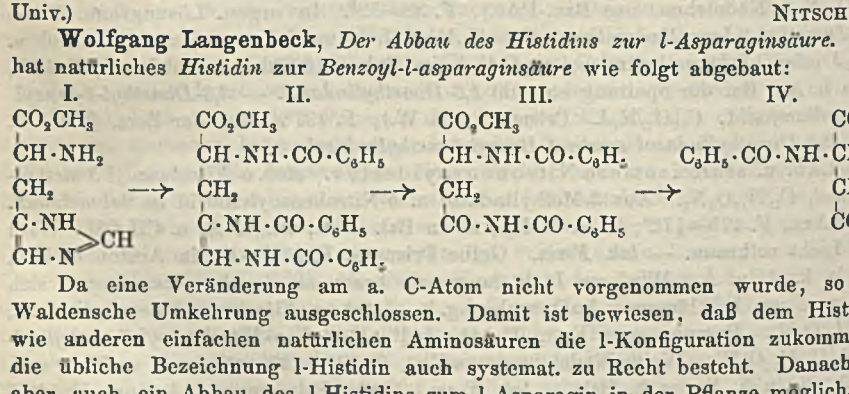
Lab. u. stab. isomere Nitrobenzoylderivv. *stab. o-Nitrobenzoyl-3-methylindazol*, $C_{15}H_{11}O_3N_3$. Aus 3-Methylindazol u. o-Nitrobenzoylchlorid im Schmelzfluß. Blättchen, F. 175—176°; ll. in h. Eg., zl. in Bzl. u. A., wl. in Ä. u. CH_3OH. Wird am Licht rotbraun. — *lab. Form.* Gelbe Prismen, F. 139°; sll. in Aceton u. Bzl., wl. in k. A. u. Ä. Wird am Licht langsamer braun als das Isomere. Lagert sich langsam um bei längerer Aufbewahrung. — *stab. m-Nitrobenzoyl-3-methylindazol*, $C_{15}H_{11}O_3N_3$. Prismen (aus Eg.), F. 141—142°. — *stab. p-Nitrobenzoyl-3-methylindazol*, $C_{15}H_{11}O_3N_3$. Weiße Nädelchen (aus Eg.), F. 131—132°, wl. in A. u. Bzn., swl. in Ä., ll. in h. Eg. u. h. Bzl. — *lab. Form.* Gelbe Prismen (aus Aceton), F. 143,5 bis 144,5°. Wl. in Ä. u. Bzn., zll. in Bzl.; h. A. verseift leicht zum 3-Methylindazol. Lagert sich bei längerem Erhitzen auf F. völlig um. — *stab. o-Nitrobenzoyl-3-bromindazol*, $C_{14}H_8O_3N_3Br$. Weiße Nadeln (aus Eg.), F. 182—183°.

Halogenderivv. des einfachsten Indazols. *3-Chlorindazol*, F. 147—148°. *3-Bromindazol*. F. 141—142°. — *3-Jodindazol*, F. 142°. — *2-Methyl-3-bromindazol*. Darst. durch Schütteln von 3-Bromindazol in NaOH mit Dimethylsulfat. Krystalle, F. 82—83°. Gibt, gelöst in Eg., mit Br_2 *2-Methyl-3,5-dibromindazol*, F. 133 bis 134°. — *1-Methyl-3-bromindazol*. B. bei Darst. des 2-Deriv. Öl. Gibt mit Br_2 *1-Methyl-3,5-dibromindazol*, F. 105—107°. — *1,2-Dimethyl-3,5-dibromindazoliumbromid*,

$C_9H_9N_2Br_3$. Aus 3,5-Dibromindazol u. CH_3Br (Rohr, 10 Stdn. 120°). Weiße Nadeln. F. 216°. Bildet beim Erhitzen über F. 1-Methyl-3,5-dibromindazol. — *5,7-Dibromindazol*, $C_7H_4N_2Br_2$. Aus der *Acetylverb.* des *3,5-Dibrom-o-toluidins*, $C_9H_9ONBr_2$ (Prismen, F. 201—202°) in Eg. durch Einleiten nitroser Gase u. Kochen (1/2 Stde.) der Nitrosoverb. in Bzl. Nädelchen, F. 197—198°. Ll. in Aceton u. Ä., zl. in A. u. CH_3OH, wl. in k. Bzl., ll. in h. Bzl. — *2-Methyl-5,7-dibromindazol*, $C_8H_6N_2Br_2$. Weiße Nädelchen, F. 123°. Löslichkeit ähnlich wie beim 5,7-Dibromindazol. — *1,2-Dimethyl-5,7-dibromindazoliumbromid*, $C_9H_9N_2Br_3$. Aus dem 2-Methylderiv. mit CH_3Br (10 Stdn., 130°). Weiße Nadeln (aus W.), F. 228° (unter Zers.; B. eines Gemisches von 1- u. 2-Methylderiv.) — *3,5,7-Tribromindazol*, $C_7H_3N_2Br_3$. Aus Dibromindazol in 2-n. NaOH u. NaOBr. Weiße Nädelchen, F. 205—206°, sll. in Ä. u. Aceton, ll. in h. Bzl. u. A., zl. in Schwerbzn, swl. in W. u. Leichtbzn. — *2-Methyl-3,5,7-tribromindazol*, $C_8H_5N_2Br_3$. Nädelchen (aus Bzn.), F. 173°. Löslichkeit wie beim Dibromderiv. — *2-Methyl-3-jodindazol*, $C_8H_7N_2J$. Aus 3-Jodindazol mit CH_3ONa u. CH_3J in CH_3OH. Prismen, auch Blättchen, F. 150—151°, ll. in organ. Lösungsmm. außer in Leichtbzn. — *1-Methyl-3-jodindazol.* Wurde bei Darst. des 2-Methylderiv. als Öl erhalten. — *1,2-Dimethyl-3-jodindazoliumjodid*, $C_9H_{10}N_2J_2$. Aus dem 2-Methylderiv. mit CH_3J (im Rohr, 10 Stdn., 100°). Farblose Krystalle, F. 220°. Bei Abspaltung von CH_3J entsteht 1-Methyl-3-jodindazol.

Bromderivv. des 5-Methylindazols. *2,5-Dimethyl-3-bromindazol*, $C_9H_9N_2Br$. Aus 5-Methyl-3-bromindazol in 2-n. NaOH u. Dimethylsulfat in 30—35%ig. Ausbeute. Weiße Nädelchen, F. 127—128°, ll. in den meisten organ. Lösungsmm., wl. in Lg. Pikrat, gelbe Nadeln, F. 153—154° (aus CH_3OH); sll. in Ä. u. Aceton, zwl. in k. CH_3OH u. A. Vermutlich bildet sich neben dem 2,5-Dimethylderiv. das isomere *1,5-Dimethyl-3-bromindazol*; Verss. zu seiner Darst. u. Isolierung führten zu einem nicht näher charakterisierten Öl. — *1,2,5-Trimethyl-3-bromindazoliumjodid*, $C_{10}H_{12}N_2BrJ$. Weiße Nädelchen, F. 221° (unter Zers.; B. eines Gemisches von 1,5- u. 2,5-Dimethyl-3-bromindazol). (Journ. f. prakt. Ch. **108**. 297—320. 1924. Marburg, Univ.) Nitsche.

Wolfgang Langenbeck, *Der Abbau des Histidins zur l-Asparaginsäure.* Vf. hat natürliches *Histidin* zur *Benzoyl-l-asparaginsäure* wie folgt abgebaut:



Da eine Veränderung am a. C-Atom nicht vorgenommen wurde, so ist Waldensche Umkehrung ausgeschlossen. Damit ist bewiesen, daß dem Histidin wie anderen einfachen natürlichen Aminosäuren die l-Konfiguration zukommt u. die übliche Bezeichnung l-Histidin auch systemat. zu Recht besteht. Danach ist aber auch ein Abbau des l-Histidins zum l-Asparagin in der Pflanze möglich. — *Tribenzoylverb.* $C_{27}H_{25}O_5N_3$ (II.). Aus Histidinmethylester (I.) u. C_6H_5COCl (vgl. Kossel u. Edlbacher, Ztschr. f. physiol. Ch. **93**. 396; C. **1915**. II. 710). Aus CH_3OH, F. unscharf, $[\alpha]^{18}_{633} = -52{,}4°$ (in Pyridin). — *Benzoyl-l-asparaginsäure*, $C_{11}H_{11}O_5N$ (IV.). II. wird in Eg. mit 3%ig. Ozon bis zur Lsg. behandelt, der Eg. im Vakuum abdest., der Rückstand (III.) mit konz. methylalkoh. HCl 1 Stde. gekocht u. nach Entfernung des CH_3OH nochmals mit wss. n. HCl 1 Stde. erhitzt. Ausbeute ca. 8%. Nadeln, F. 179°, $[\alpha]^{18}_{633} = +38{,}4°$ (in 2-n. Na_2CO_3), ident. mit aus l-Asparagin hergestelltem Vergleichsmaterial. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 227—29. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

D. Vorländer, *Säure, Salz, Ester und Addukt.* Aus den krystallin.-fl. (= kr.-fl.) Eigenschaften der Carbonsäure, ihrer Salze u. Ester, die von der linearen Gestalt der Moll. abhängig sind (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **105.** 211; C. **1924.** I. 117), kann man zu räumlichen Auffassungen der zwischen ihnen bestehenden Verhältnisse gelangen. Zuweilen kommen andere Einflüsse hinzu, für die zunächst eine Erklärung fehlt. Auf Grund der Lehre von den innermol. Gegensätzen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52.** 263; C. **1919.** I. 518) wird angenommen, daß zwischen Kation u. Anion eine veränderliche Bindungsspannung herrscht, die etwa der verschiedenen elektrolyt. Leitfähigkeit entspricht; der wesentliche Unterschied zwischen Carbonsäure, ihrem Salz u. ihrem Ester ist demnach folgender: Zwischen Alkyl u. Säureanion im Ester besteht eine äußerst kleine Spannung, zwischen H u. Anion der Carbonsäure eine bedeutend größere u. zwischen Metall u. Anion im Alkalisalz derselben Säure eine relativ sehr große Spannung. Ersetzt man die verwickelten Kraftlinienfelder durch gerade Linien, so erhält man folgende Formeln:

$$C_6H_5\cdot CO\overset{-}{O}\text{——}\overset{+}{C_2}H_5$$

$$C_6H_5\cdot CO\overset{-}{O}\text{————————}\overset{+}{H}$$

$$C_6H_5\cdot CO\overset{-}{O}\text{——————————————}\overset{+}{Na}$$

Da die Linien nicht nur energet., sondern auch geometr. Bedeutung haben, ist das Mol. des Esters kurz in seiner Gestalt, das der Säure länger u. das des Alkalisalzes am längsten. Das Carbonsäureanion selbst ist kurz im Vergleich zum Abstande des Metallatoms. Hiermit stimmen die Beobachtungen über die kr.-fl. Erscheinungen überein: der überragende Salzfaktor bei den kr.-fl. Alkalisalzen der Carbonsäuren, die Abschwächung bei den freien Carbonsäuren u. stärker noch bei ihren Estern. Der geringeren Bindungsspannung u. Ionisationsfähigkeit entspricht der kleinere, der größeren Spannung u. Ionisationsfähigkeit der größere Abstand.

Der andere Weg, der zu den gleichen raumenerget. Ergebnissen führt, geht von den mol. Addukten verschiedener Art aus, die bei den aromat. α-ungesätt. Ketonen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36.** 1470. **37.** 3364; C. **1903.** I. 1348. **1904.** II. 1122) u. auch bei Aminen auftreten. Was aber allgemein als Bindungsspannung definiert wurde, tritt nun bei den Addukten im besonderen als Additionsspannung zwischen den ganzen Moll. in die Erscheinung. Bei den gefärbten, lockeren Säure- oder Halogenaddukten der α-ungesätt. Ketone (A) stehen die Addenden in größerem Abstand voneinander, bei den farblosen, beständigeren Addukten (B) ist dieser Abstand sehr klein. Die Alkalisalze der α-ungesätt. Ketone sind mehr oder wenig farbig, gelb bis rot; chinoide Struktur ist wenig wahrscheinlich. Im allgemeinen ist die Farbe nach Rot hin lebhafter bei Salzen derjenigen Oxyverbb. (Oxychalkone), welche das Hydroxyl im Benzalrest enthalten; intensiv rot sind die Salze der Bisoxybenzalverbb. Wie bei den Carbonsäuren die kr.-fl. Eigenschaften, so nehmen bei den Phenolketonen die Färbungen ab in der Richtung: Alkalisalz ⟶ Phenol ⟶ Ester, doch ist der Unterschied zwischen dem Phenol u. seinem Ester oft nicht groß. Bei den Dinatriumsalzen der p,p′-Dioxyketone, welche gegen die Mononatriumsalze vorherrschen, wird die Farbe durch die zweifache Alkalisalzbildung u. C-Doppelbindung an den zwei p-Oxybenzalresten gesteigert, aber nicht durch eine Chinonumlagerung. Außer der Adduktenfärbung kommt auch eine Adduktenentfärbung vor. — Die freien Phenole, ihre Alkalisalze u. ihre Acyl- u. Alkylderivv. haben dieselbe Struktur, sind jedoch energet. verschieden. Die Bindungsspannung zwischen Metall u. Phenolsauerstoff macht sich bei den Na-Salzen der α-ungesätt. Ketone bemerkbar, deren Additionsvermögen sowohl an der C-Doppelbindung als auch am Carbonyl bedeutend schwächer auftreten, als bei den freien Phenolen u. deren Alkylderivv. Der p-Oxybenzaldehyd ist dementsprechend in alkal. Lsg. viel

reaktionsträger als in saurer Lsg. — Wesentliche Unterschiede zeigen sich bei Belichtung der Ketone in Ggw. von Uranylsalzen; hier, wo sonst die α-C-Doppelbindung in Tätigkeit tritt, sind die p-Oxybenzalketone äußerst beständig. Das Hydroxyl, bezw. Metalloxyl in den Phenolketonen, bezw. deren Salzen, steht demnach mit der α-C-Doppelbindung u. dem Carbonyl in stark reaktivem Zusammenhang. Mit Hilfe der kr.-fl. Beziehungen ließ sich nur schwer ein Einblick in die Verhältnisse gewinnen, da die in Frage kommenden Verbb. sich meistens beim Erhitzen oder Schmelzen zers. Bei den Phenolen ist das Kraftlinienfeld vorwiegend nach der Breite, bei den Carbonsäuren nach der Länge entwickelt. — Die *α-ungesätt. Phenolketone* geben mit Säuren sehr leicht Addukte der Art A, die gegen A. u. zuweilen sogar gegen W. ziemlich widerstandsfähig sind. Besonders zeichnen sich in dieser Hinsicht Hydrobromide des Bisoxybenzalcyclohexanons aus, während die entsprechenden Hydrobromide des Bisoxybenzalcyclopentanons durch W. leicht gespalten werden. Der schwächeren Säure (erstes Keton) entsprechen also die stärkeren amin. Eigenschaften. B-Addukte mit Halogenwasserstoff bilden sich hier überhaupt nicht. Die Adduktenfärbungen sind nicht von derselben Art wie die Färbungen der Alkalisalze. Das p,p'-Dioxydibenzalaceton addiert ebenso wie die anderen α-ungesätt. Ketone zwei Moll. Halogenwasserstoff. — Beim *Bis-p-oxybenzalcyclopentanon*, *-cyclohexanon* u. *-β-methylcyclohexanon* wurden gelbe u. grüne Formen gefunden. Die grünen Formen entstehen bei der Zerlegung der A-Hydrohaloide mit W., die gelben bei der Ausfällung der Oxyketone aus alkal. Lsg. mit Essigsäure oder CO_2. Ihre Stabilitätsverhältnisse sind sehr verschieden; beide Formen gehen leicht ineinander über; oft entstehen beide Formen nebeneinander. Mit Alkalilauge entstehen aus beiden gleich schnell die gleichen rotorangen Lsgg. der Salze. Um die Präparate unter Bewahrung ihrer Eigenart chem. in Tätigkeit zu setzen, wurden sie zunächst acetyliert, wobei sich beträchtliche Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der beiden Formen ergaben. Beide ergaben die gleichen Diacetylderivv., die bei den Ringketonen monotrop kr.-fl. waren, was mit der Struktur der n. p-Disubstitutionsprodd. übereinstimmt. Bei der Acylierung oder Alkylierung der p-Bisoxybenzalketone verschwindet ihre Fähigkeit, in den verschiedenfarbigen Formen aufzutreten; diese fehlen bisher auch bei Mono-p-oxybenzalketonen, bei Mono- oder Disalicylal- sowie bei m-Oxybenzalverbb. — Ganz verschieden verhalten sich die trockenen gepulverten gelben u. grünen Präparate beim Überleiten von trockenem HCl (bezw. HBr). Vom Bisoxybenzalcyclopentanon wurden gelbe Präparate hergestellt, die sich indifferent gegen Halogenwasserstoff verhielten, während sich die entsprechenden grünen Präparate momentan dunkelblau-schwarz färbten. Durch Zusatz sehr kleiner Mengen Eg. oder A. ließen sich auch die gelben Formen für die Additionsrk. aktivieren. Auf Grund der Verss. kann vorläufig noch keine Erklärung für diese verschiedenen Formen gegeben werden. Stereoisomerie kommt nicht in Frage; möglicherweise handelt es sich bei den grünen Formen gleichsam um die freien Radikale der farbigen Säureaddukte.

Versuche. Mit **Heinrich Hiemesch, Karl Schoenemann, Walther Schade** u. **Karl Kunze.** *p-Oxybenzalacetophenon*, $C_{15}H_{12}O_2$ (I), aus p-Oxybenzaldehyd u. Acetophenon, gelbe Schuppen aus Bzl., F. 182—183°. *Na-Salz*, mit Na-Alkoholat, ziegelrot. *NH_4-Salz* auch rot. — Einw. von CH_3J auf das Na-Salz ergab *p-Anisalacetophenon*, F. 76°. *Dibromid*, F. 140°, nicht kr.-fl. — Acetylierung ergab das fast weiße *Acetoxybenzalacetophenon*, $C_{17}H_{14}O_3$, F. 130°, nicht kr.-fl. — *Benzoylverb.*, Blättchen aus A., F. 104—105°, nicht kr.-fl., in konz. H_2SO_4 orangegelbe Lsg. — Spaltung von I mit KOH ergab Acetophenon u. Oxybenzaldehyd. — Mit Phenylhydrazin u. A. + Na ergab I das *Pyrazolin* $C_{21}H_{18}ON_2$, goldglänzende Blättchen aus (A. + W.), F. 146°. — Durch Red. von I in alkoh. Lsg. mit Na-Amalgam, bis orange Farbe in schwachgelb überging, entstand *Verb.* $C_{15}H_{14}O_2$ oder $C_{15}H_{16}O_2$,

weiße Nadeln, F. 81—83°. — *Benzal-p-oxyacetophenon* (vgl. Kostanecki, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 1924), orangegelbes *Mononatriumsalz*. — *Acetylverb.*, F. 90°; *Benzoylverb.*, gelbliche Blättchen aus A., F. 142°, beide nicht kr.-fl. — *p-Oxybenzal-p-oxyacetophenon*, $C_{15}H_{12}O_3$, aus p-Oxyacetophenon u. p-Oxybenzaldehyd, gelbe Nadeln aus W., F. 197°. Konz. H_2SO_4 gibt rotes Addukt. — *Acetylverb.*, gelbliche Nadeln aus A., F. 126°, nicht kr.-fl. — *Benzoylverb.*, gelbliche Nadeln aus (A. + Bzl.), F. 183°, nicht kr.-fl. — *p-Oxybenzal-p-methoxyacetophenon*, $C_{16}H_{14}O_3$, mit p-Acetylanisol, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 180°, mit konz. H_2SO_4 dunkelrot. — *Acetylverb.*, Nadeln aus A., F. 144°; *Benzoylverb.*, Nadeln aus A., F. 141°, beide nicht kr.-fl. — *p-Methoxybenzal-p-oxyacetophenon*, $C_{16}H_{14}O_3$, aus Anisaldehyd u. Oxyacetophenon, gelbe Nadeln aus A., F. 188—190°, nicht kr.-fl., mit konz. H_2SO_4 rotes Addukt u. gelbrote Lsg.; gelbes A-Hydrochlorid. — *Acetylverb.*, gelbliche Nadeln aus A., F. 101°. — *Benzoylverb.*, gelbliche Nadeln aus A., F. 154°. — *p,p'-Dioxydibenzalaceton*, $C_{17}H_{14}O_3$ (II), nach Zincke u. Mühlhausen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 129; C. **1903**. I. 457); die Natur des Lösungsm. ist von Einfluß auf die Darst. der gelben u. grünen Formen. — *Monohydrochlorid* u. *Monohydrobromid*, beide blau-schwarz. — Die Lsgg. der grünen Form sehen grün, die der gelben gelb aus (in A., Eg.); die gelbe Form ist unbegrenzt haltbar, die grüne zeigt die Tendenz, sich gelbbraun zu färben. In konz. H_2SO_4 sind die Lsgg. von beiden Formen gleichmäßig purpurrot. — Bei Einw. von Acetanhydrid auf II waren nach 10 Tagen bei 15—20° von der grünen Form 84%, von der gelben nur 29% acetyliert; beide Formen gaben die gleiche *Diacetylverb.*, F. 166°, nicht kr.-fl. Die grüne Lsg. der grünen Form geht mit überschüssigem Acetanhydrid in violettblau über. — *Dibenzoat* von II, gelbliche Blättchen aus A., F. 208°, nicht kr.-fl. — *p,p'-Dioxydibenzalcyclopentanon*, $C_{19}H_{16}O_3$, aus Cyclopentanon u. p-Oxybenzaldehyd; gelbe Form: Pulver oder Nadeln aus A., F. oberhalb 300° (vorher beginnende Zers.); die grüne Form verwandelt sich beim Erhitzen in die gelbe, zers. sich oberhalb 250°, F. 300° (völlige Zers.). — *Monohydrochloride* u. *-bromide* A, blauviolette Krystalle. — Die gelbe Form wurde aus ihrer alkal. Lsg. mit verd. HCl als grünlicher Nd. gefällt, doch ging die grüne Färbung an der Luft wieder in Gelb über. — *Diacetat*, aus beiden Formen die gleiche Verb., F. 240°, zwei krystallin.-feste Formen, monotr. kr.-fl. — *Dibenzoat*, gelbe Nadeln oder Blättchen aus A.; II. F. 228°, I. F. 230°, enantiotrop kr.-fl.; 2 krystallin.-feste Formen. Die gelbe u. die grüne Form gaben beide das gleiche Dibenzoat. — *Bisäthylcarbonat*, mit Chlorkohlensäureäthylester, gelbe Blättchen aus A., II. F. 182—183°, I. F. 187°; enantiotrop kr.-fl. — *p,p'-Dioxydibenzalcyclohexanon*, $C_{20}H_{18}O_3$ (III), aus *Cyclohexanon* (dieses durch Oxydation von Cyclohexanol mit $Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$) u. p-Oxybenzaldehyd, gelbgrünliche Nadeln aus A. (Mischung von beiden Formen), F. 282° (Zers.). Beide Formen sind hier weniger beständig als beim Cyclopentanon. *Monohydrohaloide*, schwarzblaue oder blauviolette glänzende Blättchen oder Nadeln; Spaltung gibt meist Mischungen, zuweilen rein grüne Präparate, F. 291° (korr.) unter Zers. nach vorhergehender Verwandlung in die gelbe Form. — *Diacetat*, $C_{24}H_{22}O_5$, gelbe Nadeln oder Prismen aus (Chlf. + A.), F. 182°; bei der gelben Form verlief die Rk. rascher; beide Formen gaben das gleiche Diacetat; monotrop kr.-fl.; rotviolette Lsg. in konz. H_2SO_4. — *Dibenzoat*, $C_{34}H_{26}O_5$, gelbe Nadeln aus (Chlf. + A.), II. F. 215°, I. F. 252°, enantiotrop kr.-fl.; 2 krystallin.-feste Phasen. — *Bisäthylcarbonat*, gelbe Nadeln oder Tafeln aus (Chlf. + A.), II. F. 133°, I. F. 163°. — *Dianisalcyclohexanon*, a) aus Anisaldehyd u. Cyclohexanon, b) aus III u. Methylsulfat. Zerlegung des blauvioletten *Monohydrochlorids* mit W. gibt keine grüne Form. Gelbe Nadeln, II. F. 162°, I. F. 173°, enantiotrop kr.-fl. — Red. von III in alkoh. Suspension mit Na-Amalgam ergab *p-Dioxydibenzylcyclohexanol*, $C_{20}H_{24}O_3$, Nadeln aus 40%ig. A., ll. in A. u. Ä., wl. in W., F. 185° (korr.), nicht kr.-fl. —

Triacetat, $C_{26}H_{30}O_6$, Nadeln aus Essigsäure, F. 133° (korr.), nicht kr.-fl. — *Tribenzoat*, $C_{41}H_{36}O_6$, Nadeln aus (Bzl. + A.), F. 168° (korr.), nicht kr.-fl. — *p,p'-Dioxydibenzal-β-methylcyclohexanon*, $C_{21}H_{20}O_3$ (IV). Aus β-Methylcyclohexanon u. p-Oxybenzaldehyd in A. bei Ggw. von trockenem HCl entstand zunächst das schwarzblaue *Monohydrochlorid* A, hieraus durch Zers. mit Alkali gelbe, prismat. Krystalle, F. 227° (manchmal auch gelbgrün oder blaugrün); beim Erhitzen ging die grüne Form in die gelbe über; nicht kr.-fl. Rotes *Dinatriumsalz*, Lsg. in konz. H_2SO_4 violett. — *Diacetat*, $C_{25}H_{24}O_5$, schwach gelbe Nadeln aus A., F. 175°, nicht kr.-fl. — *Dibenzoat*, blaßgelbe Nadeln aus (Chlf. + A.), II. F. 160°, I. F, 190°; enantiotrop kr.-fl. — *Dianisal-β-methylcyclohexanon*, a) aus IV u. Dimethylsulfat, b) aus β-Methylcyclohexanon u. Anisaldehyd in alkoh. Lsg. mit trockenem HCl u. Zerlegung des blauen Hydrochlorids A mit W. oder Alkalien, gelbe Nadeln aus wss. $CH_3 \cdot OH$, F. 114°; keine grüne Form, rote Lsg. in konz. H_2SO_4, monotrop kr.-fl. — *Monoanisal-β-methylcyclohexanon*, $C_{15}H_{18}O_2$, aus Anisaldehyd u. dem Keton in alkoh.-alkal. Lsg., gelbe Prismen aus wss. $CH_3 \cdot OH$, F. 96—97°; blaues Hydrochlorid gibt mit W. keine grüne Form, nicht kr.-fl. — *p-Oxybenzalanisal-β-methylcyclohexanon*, aus vorigem u. p-Oxybenzaldehyd durch HCl, rotviolettes *Hydrochlorid* zerlegen, gelbe Nadeln aus $CH_3 \cdot OH$, F. 193°, keine grüne Form; gelbes Na-Salz; violette Lsg. in konz. H_2SO_4; nicht kr.-fl. Methylierung ergibt die Dianisalverb.; Acetylierung ergibt *Acetat*, gelbe Nadeln, F. 168°, nicht kr.-fl. — Bei der Kondensation der Salicylaldehydverbb. der cycl. Ketone gehen die roten Dimetallsalze der o-Bisoxybenzalverbb. u. daraus durch verd. Säuren die freien gelben Dioxyketone hervor. *Disalicylalcyclopentanon*, F. gegen 193° (Zers.). — *Disalicylalcyclohexanon*, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 150°. — Bei der Kondensation mit HCl in Eg. entstehen nach Zerlegung der primär gebildeten Hydrohaloide farblose Anhydride vom Charakter der Dilactone (vgl. Borsche u. Geyer, Liebigs Ann. **393**. 29; C. **1912**. II. 1969), die unter Violettfärbung 1 HBr aufnehmen, hieraus durch Einw. von W. *Verb.* $C_{20}H_{16}O_2$, Nadeln aus Aceton, F. 159°. — Beim *Disalicylalaceton* treten gelbe u. grüne Formen auf.

Mit **Heinrich Hiemisch.** Die Na-Salze wurden durch Zusatz der berechneten Mengen Na-Methylatlsg. zur äth. Lsg. des Phenols hergestellt. Die Farbe der Na-Salze war bei: p-Oxybenzoesäure u. deren Methylester: weiß; p-Oxyacetophenon u. p-Oxybenzaldehyd: farblos in Lsg.; p-Oxyzimtsäure: gelb, deren Methylester: orangegelb; Benzal-p-oxyacetophenon: orangegelb; p-Methoxybenzal-p-oxyacetophenon: gelb in Lsg.; p-Oxybenzal-p-methoxyacetophenon: rotorange; I: ziegelrot; p-Oxybenzal-p-oxyacetophenon: bräunlichrot; II: gelbe Form + 2 $NaOCH_3$: carminrot, + 1 $NaOCH_3$: rot; p-Oxybenzal-p-anisal-β-methylcyclohexanon: gelb in Lsg.; IV: rotorange in Lsg.; III alle Formen: rotorange; p,p'-Dioxydibenzalcyclopentanon, alle Formen: rot; Disalicylalcyclohexanon: rot.

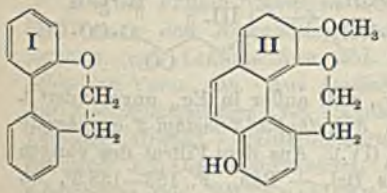
Mit **Heinrich Hiemisch, Karl Schoenemann** u. **Walter Schade**: Addukte der p,p'-Dioxydibenzalketone mit HCl u. HBr. Von den beiden Formen von II nimmt die grüne mehr Halogenwasserstoff auf als die gelbe; Addukte der ersteren enthalten 2 Mol. HCl. Die gelbe Form des *Bis-p-oxybenzalcyclopentanons* addiert 2 Mol. HCl, die grüne nur 1 Mol. Die Additionsfähigkeit der grünen Form ließ sich durch A. oder Eg. nicht steigern. Von HBr addierten beide, die gelbe nach Aktivierung durch A., 2 Mol. Die gelbe Form von III addierte nahezu 2 Mol. HCl oder 2 Mol. HBr, die grüne Form 1—2 Mol. HBr.

a) $HO \cdot C_6H_4 \cdot C : CH \cdot C \cdot C_6H_5$ (O——N) b) $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C \cdot C_6H_5$ (O——N)

Mit **Karl Schoenemann.** Bei der Einw. von Hydroxylamin auf I erfolgen neben Ringschluß zu Isoxazolen noch andere Rkk., wie die Spaltung von I in die

Oxime des p-Oxybenzaldehyds u. des Acetophenons. In alkal. Lsg. entsteht das *γ-Phenyl-α-p-oxyphenylhydroisoxazol*, $C_{15}H_{13}O_2N$ (b), glänzende Blättchen aus wss. A., F. 147°. — *Acetat*, weiße Krystalle aus A., F. 104°, nicht kr.-fl. — *Benzoat*, Blättchen aus h. Bzl., F. 158—160°, nicht kr.-fl. — *Methyläther*, Blättchen aus wss. A., F. 103°. — In essigsaurer Lsg. entsteht aus I mit Hydroxylamin das *γ-Phenyl-α-p-oxyphenylisoxazol*, $C_{15}H_{11}O_2N$ (a), glänzende Blättchen aus A., F. 165—166°, mit NaOH u. H_2SO_4 keine Färbung. — *Methyläther*, F. 120°. — Bei der Einw. von Hydroxylamin auf das *Anisalacetophenon* entstehen neben anderen schwer zu isolierenden Verbb. das *γ-Phenyl-α-p-methoxyphenylisoxazol*, $C_{16}H_{13}O_2N$, F. 120° (vgl. den Methyläther oben), u. das *γ-Phenyl-α-p-methoxyphenylhydroisoxazol*, F. 103° (vgl. den Methyläther oben). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 118—43. Halle, Univ.) Zander.

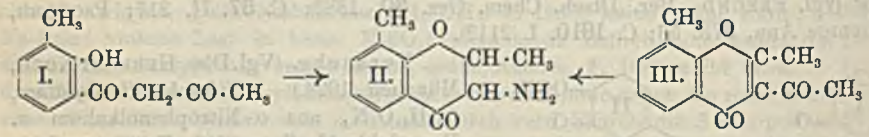
A. Sieglitz und **H. Koch**, *Über Dibenzohomopyran.* Vff. haben *Dibenzohomopyran* (I) aufgebaut u. in *Phenanthren* übergeführt. Die Unters. bildet einen Beweis für die Formel II des *Thebenols* u. stützt, unter der Voraussetzung, daß bei der Umwandlung des *Thebains* in Thebenol keine Verschiebung der Brücke eingetreten ist, erneut die Annahme, daß sich die Brücke in 5-Stellung des Morphinskeletts angegliedert befindet; gleichzeitig stellt sie eine neue *Phenanthrensynthese* dar (vgl. Freund, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 1383; C. **97**. II. 317; Pschorr, Liebigs Ann. **373**. 56; C. **1910**. I. 2112).

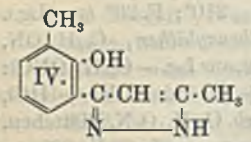


Versuche. (Vgl. Diss. Herbert Koch, München 1924.) *o-Nitrophenolbenzyläther*, $C_{13}H_{11}O_3N$, aus o-Nitrophenolkalium u. Benzylchlorid; Kp.$_{10}$ 210°; F. 29° (aus Lg.). — *o-Aminophenolbenzyläther*, $C_{13}H_{13}ON$, F. 39—40°, Blättchen, aus Lg. — $C_{13}H_{14}ONCl$: Nadeln, aus A. + Ä. oder W. + HCl, Fl. 193°. — *Acetylverb.* $C_{15}H_{15}O_2N$, Blättchen, aus Lg., F. 113—114°. — *Benzoylverb.* $C_{20}H_{17}O_2N$, Blättchen, aus Lg., F. 92°. — *o,o'-Dijodphenylbenzyläther*, $C_{13}H_{10}OJ_2$, aus o-Jodphenol u. o-Jodbenzylbromid mit KOH u. sd. A.; Blättchen, aus A., F. 94°. — Verss., durch Diazotieren von o-Aminophenolbenzyläther oder aus o,o'-Dijodphenylbenzyläther, *Dibenzopyran* herzustellen, führten nicht zum Ziel. — *o-Nitrophenol-β-phenyläthyläther*, $C_{14}H_{13}O_3N$, Kp.$_{14}$ 221 bis 223°; gelbe Nädelchen, aus absol. A., F. 38—39°. — *o-Aminophenol-β-phenyläthyläther*, $C_{14}H_{15}ON$, Kp.$_{13}$ 198°. — *Acetylverb.* $C_{16}H_{17}O_2N$, Nadeln, aus Lg., F. 83°. — *Benzoylverb.* $C_{21}H_{19}O_2N$, Blättchen, aus Lg., F. 113—114°. — *Dibenzohomopyran*, $C_{14}H_{12}O$ (I), aus o-Aminophenol-β-phenyläthyläther durch Diazotieren u. Verkochen; Rhomboeder, aus Lg., F. 116°. — Daneben entsteht als Hauptprod. *Brenzcatechin-β-phenyläthyläther*, $C_{14}H_{14}O_2$, Nadeln, F. 49°, l. in Alkali. — *Benzoylverb.* $C_{21}H_{18}O_3$, schwach rötliche Nadeln, F. 78—79°, aus Lg. — Dibenzohomopyran gibt mit konz. HJ u. P bei 220—250° u. Erwärmen mit Chromsäure u. Eg. *Phenanthrenchinon.* — *o-Nitrothiophenolbenzyläther*, $C_{13}H_{11}O_2NS$, citronengelbe Nadeln, aus Lg., F. 82—83°; Kp.$_{12}$ 230°. — *o-Aminothiophenolbenzyläther*, $C_{13}H_{13}NS$, Blättchen, aus Lg., F. 45°. — *Acetylverb.* $C_{15}H_{15}ONS$, Nädelchen, aus Lg., F. 57°. — *Benzoylprod.*, $C_{20}H_{17}ONS$, aus Lg., F. 67—68°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 78—82. München, Bayer. Akad. d. Wiss.) Busch.

Georg Wittig, *Über die Einwirkung von Ammoniak auf o-Oxyphenyl-1,3-diketone.* (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 88; C. **1924**. I. 776.) Als Ausgangsmaterial diente das *2-Methyl-6-acetylacetophenol*, $C_{11}H_{12}O_3$ (I.). Aus 20 g 2-Methyl-6-acetophenol, 50 g Essigester u. 8 g Na. Nadeln aus verd. CH_3OH, F. 85—86°, unl. in PAe., Bzn., wl. in Bzl., ll. in A., Eg., Aceton. [Die gleiche Vorschrift gibt auch für das l. c. beschriebene *4-Methyl-6-acetylacetophenol* bessere Ausbeute.]. — Durch kurzes Kochen mit Acetanhydrid u. Na-Acetat geht I.,

wie in Gemeinschaft mit **Bangert** gefunden wurde, über in *2,8-Dimethyl-3-acetochromon*, $C_{13}H_{12}O_3$ (III.). Aus Schwerbzn., F. 121,5—122,5°, unl. in PAe., zl. in Bzn., l. in Bzl., ll. in A., Eg., Aceton. — Sättigt man eine alkoh. Suspension von I. mit NH_3-Gas, läßt über Nacht stehen u. verdunstet bis auf wenige ccm, so krystallisiert eine Verb. aus, die als *2,8-Dimethyl-3-aminochromanon*, $C_{11}H_{13}O_2N$ (II.), aufgefaßt wird, da sie in gleicher Weise auch aus III. entsteht. Citronengelbe Nadeln aus Bzl. + Bzn., F. 100,5—101°, swl. in PAe., Bzn., l. in A., Bzl., ll. in Eg., Aceton, kaum l. in NaOH, l. in Säuren. Geht bei mehrstd. Stehen mit 2-n. HCl in *2,8-Dimethylchromon* über, wird von sd. NaOH zu *3-Methylsalicylsäure* aufgespalten. Färbung mit Spuren $FeCl_3$ rot, mit alkoh. $FeCl_3$ intensiv blaugrün. Nicht acylierbar; mit sd. Acetanhydrid u. Na-Acetat entsteht 2,8-Dimethylchromon. — *2,8-Dimethyl-2-aminochromanon(?)*, $C_{11}H_{13}O_2N$. Aus der Mutterlauge von II. (ca. 1 Teil auf 9 Teile II.). Nadeln aus Bzl. + Bzn., F. 119—120°, von ähnlicher Löslichkeit wie II. Mit alkoh. $FeCl_3$ grüngelb. — Einw. von Semicarbazid in A. auf II. liefert unter Ringaufspaltung 2 Verbb., deren Konst. sich daraus ergibt, daß sie mit demselben Reagens auch aus I. entstehen: 1. *Semicarbazon* von I., $C_6H_3(OH)(CH_3)[C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3]$. Mikrokrystallin. Nd., F. 196 bis





197° unter Gasentw., unl. außer in Eg., unverändert l. in NaOH. — 2. *5-Methyl-3-[3'-methyl-2'-oxyphenyl]-pyrazol*, $C_{11}H_{12}ON_2$ (IV.). Aus dem Filtrat des vorigen mit W. Nadeln aus Bzl. + Bzn., F. 133—133,5°, wl. in PAe., Bzn., l. in Bzl., ll. in A., Eg., Aceton, Säuren u. Alkalien. Mit $FeCl_3$ intensiv blau. Bildet sich auch aus dem vorigen mit sd. 2-n. NaOH u. Fällen mit Essigsäure. — Wird I. mit 25%ig. wss. NH_3 10 Min. gekocht, so entsteht die Molekülverb. *2,8-Dimethyl-3-aminochromanon + 2,8-Dimethylchromon*, $C_{22}H_{23}O_4N$, die auch aus den Komponenten in Bzl. dargestellt werden kann. Gelbliche Krystalle aus Bzl. + Bzn., F. 98,5—99°, unl. in PAe., l. in Bzn., ll. in Bzl., A., Eg., Aceton, swl. in Säuren u. Alkalien. Mit $FeCl_3$ wie II. Gibt mit Semicarbazid dieselben Prodd. wie II. bezw. I. neben 2,8-Dimethylchromon. — Mit $(C_2H_5)_2NH$ liefert I. nur 2,8-Dimethylchromon, III. wird nicht angegriffen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 19—24. Marburg, Univ.) Lindenbaum.

O. Magidson und **G. Menschikow**, *Über die Jodierung von α-Aminopyridin.* Aminopyridin läßt sich leicht jodieren, indem sich zuerst ein ziemlich stabiles Perjodid bildet, das mit h. Alkalilauge ein Jodaminopyridin liefert. — Das J sitzt in β'-Stellung; ein zweites J-Atom konnte nicht eingeführt werden. — Die Einführung des J beeinflußt den bas. Charakter des Aminopyridins nur wenig. — Versuche: *β'-Jod-α-aminopyridin*, $C_5H_5N_2J$, aus α-Aminopyridin in 36%ig. HJ, W. u. H_2O_2 u. Verkochen der zuerst gebildeten *Verb.* $C_5H_5N_2J_3$ mit KOH oder aus α-Aminopyridin + J- KJ-Lsg.; Nadeln aus W., F. 129°, ll. in Ä. — *Pikrat*, $C_5H_5N_2J$, $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, F. 240° (Zers.). — *N-Methyl-α-acetaminopyridiniumjodid* gibt mit sd. HJ das Jodhydrat des *N-Methyl-α-pyridonimids*, Prismen, aus Ä., F. 148—149° u. ein *Perjodid*, $C_5H_5N_2J_3$, dunkle Nadeln, F. 144—146°. — *β'-Jod-α-nitraminopyridin*, $C_5H_3NJ\cdot NH\cdot NO_2$, aus Jodaminopyridin in H_2SO_4 (D. 1,84), W. u. HNO_3 (D. 1,4) unter Eiskühlung; gelbliche Nadeln, aus Essigester, F. 189° (Zers.). Läßt sich mittels H_2SO_4 nicht zu Jodaminonitropyridin umlagern. — *β'-Jod-α-pyridon*, C_5H_4ONJ, aus β'-Jod-α-aminopyridin durch Diazotieren in H_2SO_4 oder aus α-Pyridon mit

J u. Perhydrol; Prismen, aus W., F. 183—189°; ll. in schwachen Alkalien u. konz. Säuren; beginnt bei 140° zu sublimieren. — *β'-Jod-α-chlorpyridin*, C_5H_3NClJ, aus Jodaminopyridin durch Diazotieren in HCl; Schuppen, aus A., F. 99°; riecht stark nach Benzaldehyd; ist nicht bas. — *β'Jod-α-methoxypyridin*, aus β'-Jod-α-chlorpyridin mittels Natriummethylats, Kp. 231°. Riecht nach Nerolin; ist eine schwache Base. *Pikrat*, $C_5H_3NJ(OCH_3)$, $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$: rhomb. Krystalle oder Nadeln, aus A., F. 147°. — *β'-Nitro-α-methoxypyridin*, $C_6H_3N(NO_2)(OCH_3)$, aus β'-Nitro-α-pyridon, Ag-Salz, mit CH_3J; Nadeln, aus W., F. 110°; ist mit Wasserdämpfen flüchtig, besitzt Irisgeruch. — *β-Amino-α-methoxypyridin*, aus der NO_2-Verb. mit $SnCl_2$ u. HCl. — Gibt beim Diazotieren das oben beschriebene β'-Jod-α-methoxypyridin, Kp.$_{22}$ 85°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 113—18. Moskau.) Busch.

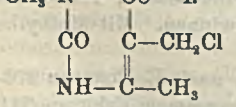
Robert Behrend, *Zur Geschichte der Harnsäuresynthesen.* Die erste Synthese ist bekanntlich von Horbaczewski veröffentlicht, der sie durch Schmelzen von Glykokoll, Trichlormilchsäureamid, freier Trichlormilchsäure u. Monochloressigsäure mit Harnstoff erhalten haben will. Nachprüfung durch **Eduard Hoffmann** ergab, wie erwartet wurde, bei Verwendung von *Glykokoll* keine die Murexidprobe liefernde Substanz (nach Zusatz von 2% Harnsäure war die Rk. schwach aber deutlich, von 5% sehr deutlich), bei Verwendung von *Trichlormilchsäureamid* dagegen aus je 10 g 0,9 g Harnsäure. (Liebigs Ann. **441**. 215—16.) Spiegel.

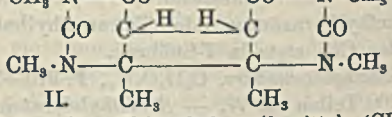
August Prüsse, *Synthese methylierter Harnsäuren nach Behrend und Roosen.* Bei Verss., den Anwendungsbereich der Harnsäuresynthese von Behrend u. Roosen (vgl. Liebigs Ann. **251**. 235 [1889]) weiter zu prüfen, führten Vff. verschiedene Verss. aus. Aus *Isodialursäure* u. Methylharnstoff entstand nachweisbar nur *7-Methylharnsäure*, bei Oxydation mit PbO_2 β-Methylallantoin liefernd, mit s. Dimethylharnstoff *7,9-Dimethylharnsäure*. — *3-Metnyl-i-dialursäure* gab mit Methylharnstoff *3,7-Dimethylharnsäure*, durch Chlorierung in *3,7-Dimethyl-5-chlor-Δ4,9-i-harnsäure* (vgl. Biltz u. Damm, Liebigs Ann. **406**. 29; C. **1914**. II 697) übergeführt. Verss. zur Vereinigung von *3-Methyl-i-dialursäure* mit s. Dimethylharnstoff führten nur zu *Methyl-i-barbitursäure*, die aus jener auch für sich bei Kochen mit konz. HCl entstand. — *1-Methyl-i-dialursäure* gab mit Harnstoff die erwartete *1-Methylharnsäure*, charakterisiert durch das Mg-Salz, mit Methylharnstoff *1,7-Dimethylharnsäure*, überführbar in 1,7-Dimethyl-5-chlor-Δ4,9-i-harnsäure (vgl. Biltz u. Damm, Liebigs Ann. **413**. 142; C. **1917**. I. 386), mit s. Dimethylharnstoff aber wieder keine Trimethylharnsäure, sondern eine *Verb. vom F. 195—197°*, für die sich aus den Analysen keine einfache Formel errechnen ließ. — *1,3-Dimethylisodialursäure*, in W. u. konz. Säuren wl., konnte weder mit Harnstoff noch mit methylierten Harnstoffen kondensiert werden. — Es lassen sich also nach der benutzten Methode 1-, 3- u. 7-Methylharnsäure, 1,7-, 3,7- u. 7,9-Dimethylharnsäure, nicht aber 9-Methylharnsäure, 1,3-, 1,9-, 3,9-Dimethylharnsäure, ferner keine der 4-Trimethylharnsäuren oder Tetramethylharnsäure gewinnen. Mit Methylharnstoff geht das CH_3 stets in 7-Stellung.

7-Methylharnsäure, $C_6H_6O_3N_4$, F. 370—372° (Zers.; nach E. Fischer 370—380°), l. in 200 Teilen sd. W. — *β-Methylallantoin*, F. bei langsamem Erhitzen 211—213°, bei raschem 217—219° (nach Fischer korr. 225—227°). — *7,9-Dimethylharnsäure*, $C_7H_8O_3N_4$, F. 393—395°. — *3,7-Dimethylharnsäure*, F. 395—400° (Zers.). — *1-Methyl-i-barbitursäure*, $C_5H_6O_3N_2$, aus *1-Methylnitrouracil* mit Sn u. HCl, Nädelchen (aus h. W.), F. 247—249°, bei Liegen an Luft rot gefärbt. — *1-Methyl-i-dialursäure*, $C_5H_6O_4N_2$, aus der vorigen durch Br, krystallin., F. 103—108°, durch geringste Verunreinigungen rote, hygroskop. M., mit $Ba(OH)_2$ veilchenblau. — *1-Methylharnsäure*, beginnende schwache Bräunung 400°. — *Dimethylnitrouracil* entsteht aus 3-Methylnitrouracil auch mit $(CH_3)_2SO_4$. — *1,3-Dimethyl-i-barbitursäure*, $C_6H_8O_3N_2$, Nädelchen, F. 195—197°. — *1,3-Dimethyl-i-dialursäure*, $C_6H_8O_4N_2$, rhomb. Blättchen, F. 227

bis 229°, l. in ca. 300 Teilen h. W., fast unl. in A. u. Ä. (LIEBIGS Ann. **441**. 203 bis 215.) SPIEGEL.

Kurt Schmedes, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf alkylierte Methyluracile.* Läßt man unter den von BEHREND u. KIRCHER (LIEBIGS Ann. **385**. 293; C. **1912**. I. 496) für Darst. von 5-Oxymethylmethyluracil aus Methyluracil angegebenen Bedingungen CH_2O auf *1,4-Dimethyluracil* wirken, so bleibt das Ausgangsmaterial unverändert, u. bei längerem Kochen entstehen untrennbare Gemische von fast unl. Kondensationsprodd., ebenso, wenn man zu zum Sieden erhitzter Lsg. des Dimethyluracils in Formalin nach Entfernen der Flamme eine größere Menge konz. HCl gibt. Möglicherweise liegt mehr oder weniger verunreinigtes polymeres Dimethyluracil nach Analogie des Prod. aus Trimethyluracil (vgl. unten) vor. Nach vielen weiteren Verss. konnte unter Lösen des Dimethyluracils in sehr großem Überschuß von konz. HCl eine einheitliche Verb. $C_7H_9O_2N_2Cl$, *5-Chlormethyl-1,4-dimethyluracil* (I.) erhalten werden. Dieses spaltet bei Kochen mit W., mit NaOH schon in der Kälte CH_2O ab neben einem wl., wahrscheinlich dimolekularen Kondensationsprod. des Dimethyluracils. Br-W. liefert in der Wärme unter Abspaltung von CH_2O *5-Brom-1,4-dimethyluracil*, in Kälte ein sehr unbeständiges Zwischenprod., das an Luft unter Abgabe von Br gelb wird, bei Erhitzen mit W. oder NH_3-Lsg. in jenes übergeht, vermutlich *4,5-Dibrom-5-oxymethyl-1,4-dimethyldihydrouracil.* Red. mit Sn u. HCl lieferte *1,4,5-Trimethyluracil* (vgl. BEHREND u. KIRCHER, l. c.), dessen F. zu 217—218° gefunden wurde. — Beim *Trimethyluracil* zeigte sich die Anlagerung von CH_2O ganz unmöglich. Ein einheitlicher Körper wurde erhalten, wenn CH_2O der zum Sieden erhitzten Lsg. in Gemisch von 10 Vol. W. u. 1 Vol. konz. H_2SO_4 oder konz. HCl nach Entfernen der Flamme zugegeben wurde. Er ist in allen Lösungsmm. außer konz. Säuren wl., hat die Zus. des Trimethyluracils, aber keine Doppelbindung u. wird daher als *Hexamethylbisuracil* (II.) bezeichnet. Da die Ausbeute mit der Menge CH_2O bis zu $^1/_2$ Mol. steigt, kann man annehmen, daß sich 1 Mol. desselben an 1 Mol. Trimethyluracil anlagert u. das Prod. mit einem 2 Mol. Trimethyluracil unter Abspaltung des CH_2O reagiert. Die Verb. ragiert mit Br heftig unter Entw. von HBr u. B. von *Dibromhexamethylbisuracil*, ganz verschieden vom monomolekularen *Monobromtrimethyluracil* (vgl. HAGEN, LIEBIGS Ann. **244**. 11 [1888]), dessen F. Vf. zu 134—135°, nach Sintern bei 126° fand. Bei Verss., das Br durch Alkali, NH_3 oder $Ba(OH)_2$ abzuspalten, wurde die Dibromverb. unter B. von $CH_3 \cdot NH_2$ weitgehend zers.; die Abspaltung gelang schließlich durch frisch gefälltes $Pb(OH)_2$, wobei als Nebenprodd. eine in W. ll. *Verb. vom F. 258—260°*, nicht näher untersucht, entstand, als Hauptprod. eine *Verb.* von der ungefähren Zus. $C_{14}H_{18}O_5N_4$, vielleicht durch Ersatz von beiden Br durch 1 O, F. 291—293°, zwl. in h. W., ll. in konz. Säuren.


I.


II.

Die Darst. größerer Mengen *Dimethyluracil* u. *Trimethyluracil* mittels $(CH_3)_2SO_4$ muß unter langsamer Zugabe desselben u. sorgfältiger Kontrolle der Temp. erfolgen. Das Dimethylderiv. wird dem Nd. aus der angesäuerten Lsg. durch Chlf. entzogen, das Trimethylderiv. nach Abfiltrieren des aus der angesäuerten Lsg. nach 24 Stdn. ausgeschiedenen Dimethylderiv. u. Abdampfen aus dem Rückstande mit Ä. ausgezogen. — *1,4-Dimethyl-5-chlormethyluracil*, $C_7H_9O_2N_2Cl$ (I.), Krystalle, gelbliche Färbung 230°, Zers. 238—240°, spaltet in wss. Lsg. schon in der Kälte HCl ab. — *4,5-Dibrom-5-oxymethyl-1,4-dimethyldihydrouracil* (?) (vgl. oben), Zers. 160—170° (Aufblähen), dann wieder fest u. F. unscharf 180—190°. — *Hexamethylbisuracil*, $C_{14}H_{20}O_4N_4$ (II.),

Nädelchen, Zers. 300—310° (Braunfärbung), krystallisierbar aus Eg. — *Dibromhexamethylbisuracil*, $C_{11}H_{18}O_4N_4Br_2$, Braunfärbung von 215° an, F. 249—251° (Aufblähen). — *Verb.* $C_{11}H_{16}O_5N_4$ (?, vgl. oben), Nädelchen, F. 291—293°. (Einzelheiten vgl. Dissertation, Hannover 1924.) (Liebigs Ann. 441. 192—203.) Spiegel.

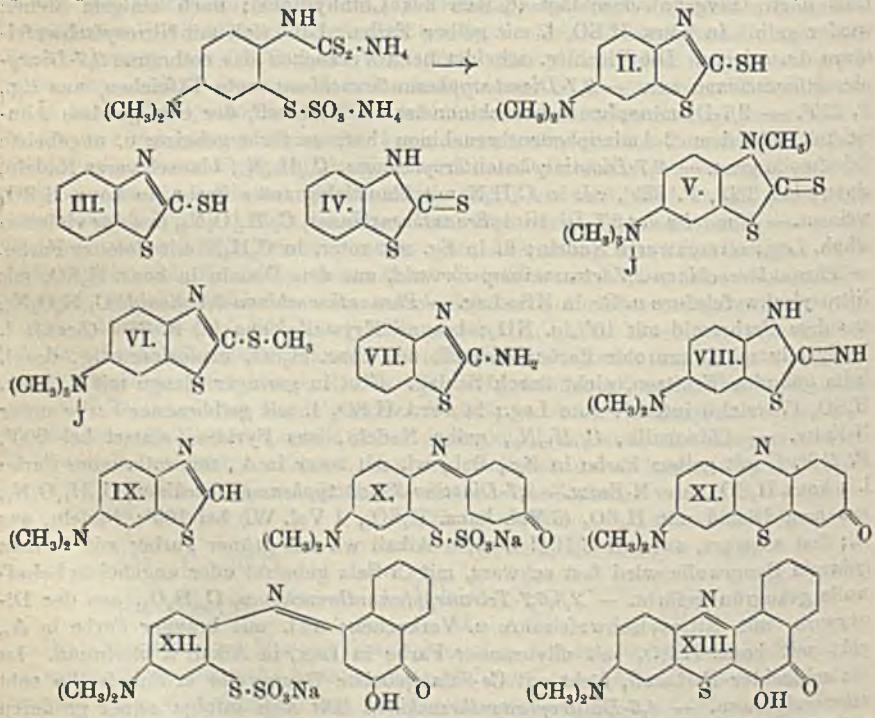
Kurt Brass und Grete Nickel, *Phenanthrenchinondiazide, Diaminodioxy- und Tetraoxyphenanthrenchinone.* Das Phenanthrenchinon-2,7-diazid spiegelt in seinen Eigenschaften diejenigen des Phenanthrenchinon-2-azids (vgl. Brass, Ferber u. Stadler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 121. 128; C. 1924. I. 1028. 1029) durchaus nicht in dem Maße wieder, wie die Einführung einer weiteren Azidgruppe in die der 2-Stellung gleichwertige 7-Stellung erwarten lassen sollte. Hier u. auch bei anderen Fällen vorliegender Arbeit erkennt man den negativen Einfluß der mehrmaligen Besetzung gleichwertiger Stellen des Phenanthrenchinons. — Versuche: *2,7-Dinitrophenanthrenchinon*, hellgelbe Nadeln, aus Eg., F. 301°. — *4,5-Dinitrophenanthrenchinon*, gelbe Nadeln, aus Eg., F. 215°. — Die entsprechenden *Dinitrodiphenylenchinoxaline*, farblose bezw. blaßrosa Nadeln schm. bei 356 bezw. 262°. — *2,7-Diaminophenanthrenchinon*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$, aus der Dinitroverb. mit Natriumhydrosulfit in alkal. Lsg.; schwarzviolette Nadeln, aus der tiefblauen Lsg. in A., schm. noch nicht bei 360°; l. in Pyridin u. Nitrobenzol mit blauer Farbe, in Bzl., Eg. wl. mit violetter, in alkoh. KOH mit gelber Farbe (Red. zum Hydrochinon), die mit Luft nach Olivgrün umschlägt (K-Salz des Chinhydrons); nach einigem Stehen wieder gelb. In konz. H_2SO_4 l. mit gelber Farbe. Läßt sich mit Nitrosylschwefelsäure diazotieren. Die Diazolsg. scheidet beim Verkochen das rotbraune *2,7-Dioxyphenanthrenchinon* aus. — *2,7-Diacetoxyphenanthrenchinon*, rote Täfelchen, aus Eg., F. 235°. — 2,7-Diaminophenanthrenchinon ist ein Farbstoff, der eine gewisse Ähnlichkeit mit dem 2-Aminophenanthrenchinon hat; es färbt gebeizte u. ungebeizte Schafwolle grau. — *2,7-Diaminophenanthrophenazin*, $C_{20}H_{14}N_4$, blauschwarze Nadeln, sintert bei 320°, F. 325°, sll. in C_5H_5N mit blaustichig roter Farbe, in konz. H_2SO_4 weinrot. — *Monoxim des 2,7-Diaminophenanthrenchinons*, $C_{14}H_{11}O_2N_3$, aus der violetten alkoh. Lsg., olivschwarze Nadeln; ll. in Eg. mit roter, in C_5H_5N mit violetter Farbe. — *Phenanthrenchinon-2,7-tetrazoniumperbromid*, aus dem Diamin in konz. H_2SO_4 mit Nitrosylschwefelsäure u. Br in KBr-Lsg. — *Phenanthrenchinon-2,7-diazid*, $C_{14}H_6O_2N_6$, aus dem Perbromid mit 10%ig. NH_3; braune Krystalle, aus A., F. 248° (Zers.); l. in Pyridin mit braunroter Farbe; verpufft mit konz. H_2SO_4 explosionsartig, desgl. beim gelinden Erhitzen, nicht durch Schlag. Gibt in geringer Menge mit k. konz. H_2SO_4 (Vorsicht) intensiv rote Lsg.; in verd. H_2SO_4 l. mit gelbbrauner Farbe unter N-Entw. — *Chinoxalin*, $C_{20}H_{10}N_8$, gelbe Nadeln, aus Pyridin, sintert bei 200°, F. 210°, l. mit gelber Farbe in Eg., Bzl., wl. mit roter in A., mit rotbrauner Farbe l. in konz. H_2SO_4 unter N-Entw. — *2,7-Diamino-3,6-dioxyphenanthrenchinon*, $C_{14}H_{10}O_4N_2$, aus dem Diazid mit H_2SO_4 (3 Vol. konz. H_2SO_4, 1 Vol. W.) bei 100°; Nadeln, aus A.; fast schwarz, swl., in C_5H_5N l. u. in Alkali wl. mit grüner Farbe; mit Fe-Salz gebeizte Baumwolle wird fast schwarz, mit Cr-Salz gebeizte oder ungebeizte Schafwolle graugrün gefärbt. — *2,3,6,7-Tetraoxyphenanthrenchinon*, $C_{14}H_8O_6$, aus der Dioxyverb. mit Nitrosylschwefelsäure u. Verkochen; swl. mit brauner Farbe in A., geht mit konz. H_2SO_4 mit olivbrauner Farbe in Lsg., in Alkali l. olivbraun. Ist ein schlechter Farbstoff, färbt mit Cr-Salz gebeizte Baumwolle u. Schafwolle echt schmutzigbraun. — *4,5-Dinitrophenanthrenchinon* läßt sich infolge seiner größeren Alkaliempfindlichkeit nur in saurer Lsg. (mit Sn u. HCl) zum *4,5-Diaminophenanthrenchinon* reduzieren; F. 230°; färbt Schafwolle grauschwarz, mit Fe-Salz gebeizte Baumwolle violettschwarz. Die Diaminoverb. gibt über das 4,5-Perbromid *Phenanthrenchinon-4,5-diazid*, $C_{14}H_6O_2N_6$; aus A., F. 160°; l. in C_5H_5N mit tief brauner Farbe unter N-Entw. — *Chinoxalin*, $C_{20}H_{10}N_8$, gelbe Nadeln, aus C_5H_5N, F. 190°; wl. mit gelber Farbe in Eg., Bzl., mit roter Farbe in C_5H_5N, in konz.

H_2SO_4 intensiv rot unter N-Entw. — *4,5-Diamino-1,8-dioxyphenanthrenchinon*, $C_{14}H_{10}O_4N_2$, aus dem 4,5-Diazid mit verd. H_2SO_4 (2 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. W.) bei 80° neben hochmolekularen Zers.-Prodd.; schwarze Blättchen, aus A., wl. mit rotvioletter Farbe in A., in Alkali wl. mit olivgrüner, in C_6H_6O mit braunvioletter Farbe. Ist ein mangelhafter Farbstoff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 204—11. Stuttgart-Reutlingen, Dtsch. Forsch.-Inst. f. Textilind.) Busch.

Gustav Heller, *Über organische Thiosulfonsäuren.* Nach Versuchen von **Johannes Quast** und **Kurt Blanc**. Zur Darst. von Thiosulfonsäuren dürfte dem alten Verf. von Bernthsen (Liebigs Ann. **230**. 73. **251**. 1. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 3128) die in der Technik aufgefundene Methode (D. R. P. 84849) in präparativer Hinsicht vorzuziehen sein, bei welcher salzsaure Nitrosobasen mit $Na_2S_2O_3$ bei Ggw. von Eg. unter B. von Thiosulfonsäure in 30—40%ig. Ausbeute reagieren:

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4(NO)(4) + 3\,HS\cdot SO_3H =$$
$$N(CH_3)_2C_6H_3(S\cdot SO_3H)(3)(NH_2)(4)\ (I) + H_2S_4O_6 + H_2O.$$

Bei Behandlung der Säuren mit 1 Mol Dimethylsulfat in soda-alkal. Lsg. werden fast ausschließlich die Thiosulfonsäureester erhalten; bei der Diäthylverb. bildete sich nebenher in geringer Menge eine alkylierte Säure. Läßt man I. mit NH_3 u. CS_2 stehen, so bildet sich primär das *Losanitschsche Salz*, das unter Abspaltung von SO_3 u. S in *5-Dimethylamino-1-mercaptobenzothiazol* (II.) übergeht:



II. läßt sich mit H_2O_2 zum Disulfid oxydieren, das bei der Red. das Thiazol zurückliefert. Es ist tautomer im Sinne der Formeln III. u. IV., was sich bei der Alkylierung kundgab. Aus dem Alkalisalz entstand mit CH_3J das Jodmethylat des N-Alkyläthers (V.), aus dem Ag-Salz dagegen das Jodmethylat des S-Alkyläthers (VI.). Einw. von KCN auf I. führte zum Deriv. des 1-Aminobenzothiazols (VII.) (vgl. Fichter u. Beck, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3636; C. **1912**. I. 225).

Die hier erhaltene Verb. ist die desmotrope Iminform (VIII.), denn sie gibt mit HNO_2 ein nicht krystallisierendes Nitrosamin.

Mittels HCOOH gelang es, aus I. das *5-Dimethylaminobenzothiazol* (IX.) darzustellen. Mit C_6H_5OH kann I. leicht durch ClONa zu einer Thiosulfosäure des Phenolblaus (X.) oxydiert werden, die beim Stehen in ätzalkal. Lsg. von selbst in *9-Dimethylamino-3-oxythiazim* (XI.) übergeht. Von Interesse ist, daß I. sich mit 1,2-naphthochinon-4 sulfosaurem Salz zu einem Thiazinfarbstoff vereinigt, wobei sich zunächst in der Kälte ein Indophenol (XII.) bildet, das beim Erwärmen den Ring schließt (XIII.) (D. R. PP. 83046, 84849).

Eine andere Methode zur Darst. von Thiosulfonsäuren besteht in der Einw. von $Na_2S_2O_3$ u. CH_3COOH auf Chinone. Aus Benzochinon läßt sich so Hydrochinonthiosulfonsäure erhalten, die sich zur Chinonthiosulfonsäure oxydieren läßt (D. R. P. 175070). Ihre Reaktionsfähigkeit gegen Basen führte aber nicht zur B. von einfachen Derivv. β-Naphthochinon gibt nach diesem Verf. eine 1,2-Dioxynaphthalinthiosulfonsäure (D. R. P. 71314), die sich durch HNO_2 zur 1,2-Naphthochinonthiosulfonsäure oxydieren ließ. Die 4-Stellung der Thiosulfonsäuregruppe konnte durch B. von Anilidonaphthochinon erwiesen werden. Mit Amidodimethylanilinthiosulfosäure u. Naphthochinonthiosulfosäure wurde dasselbe Brillantalizarinblau gewonnen wie aus 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsäure. Es fand sich weiter, daß auch *α-Naphthochinon* sich nach derselben Methode in eine *1,4-Dioxynaphthalinthiosulfonsäure* überführen ließ, die mit $K_3Fe(CN)_6$ zur *α-Naphthochinonthiosulfonsäure* oxydiert wurde. Daß die S-haltige Gruppe im Chinonkern steht, ergibt sich aus der Überführung in p-Toluidinonaphthochinon.

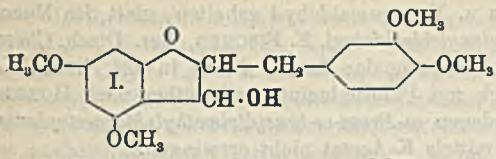
Versuche. *1-Amino-4-N-dimethylanilin-2-thiosulfonsäure*, $C_8H_{12}O_3N_2S_2$ (I.), F. 194—195° (Zers.). *Methylester*, grünliche Prismen, in organ. Lösungsmm. wl. F. 236—238° (aus 50%ig. CH_3COOH). — *5-Dimethylamino-1-mercaptobenzothiazol*, $C_9H_{10}N_2S_2$ (II.). Gelbe Nadeln, F. 230° (Braunfärbung); ll. in Aceton, A., Essigester, wl. in Ä. Ist amphoter (B. farbloser, krystallisierter Salze mit Mineralsäuren). Gibt in salzsaurer Lsg. mit $FeCl_3$ blauviolette Färbung, in alkoh. Lsg. mit ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. grüngelben, lichtempfindlichen Nd. Zeigt keine Senfölrkk., wird von Reduktionsmitteln nicht angegriffen u. ist unverseifbar. Bildet mit $NaNO_2$ gelbroten Nd. *Benzoylverb.*, $C_{16}H_{11}ON_2S_2$. Goldgelbe Nadeln (aus 80%ig. A.), ll. in Eg., Bzl., A., Essigester; F. 119—120°. *N-Methyläther*, $C_{11}H_{15}N_2S_2J$ (V.). Nadeln (aus CH_3OH), F. 187° (Zers.). *S-Methyläther*, $C_{11}H_{15}N_2S_2J$ (VI.). Farblose Nadeln (aus CH_3OH), F. 205°. — *Bis-(dimethylaminobenzothiazol)-disulfid*, $C_{18}H_{18}S_4N_4$, rote Krystalle (aus A.), ll. in Bzl., F. 161°. — *5-Dimethylamino-1-iminobenzothiazol*, $C_9H_{11}N_3S$ (VIII.), schwach gefärbte Nädelchen (aus A.-haltigem W.), F. 176—177°. *Benzoylverb.*, $C_{16}H_{15}ON_3S$, grüngelbe Nadeln (aus A.), F. 218—219° (unter Dunkelfärbung). — *5-Dimethylaminobenzothiazol*, $C_9H_{10}N_2S$ (IX.), farblose Blättchen (aus W.), F. 79°. Im allgemeinen ll. — *3-Dimethylaminoindophenol-1-thiosulfonsaures Na* (*Phenolblauthiosulfonsaures Na*), $C_{12}H_{13}O_4N_2S_2Na$ (X.), grünliche Nadeln. — *9-Dimethylaminophenthiazon* (*Dimethylthionolin*), $C_{14}H_{12}ON_2S$ (XI.), grünliche Nadeln. Lsg. in Bzl. rot mit blauer, in A. violett mit bräunlicher, in CCl_3H feuerrot mit blauer Fluorescenz. Wl. in Lg. mit scharlachroter Farbe. — *3-Dimethylamino-3'-chlorindophenol-1-thiosulfonsaures Na*, $C_{12}H_{12}O_4N_2S_2ClNa$. Aus der Thiosulfonsäure u. m-Chlorphenol. Grünliche Krystalle. — *9-Dimethylamino-6-oxy-5-oxobenzonaphthoparathiazim* (*Brillantalizarinblau*), $C_{18}H_{11}O_2N_2S$ (XIII.). Blauviolette Nadeln, swl. in A. (blauviolett), Bzl. (carmoisinrot), Essigester, wl. in Eg. (blau), Xylol (blutrot), l. mit grüner Farbe in konz. Mineralsäuren. Sintert bei 160°; Zers. bei 305 bis 308°. — *11-Dimethylamino-2-oxyindonaphthol-6-sulfosaures kalium-13-thiosulfonsaures Kalium*), $C_{15}H_{14}O_5N_2S_3K_2$ (analog XII.). Aus der Thiosulfonsäure u. 1,2-naphthochinon-4,6-disulfonsaures K. Hellblaue Nadeln (aus W.). Alkalien lösen

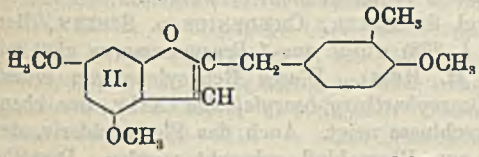
rotbraun, Säuren gelb. — *9-Dimethylamino-6-oxy-5-oxonaphthoparathiazim-2-sulfosaures K*, $C_{18}H_{13}O_5N_2S_2K$. Blaue Substanz; wss. Lsg. blauviolett. Konz. H_2SO_4 löst gelb. *Freie Säure*, $C_{18}H_{14}O_5N_2S_2$. Schwarzviolett; wss. Lsg. blauviolett. — *1-Amino-4-diäthylanilin-2-thiosulfonsäure*, $C_{10}H_{16}O_3N_2S_2$. Krystalle, F. 228—230° (Zers.). *Methylester*, $C_{10}H_{18}O_3N_2S_2$; Krystalle (aus CH_3OH), F. 199°. — *9-Diäthylamino-6-oxy-5-oxobenzonaphthoparathiazim*, $C_{20}H_{18}O_2N_2S$. Grüne Nadeln (aus Bzl.), die bei 215° sintern (unter Violettfärbung). — *1-Amino-5-methyl-4-äthylanilin-2-thiosulfonsäure*. Farblose Prismen (aus W.), F. 232° (unter Zers.). — *Hydrochinonthiosulfonsaures K*, $C_6H_5O_5S_2K$, farblose Nadeln (aus verd. A.). — *Chinonthiosulfonsaures K*, $C_6H_4O_5S_2K$. Gelbe Nadeln. — *1,2-Dioxynaphthalin-4-thiosulfonsaures K*, $C_{10}H_7O_5S_2K$. Krystalle (aus W.). — *1,2-Naphthochinon-4-thiosulfonsaures K*, $C_{10}H_5O_5S_2K$. Gelbe Nadeln, wl. in A. mit gelber Farbe. — *1,4-Dioxynaphthalin-2-thiosulfonsaures K*, $C_{10}H_7O_5S_2K$. Wss. Lsg. zersetzt sich beim Stehen, rasch beim Erwärmen. — *1,4-Naphthochinon-2-thiosulfonsaures K*, $C_{10}H_5O_5S_2K$. Gelbe Prismen, l. in A. (gelb), beim längeren Erhitzen B. einer violetten Substanz (braune Nadeln aus Bzl., F. 290°). Bei Red. H_2S-Entw. u. B. gelblicher Nadeln (F. 134°). (Journ. f. prakt. Ch. **108**. 257—74. 1924. Leipzig, Univ.) NITSCHE.

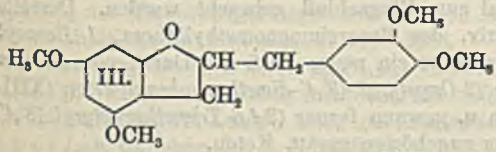
Karl Freudenberg, Hans Fikentscher und **Max Harder**, *Abbau- und Aufbauversuche am Catechin.* 18. Mitteilung *über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen.* (17. vgl. FREUDENBERG u. BLÜMMEL, LIEBIGS Ann. **440**. 45; C. **1924**. II. 2661.) Aus dem Unvermögen des *Tetramethylcatechins* zur Abspaltung von W., das auch aus den Ergebnissen der Einw. seines Toluolsulfoesters auf Hydrazin (vgl. FREUDENBERG, ORTHNER u. FIKENTSCHER, LIEBIGS Ann. **436**. 286; C. **1924**. I. 2598. FREUDENBERG u. FIKENTSCHER, LIEBIGS Ann. **440**. 36; C. **1924**. II. 2753) hervorgeht, wurde gefolgert, daß in jener Substanz (I.) das OH in Transstellung zum H des benachbarten Ringgliedes (beide in I. fett gedruckt) steht. Umgekehrt müßte dann im raumisomeren *Tetramethylepicatechin* (vgl. FREUDENBERG u. PURRMANN, LIEBIGS Ann. **437**. 274; C. **1924**. II. 331) die Abspaltung von W. eintreten können. Es wurde wieder der Umweg über den Toluolsulfoester gewählt. Aus diesem wird in der Tat durch Hydrazin Toluolsulfosäure abgespalten unter B. einer ungesätt. Verb., *Tetramethylanhydroepicatechin*, der einstweilen die Formel (II.) eines *Benzylcumarons* zugewiesen wird, leicht zur gesätt. Verb., *Tetramethyldesoxyepicatechin*, (III.) reduzierbar. II. u. III. sind opt.-inakt., woraus zugunsten der Formel I. die Nachbarschaft der beiden hierin a. C-Atome geschlossen wird. Trotz der neuen Gründe für diese Formel kann sie nur mit Vorbehalt als endgültiger Ausdruck für Tetramethylcatechin u. -epicatechin angesprochen werden. Denn ein jetzt aus Toluolsulfotetramethylcatechin durch energ. Behandlung mit Chinolin erhaltenes *Tetramethylanhydrocatechin*, das inzwischen auch von DRUMM, MAC MAHON u. RYAN (Proc. of the Roy. Irish Acad. **36**. Sect. B 41 [1923]. 149 [1924]) aus dem mit PCl_5 gewonnenen Chlorid des Tetramethylcatechins durch Einw. von Pyridin gewonnen wurde, ist zwar auch opt.-inakt., aber nicht, wie nach I. zu erwarten wäre, mit dem Prod. aus dem Epicatechinderiv. ident., auch die Hydrierungsprodd. beider sind verschieden. Es läßt dies darauf schließen, daß in einem der beiden Fälle Ringerweiterung oder tiefer greifende Umlagerung eingetreten ist. Tatsächlich konnte aus dem *Tetramethylanhydrocatechin* durch Red. nach KOSTANECKI nicht das für das C-Gerüst des Tetramethylcatechins kennzeichnende Diphenylpropanderiv. (IV., R = H) bereitet werden. — Bei Verss., aus Tetramethylcatechin durch Erhitzen mit $Ba(OH)_2$ W. abzuspalten, trat *Phloroglucintrimethyläther* auf; dies läßt aber nicht auf die Konst. des Catechins schließen, da auch *Phloroglucindimethyläther* auf gleichem Wege zu ca. 10% in den Trimethyläther übergeführt werden konnte.

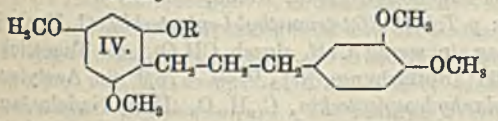
Gegenüber HAZLETON u. NIERENSTEIN (Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 2100;

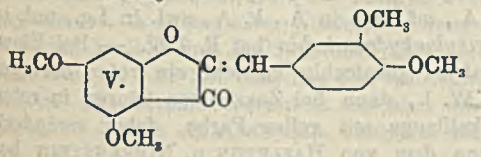
C. 1924. II. 2338) wurde erneut die Identität des aus Catechin gewonnenen Reduktionsprod. vom F. 87—88° mit synthet. Pentamethoxy-α,γ-diphenylpropan (IV., R = CH_3) festgestellt, gleiches auch für das Äthoxytetramethoxyderiv. (vgl. FREUDENBERG u. COHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2127; C. 1923. III. 1620). Dies gilt auch für das aus Acaciaholz stammende oder durch Umlagerung gewonnene *Epicatechin* (Verss. von O. Huber).

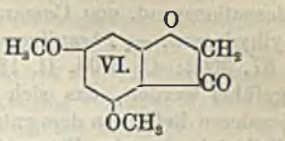


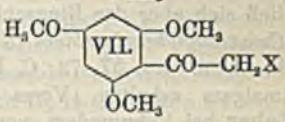


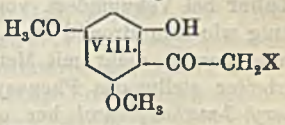




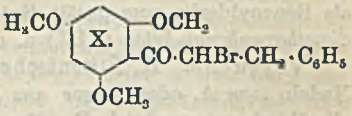


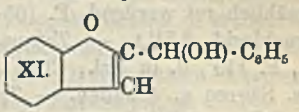


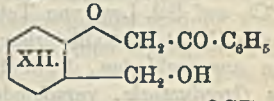


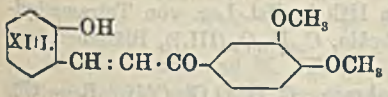


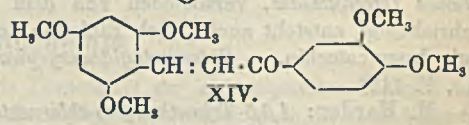
IX. N : C—CHBr·CH_2·C_6H_5











XIV.

Synthet. Verss. gingen vom *3,4-Dimethoxybenzal-3,5-dimethoxycumaranon* (V.) aus, das DUMONT u. TAMBOR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1969; C. 1910. II. 395) aus *3,5-Dimethoxycumaranon* (VI.) u. Veratrumaldehyd hergestellt haben. Die Synthese dieses Cumaranons verläuft aber nach ihrer Vorschrift mit schlechter Ausbeute u. ist von ihnen irrtümlich gedeutet worden. Bei der Kondensation von Phloroglucintrimethyläther u. Bromacetylbromid mit $AlCl_3$ entsteht nicht, wie sie annehmen, α-Bromphloracetophenontrimethyläther (VII., X = Br), sondern ein Gemisch von *α-Chlorphloracetophenondimethyläther* (VIII.) mit dem entsprechenden Br-Deriv. Die entsprechenden Trimethyläther (VII.) wurden in sehr guter Ausbeute durch Kondensation des Phloroglucintrimethyläthers mit Chlor- bezw. Bromacetonitril gewonnen, mittels $AlCl_3$ bezw. $AlBr_3$ daraus die beiden Dimethyläther, u. diese gaben nun mit K-Acetat das Dimethoxycumaranon in befriedigender Menge. Das Dimethoxybenzaldimethoxycumaranon (V.) läßt sich katalyt. mit Pt hydrieren, wobei aber die Anlagerung nicht genau bei 1 Mol. H_2 Halt macht u. schwer zu entfernende Nebenprodd. entstehen, besser mit Ni, wobei *1-(3,4-Dimethoxybenzyl)-3',5'-dimethoxy-*

cumaranon vom F. 136°, 10° höher als das von HAZLETON u. NIERENSTEIN erhaltene, entsteht. Seine Konst. wird durch die B. des früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56.** 2117; C. **1923.** III. 1620) beschriebenen [2-Oxy-4,6-dimethoxyphenyl]-[β-(3',4'-dimethoxyphenyl)-äthyl]-ketons bei alkal. Red. mit Zn-Staub erwiesen. Mit $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ entsteht ein Gemisch von Einwirkungsprodd. von 1 u. 2 Moll. des Hydrazins. Dagegen liefert *3,4-Dimethoxybenzylcumaranon*, durch katalyt. Red. des Kondensationsprod. von Cumaranon u. Veratrumaldehyd erhalten, glatt das Monophenylhydrazon. — *Phenylbrompropionylchlorid* (vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37.** 3062; C. **1904.** II. 1206) konnte in das Amid, dieses in das Nitril (IX.) übergeführt werden, das sich auch mit Phloroglucintrimethyläther nach HOESCH kondensieren ließ. An dem entstandenen *ω-Brom-ω-benzyltrimethylphloracetophenon* (X.) ließ sich aber der Ringschluß mittels K-Acetat nicht erzwingen.

Cumaronylphenylcarbinol (XI.) (vgl. STOERMER, CHYDENIUS u. SCHINN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57.** 72; C. **1924.** I. 773) wurde aus *1-Benzoylcumaron* glatt mit Al-Amalgam erhalten (Verss. von **H. Hess**). Dieses Benzoylcumaron erhielt **O. Huber** bei Vakuumdest. von *o-(Benzoylmethoxy)-benzylalkohol* (XII.), der ebensowenig wie sein Bromid zu n. Ringschlusse neigt. Auch das Phenacylderiv. des Phenols konnte nicht mit Methylal zum Ringschluß gebracht werden. Derselbe Mitarbeiter stellte das Phenacylderiv. des Resorcinmonomethyläthers, *1-(Benzoylmethoxy)-3-methoxybenzol* her u. arbeitete ein neues Verf. zur Darst. von *4-Bromveratrol* aus. — **W. Stoll** hydrierte *(2-Oxystyryl)-(3',4'-dimethoxyphenyl)-keton* (XIII.) als Benzoylderiv. zum gesätt. Keton u. gewann ferner *(2,4,6-Trimethoxystyryl)-(3',4'-dimethoxyphenyl)-keton* (XIV.) u. das zugehörige gesätt. Keton.

Versuche. **H. Fikentscher:** *p-Toluolsulfotetramethyl-l-epicatechin*, $C_{26}H_{28}O_8S$, Nadeln (aus A. oder besser aus Lsg. in wenig Chlf. durch CH_4O), am Tageslicht allmählich rot werdend, F. 165—168° (Rotfärbung), $[\alpha]_{78}^{17} = -16{,}9°$ (in Acetylentetrachlorid, 3,5%). — *Tetramethylanhydroepicatechin*, $C_{19}H_{20}O_5$ (II.?), Nadeln (aus A.), F. 119°, ll. in Bzl., Chlf. u. h. A., mäßig l. in A., k. A., swl. in Lg., unl. in wss. Säuren u. Alkalien. — *Tetramethylanhydrocatechin* hat F. 136°. — Bei Einw. von PCl_5 auf Bzl.-Lsg. von Tetramethyl-l-epicatechin entsteht ein roter flockiger Nd., aus CH_4O krystallisierbar, in W. l., dann bei Zusatz von Säuren in roten Nadeln ausgeschieden, l. in h. Alkalilauge mit gelber Farbe, dabei verändert. Dieses *Oxoniumsalz*, verschieden von dem von HAZLETON u. NIERENSTEIN beschriebenen, entsteht auch durch Einleiten von HCl in Bzl.-Lsg. von Tetramethylanhydroepicatechin. — *Tetramethyldesoxyepicatechin*, $C_{19}H_{22}O_5$ (III.?), Blättchen (aus A.), F. 112°.

M. Harder: *1,3,5-Trimethoxy-ω-chloracetophenon*, $C_{11}H_{13}O_4Cl$ (VII., R = Cl), Krystalle (aus A.), F. 95—96°. — *1,3,5-Trimethoxy-ω-bromacetophenon*, $C_{11}H_{13}O_4Br$, F. 86°. — *1,3-Dimethoxy-5-oxy-6-chloracetophenon*, $C_{10}H_{11}O_4Cl$ (VIII., R = Cl), Krystalle (aus CH_4O), F. 144—146°. — *1,3-Dimethoxy-5-oxybromacetophenon*, $C_{10}H_{11}O_4Br$, F. 130—131°. — *3,4,1',3'-Tetramethoxybenzylcumaranon*, $C_{19}H_{20}O_6$, Nadeln (aus CH_4O), F. 136°, Kp.$_{1,5}$ 210—220°. Gibt mit amalgamiertem Al in fast neutraler Lsg. ein *Reduktionsprod.* $C_{19}H_{24}O_6$, Nädelchen, F. 127—128°, l. in h. CH_4O, anscheinend nicht acetylierbar, mit $H_2SO_4 + FeCl_3$ die Farbrk. des Tetramethylcatechins zeigend, mit Zn-Staub in alkal. Lsg. *Oxytetramethylhydrochalkon.* — *3,4-Dimethoxybenzalcumaranon*, $C_{17}H_{14}O_4$, Krystalle (aus viel CH_4O), F. 150°. — *3,4-Dimethoxybenzylcumaranon*, hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 78—79°. *Phenylhydrazon*, $C_{23}H_{22}O_3N_2$, farblose Krystalle (aus CH_4O), F. 171°. — *β-Phenyl-α-brompropionylamid*, $C_9H_{10}ONBr$, Krystalle (aus Bzl.), F. 127°. — *β-Phenyl-α-brompropionitril*, C_9H_8NBr (IX.), schwach gelbes Öl, Kp.$_{10}$ 130—135°. — *ω-Brom-ω-benzyltrimethylphloracetophenon*, $C_{13}H_{19}O_4Br$ (X.), farblose, an der Oberfläche bald gelb gefärbte Krystalle (aus Eg.), F. 101—102°. — **H. Hess:** *1-Benzoylcumaron*, aus

Salicylaldehyd u. Bromacetophenon in absol. A. bei Erhitzen mit K_2CO_3. F. 91°. — *Cumaronylphenylcarbinol* (XI.), F. 76°.

O. Huber: *o-(Benzoylmethoxy)-benzylalkohol* (*Phenacylsaligenin*), $C_{15}H_{14}O_3$, bei Kochen von Salicylalkohol u. K_2CO_3 in Aceton mit ω-Bromacetophenon, Büschel abgeschrägter Prismen (aus CH_4O + W.), F. 86—87°, sll. in Aceton, Essigester, Pyridin; Bzl., wl. in k. A. u. CH_4O, swl. in Ä. u. CCl_4, unl. in PAe. u. Lg. In konz. H_2SO_4 allmählich mit weinroter Farbe gel. — *o-(Benzoylmethoxy)-benzylbromid*, $C_{15}H_{13}O_2Br$, Nadeln (aus Lg., Kp. 70—130°), F. 93°, ll. in Bzl., Chlf., Pyridin, zwl. in k. A. u. CH_4O, Lg. u. Ä., in konz. H_2SO_4 tief dunkelrot l. — *1-(Benzoylmethoxy)-3-methoxybenzol* (*Phenacylresorcinmonomethyläther*), $C_{15}H_{14}O_3$, Prismen, F. 85—86°. — *4-Bromveratrol. 4-Brombrenzcatechin-2-methyläther* wird mit $(CH_3)_2SO_4$ methyliert, das ausfallende Bromveratrol ausgeäthert u. im Vakuum dest., Kp. 127—128°.

W. Stoll: *(2-Oxystyryl)-(3',4'-dimethoxyphenyl)-keton* (XIII.). *Benzoylderiv.* $C_{24}H_{20}O_6$, hellgelbe Krystalle, F. 127—128°. — *[β-(Benzoyl-2-oxyphenyl)-äthyl]-[3',4'-dimethoxyphenyl]-keton*, $C_{24}H_{22}O_6$, aus dem vorigen mit H_2 in Ggw. von Pt-Mohr in Eg., Nadeln [aus CH_4O), F. 100—101°. *Oxim*, $C_{24}H_{23}O_6N$, F. 150—151°, gibt ein Acetat vom F. 120—121°. — *(2,4,6-Trimethoxystyryl)-(3',4'-dimethoxyphenyl)-keton*, $C_{20}H_{22}O_6$, aus Trimethylphloroglucinaldehyd u. Acetoveratron mit NaOH in A. bei 40°, gelbe Blättchen (aus A.), F. 164—165°. — *[β-(2,4,6-Trimethoxyphenyl)-äthyl]-[3',4'-dimethoxyphenyl]-keton*, $C_{20}H_{24}O_6$, Nadeln (aus CH_4O), F. 111°. *Oxim*, $C_{20}H_{25}O_6N$, F. 140°. (LIEBIGS Ann. **441**. 157—80. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) SP.

K. Linderstrøm-Lang, *Über die Ionisation der Proteine.* (Vgl. SORENSEN, C. r. du Lab. Carlsberg **12**. 1; C. **1918**. II. 821.) Vf. wendet das Massenwirkungsgesetz u. ein einfaches Adsorptionsgesetz auf die Ionisation der *Proteine* in wss. Lsgg. an. Für die Ionenadsorption wird ein Ausdruck formuliert, der hauptsächlich aus den Theorien von HELMHOLTZ u. DEBYE über elektr. Doppelschichten u. statist. Betrachtungen abgeleitet wird. Die theoret. Werte werden mit den experimentellen verglichen u. in zulänglicher Übereinstimmung befunden. Durch osmot. Messungen wird der Radius des Eialbuminmol. (Mol.-Gew. nach SORENSEN zu 35000 angenommen) zu $2{,}21 \cdot 10^{-7}$ cm, aus dem Säurebindungsvermögen zu $3{,}80 \cdot 10^{-7}$ cm berechnet. Die mittlere Wertigkeit des Mol. schwankt zwischen 0 (pa_H = 4,867) u. 9 (pa_H = 4,043). (C. r. du Lab. Carlsberg **15**. 1—29. 1924.) ZANDER.

E. Biochemie.

W. Mestrezat und M. Janet, *Die Dispersität der elektrolytischen Kolloide in ihrer Beziehung zur Mineralernährung der Zelle.* Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. **1924**. II. 1472. Nachzutragen ist, daß der Ausgleich der Cl'-Konz. in W. u. in Seifenlsg. 11—24 Tage in Anspruch nimmt. (Bull. Soc. Chim. Biol. **6**. 829—53. 1924.) BIKERMAN.

Hugo Haehn und Albert Pülz, *Über ein neues Oxydoreduktionssystem und seine biochemische Bedeutung.* Es handelt sich um das bereits in einer vorläufigen Mitteilung von HAEHN (Ztschr. f. Spiritusindustrie **47**. 61; C. **1924**. I. 2784) angegebene System von *Glykokoll, Aldehyd, Methylenblau* u. *Phosphaten.* Der n. Vers. erfolgt unter Anwendung von *Propionaldehyd*; er gelingt zwar auch mit *Acetaldehyd*, dabei tritt aber eine Nebenrk. unter Mitleidenschaft des Methylenblaus (B. eines gelben Farbstoffs, der mit restlichem Methylenblau nach der Oxydation grün wird) statt. Als Reaktionstemp. werden jetzt 74° angegeben. In dem System ist Glykokoll der Hauptfaktor, Phosphat der Aktivator, Aldehyd unbedingt erforderlich. Da nur plasmophile Stoffe verwendet werden, ist ein solches System in Zellen oder deren Sekreten möglich (*Zymoreaktion*), man kann diese Rk. auch bei genügendem Zusatz von Phosphat bei physiol. Tempp. hervorrufen. Ihre Intensität

kann durch Aktivatoren u. Paralysatoren beeinflußt werden. Als Aktivatoren können *A.*, *Glycerin* u. *Lecithin* dienen, hemmend wirken in geringem Grade *Chloride* u. *KCN*, unregelmäßig *Milchzucker*. *Formaldehyd* statt Propionaldehyd war unbrauchbar, *Salicylaldehyd* u. *Benzaldehyd* ebenfalls, diese, weil sie bei Umschütteln den Farbstoff aufnehmen u. sich dann in Form blauer Tropfen absetzen, dagegen reagierte *Butyraldehyd* sehr gut. Ersatz des Glykokolls durch andere Aminosäuren gab bei einigen (*Tyrosin*, *Glutaminsäure*, *Cystin*) ganz negative Resultate, stets weniger gute. Von den verschiedenen Formen des *Alanins* reagierte die natürliche d-Form am besten. Die Phosphate können mit gleicher Wrkg. durch *Arsenate* ersetzt werden. Das System, dessen Reaktionsmechanismus noch nicht aufgeklärt werden konnte, hat große Ähnlichkeit mit der Schardingerschen Rk. in der Milch. (Chemie d. Zelle u. Gewebe **12**. 65—99. 1924. Inst. f. Gärungsgew.) SPIEGEL.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Nicolaus Iwanow, *Der Pilzharnstoff als Ersatzmittel des Asparagins.* Abweichend von den Vorgängen in grünen Pflanzen u. Schimmelpilzen findet sich in höheren Pilzen, z. B. Bovisten, bekanntlich Harnstoff. Vf. untersuchte nun die Verhältnisse, unter denen dieser gebildet u. verbraucht wird. Taucht man Fruchtkörper von Bovisten (Lycoperdon), Champignons (Psalliota) u. Tricholoma mit den Stielen in eine Glucoselsg., so dringt diese in den Pilzhut ein. Hier hemmt sie in einem Falle die in den Pilzgeweben stattfindenden autolyt. Prozesse, die zur B. von Harnstoff führen, im anderen Falle ruft sie Abnahme u. sogar völliges Verschwinden des vorher anwesenden Harnstoffs hervor. Mit dem Verbrauch von Harnstoff in Ggw. von Glucose geht stets eine Zunahme des durch Bleiessig fällbaren N u. überhaupt des N komplizierter, in W. unl. Verbb. einher. Der Harnstoff häuft sich also in den Pilzen bei Mangel oder Fehlen von Kohlenhydraten an, wird aber in Ggw. von ihnen für synthet. Prozesse des Pilzes verbraucht. Er ist deshalb als Vorratssubstanz analog Asparagin u. Glutamin zu betrachten. (Biochem. Ztschr. **154**. 376—90. 1924.) SPIEGEL.

Nicolaus Iwanow, *Über die Ursache des verschiedenen Harnstoffgehalts in Pilzen.* B. u. Anhäufung von Harnstoff in Pilzen hängt nicht nur vom Mangel an Kohlenhydraten (vgl. vorst. Ref.) ab, sondern auch von einem Überschuß von N-Nahrung. Bei derselben Art, z. B. Lycoperdon piriforme, kann Harnstoff bis zu 4,3 % angehäuft werden, wenn hoher Gehalt an Gesamt-N vorliegt (7,9 %), u. findet sich gar keiner bei niedriger N-Menge (4,2 %). Der Champignon häuft in Reinkultur bei Überschuß von N-Nahrung (Gelatine + Malzextrakt) große Mengen Harnstoff an, bei geringerer N-Nahrung (Agar + Malzextrakt) keine Spur. (Biochem. Ztschr. **154**. 391—98. 1924. Petersburg-Leningrad, Univ.) SPIEGEL.

S. Ancel, *Die Wirkung schwacher Dosen von X-Strahlen auf trockene Samen.* Aus zahlreichen Verss. ergibt sich, daß Bestrahlung trockener Samen mit X-Strahlen in Mengen von $^1/_{12}$—20 H keine Beschleunigung der Keimung zur Folge hat. (C. r. soc. de biologie **91**. 1435—36. 1924. Straßburg, Fac. de pharm.) SPIE.

Wl. Butkewitsch, *Über die Bildung der Glucon- und Citronensäure in den Pilzkulturen auf Zucker.* Nachdem MOLLIARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 41; C. **1924**. I. 1213) B. von Gluconsäure aus *Aspergillus niger* nachgewiesen hat, konnte auch Vf. die von ihm in den Kulturen dieses Pilzes u. von *Citromyces glaber* aufgefundene, l. Ca-Salz gebende Säure (vgl. Biochem. Ztschr. **142**. 204; C. **1924**. I. 490) damit identifizieren. Zur Isolierung wurde jetzt die Fällbarkeit des Ca-Salzes durch A. benutzt. Bei Einw. des Aspergillus auf Gluconsäure konnte B. von *Citronensäure* nicht nachgewiesen werden, jene scheint also bei B. dieser aus Zucker keine Zwischenstufe zu sein, sondern zu *Oxalsäure* oxydiert zu werden. Für den Grad der Anhäufung von Glucon- u. Citronensäure in den Kulturen des

Pilzes auf Zucker ist in gewissem Grade die Acidität maßgebend, bei niedriger überwiegt die erste, bei hoher die zweite, die demgemäß in den Kulturen später auftritt. In Zusammenhang damit steht auch die relativ starke Anhäufung der ersten bei Ggw. von $CaCO_3$; daß trotz dieser auch Citronensäure in reichlichen Mengen entsteht, erklärt sich durch Anhäufung der freien Säuren in der oberen Schicht der Kulturfl. B. von *A.* in den Zuckerkulturen der Aspergillaceen ist unter anaeroben Bedingungen ganz unbedeutend. (Biochem. Ztschr. **154**. 177—90. 1924. Moskau, Staatl. Timirjazeff-Forschungsinst. Landwirtsch. Akad. Petrowsko-Rasumowskoje.) Spiegel.

E. W. Schmidt, *Zur Bewertung der Fungizidität eines Stoffes.* Der fungicide Wert eines Stoffes wird für den Pilz Botrytis cinerea mit 10000 Sporen je ccm festgestellt. Es wird der Tötungswert u. der Hemmungswert bestimmt. Als Ausgangskonz. für den Tötungswert wird die Konz. gewählt, die bei optimalen Bedingungen absol. Hemmung hervorruft. Je näher der Tötungswert an den Wert absol. Hemmung heranrückt, um so giftiger ist die Substanz. Der Tötungswertvers. wird in dest. W. vorgenommen; für den Hemmungswert müssen Nährstoffe u. optimale Bedingungen geboten werden. Am praktischsten ist die Benutzung von Agarplatten. Als n.-Nährboden verwendete Vf. 0,01 KH_2PO_4, 0,01 $CaCl_2$, 0,03 $MgSO_4 + 7H_2O$, 0,01 NaCl, 0,001 Fe_2Cl_6, 1 Asparagin, 2 Traubenzucker, 100 W., (1,5 Agar). Die Verwendung von Membranfiltern hat sich sehr bewährt. Vf. beschreibt ein Verf., bei dem die Sporen auf ein über einen Glasring gespanntes Kollodiumhäutchen ausgesät werden; der Glasring wird mit der Giftlsg. gefüllt; die Sporen können auf dem Häutchen ausgewaschen u. mikroskopiert werden. (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 67—70. Hannover.) Jung.

Gilbert T. Morgan und **E. Ashley Cooper**, *Baktericide Wirkung von Chinonen und verwandten Verbindungen.* Zur Stütze der früher (Biochemical Journ. **15**. 587; C. **1922**. I. 877) ausgesprochenen Ansicht, daß das relativ hohe Keimtötungsvermögen des Benzochinons mit der Eigenschaft der dynam. Isomerie zusammenhänge u. auf der Wirksamkeit der in wss. Lsgg. vorhandenen Peroxydmoll. im naszierenden Zustande beruhe, wurden in Gemeinschaft mit **A. W. Burtt** u. **F. J. Corby** weitere Verss. angestellt. Dazu dienten außer p-Benzochinon *Toluchinon, Xylochinon, Thymochinon, m-Dichlorchinon, Trichlorchinon, Chloranilsäure, Bromanilsäure, α- u. β-Naphthochinon, Chinhydron, Campherchinon, Mono- u. p-Dichlorbenzochinon* u. *p-Dibrombenzochinon.* Die baktericide Wrkg. der Chinone nimmt im Verhältnis zu Phenol mit der Zeit beträchtlich zu, worauf bei Best. des Koeffizienten zu achten ist. Es zeigte sich ferner, daß organ. Substanzen, wie sie mit dem Nährboden übertragen werden, die Wrkg. stark hemmen u. demgemäß bei Verd. der Kultur mit steriler physiol. NaCl-Lsg. sehr viel höhere Koeffizienten erhalten wurden. Ihr Verhältnis ist aber im allgemeinen in beiden Reihen annähernd das gleiche u. ergab die Überlegenheit des Benzochinons über alle anderen mit Ausnahme von m-Dichlorchinon u. allenfalls noch Trichlorchinon in gewöhnlicher Kultur. Im übrigen setzt aber jede Substitution die Wirksamkeit herab, was zu der oben erwähnten Annahme paßt. Im übrigen zeigt β-Naphthochinon stärkere Wrkg. als die α-Verb., Bromanilsäure stärkere als Chloranilsäure, deren Wirksamkeit durch Überführung in das Na-Salz noch stark vermindert wurde. In der Hemmwrkg., nach dem Verf. von Morgan, Cooper u. Burtt (Biochemical Journ. **17**. 30; C. **1923**. I. 1632) bestimmt, zeigt sich zwar auch die Überlegenheit des Benzochinons, liegen aber die Werte näher beieinander u. zeigen sie in der Reihenfolge einige Abweichungen. Hindernd zeigten sich auch hier organ. Substanzen in Form von Peptonbrühe, Peptonwasser, Harn oder Rinderserum. Dadurch werden die Chinone als Desinfizientien prakt. wertlos. — Die Einw. auf *Eiweißkörper* wurde besonders untersucht. Sie geben mit Lsgg. vieler

Rotfärbung, deren Intensität parallel dem baktericiden Vermögen läuft. Es tritt dabei chem. Wrkg. ein, deren Geschwindigkeit aber nicht völlig durch die Möglichkeit einer dynam. Isomerie bedingt wird, zum Teil wahrscheinlich durch Nebenrkk. ohne biol. Bedeutung. (Journ. Soc. Chem. Ind. **43.** T. 352—54. 1924. Edgbaston, Univ. of Birmingham.) SPIEGEL.

Ph. Bretin, A. Rochaix und **C. Roux**, *Über den Mangel mikrobicider und sterilisierender Eigenschaften bei der Essenz aus Calycanthus occidentalis.* Das Calycanthusöl ähnelt sehr dem Eucalyptusöl. Abtötungsverss. an Typhusbacillus u. Staphylococcus aureus sowie Sterilisierungsverss. am ersten verliefen negativ. Nach längerer Einw. des Öles war lediglich eine geringe Hemmung der Entw. festzustellen. (C. r. soc. de biologie **91.** 1417—19. 1924.) SPIEGEL.

F. Verzár und **A. Zih**, *Weitere Untersuchungen über die Stoffwechselregulierung bei B. coli comm.* III. (Vgl. VERZÁR, NÁBRÁCZKY u. SZANYI, Biochem. Ztschr. **141.** 30; C. **1924.** I. 349.) Es ist früher gefunden worden, daß gewisse Gifte die obere Grenze der Säurebildung durch B. coli vermindern. Die Ursache wurde jetzt in Verss. mit *A.*, *Methylalkohol* u. *Formaldehyd* in der durch sie bewirkten Vermehrungshemmung erkannt. Primäre Beeinflussung des Säurebildungsvermögens war nicht nachzuweisen. Die obere Grenze der [H·] wurde jetzt bei $p_H = 4{,}65$ gefunden, einen höheren als dem früher (l. c.) gefundenen Werte. Dieser Unterschied könnte durch Verschiedenheiten in der Zus. des Nährbodens bedingt sein. Die in dieser Richtung angestellten Verss. zeigten, daß Unterschiede in der Konz. an Zucker, Pepton u. Bouillon ohne Einfluß sind. (Biochem. Ztschr. **151.** 254—58. 1924. Debreczen, Univ.) SPIEGEL.

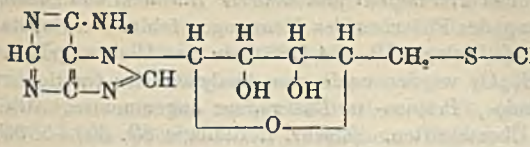
P. Lemay und **L. Jaloustre**, *Vergleich der Einwirkung von Wismut auf Staphylococcus, Streptococcus und Bact. coli.* Verss. an Staphylococcus aureus, Streptococcus haemolyticus u. B. coli mit K-Na-Bismutotartrat ergaben für den ersten bei Züchtung in Bouillon Stillstand der Entw. schon durch Konz. an Bi 1 : 400000 bis 1 : 500000, während die beiden anderen noch bei 1 : 2500 gut gedeihen, der Streptococcus nur bei hohen Konzz. kürzere Ketten bildet. Die Empfindlichkeit des Staphylococcus gegen Bi ist größer als die gegen Hg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **179.** 1441—42. 1924.) SPIEGEL.

William A. Hagan, *Bildung von Wasserstoffsuperoxyd durch einen obligaten Anaerobier (Actinomyces necrophorus). Die Toleranz dieses Keimes für Superoxyd.* Wurden die Bouillonkulturen des genannten Mikroben nach 24—48 std. anaeroben Wachstum einige Stdn. der Luft ausgesetzt, so fand sich in ihnen H_2O_2 in geringen Mengen, nicht aber, wenn die Kultur bei 120° sterilisierte Fleischstückchen enthielt. Diese üben Katalaseeigenschaften aus, daher ist auch Zusatz von H_2O_2 in klarer Bouillon wachstumshemmend, in solcher mit Fleischfragmenten nicht. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **21.** 570—72. Ithaca, CORNELL Univ.; Ber. ges. Physiol. **28.** 471. 1924. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

A. Gottschalk und **C. Neuberg**, *Untersuchungen über Phosphorylierung.* Die Fähigkeit, anorgan. Phosphate an Zucker zu binden, wird mit der Ggw. von *Coferment* in Verb. gebracht. Acetonoberhefe, die dieser Fähigkeit ermangelt, gewinnt sie zu 100%, wenn man Kochsaft aus Unterhefe zugibt, sowie auch, ebenso wie ausgewaschene, nicht veresternde Acetonunterhefe, zu 50—60% durch Kochsaft aus Kaninchenmuskulatur. Tumorzellen können durch Auswaschen von Coferment ihres sehr starken glykolyt. Vermögens beraubt werden. (Biochem. Ztschr. **154.** 492—94. 1924. Berlin-Dahlem, Kaiser-WILHELM-Inst. f. exp. Therap. u. Biochem.) SPIEGEL.

U. Suzuki, S. Odake und **T. Mori**, *Über einen neuen schwefelhaltigen Bestandteil der Hefe.* Eine früher (Journ. Tokio Chem. Soc. **34.** 1134 [1914]) von SUZUKI beschriebene, aus alkoh. Extrakt von Hefe isolierte Base, der damals die Zus.

$C_9H_{12}O_4N_4$ zugeschrieben wurde, hat sich als S-haltig erwiesen u. ist nach den jetzigen Unterss. aufzufassen als *Adenylthiomethylpentose*, $C_{11}H_{15}O_3N_5S$ (Konst. nebensteh.); die Gewinnung erfolgt aus der Rohoryzaninfraktion des Hefeextraktes nach der Tanninmethode. Die Base bildet Prismen, F. 208°, wl. in k., ll. in w. W., unl. in A. u. Ä. Die wss. Lsg. reagiert fast neutral, bildet kein Cu-Salz, wird nicht gefällt durch Hg-Nitrat oder J-KJ-Lsg. $FeCl_3$ gibt schwache Braunfärbung, Phosphorwolframsäure flockigen Nd., H_2PtCl_6 Fällung, fast unl. in A. u. W., Phosphormolybdänsäure weißlichgrünen Nd., klar u. ohne Blaufärbung l. in NH_3. *Pikrate.* $C_{11}H_{15}O_4N_5S \cdot C_6H_3O_7N_3$, aus Eg.-Lsg. durch wss. Pikrinsäurelsg., Tafeln oder feine Nadeln (aus h. W.), F. 183°. $(C_{11}H_{15}O_3N_5S)_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, neben dem ersten bei Erwärmen der wss. Lsg. mit Pikrinsäure, F. niedriger. Die Substanz gibt keine Eiweißrkk., aber Pentoserk. u. bei Erhitzen der Lsg. in 3%ig. HCl mit Zn vorübergehende rotviolette Färbung (Adeninrk.) unter Entw. von stark riechendem, in Hg-Lsgg. weiße Fällungen hervorrufendem Gase [$CH_3 \cdot SH$ oder $(CH_3)_2S$?]. Durch verd. Säure wird sie leicht in *Adenin* u. eine *Thiomethylpentose*, $C_6H_{12}O_4S$, die *Phenylosazon* vom F. 158—159°, gelbe Prismen (aus 50%ig. A.), bildet, gespalten. Bei Kochen mit H_2SO_4 entsteht Furfurol, bei Oxydation mit HNO_3 *Hypoxanthin* u. *Xanthin* neben *Oxalsäure*. (Biochem. Ztschr. **154**. 278—89. 1924. Tokio, Univ.) SP.



Karl Myrbäck, *Über die Selbstgärung der Trockenhefe.* Bei einer trockenen Unterhefe wurde festgestellt, daß die Selbstgärung in zuckerfreier Lsg. größere Mengen CO_2 liefern kann als die von derselben Menge dieser Hefe bei Ggw. kleiner Mengen Glucose verursachte Gärung, daß bei Ggw. von Zucker die gesamte CO_2-Entw. stets kleiner ist als die Summe der von der Selbstgärung u. von der Zuckergärung bedingten u. daß bei sehr großen Mengen Glucose Selbstgärung kaum in Frage kommt. Aus diesen Tatsachen, von denen die erste auch von MACFADYEN, MORRIS u. ROWLAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 2764; C. **1900**. II. 1028) beim Preßsaft beobachtet wurde, schließt Vf. auf Hemmung der Spaltung von *Glykogen* durch Ggw. von Glucose. (Chemie d. Zelle u. Gewebe **12**. 61—64. 1924. Stockholm, Hochsch.) SPIEGEL.

C. Neuberg und **G. Gorr**, *Neue Untersuchungen über die Vergärung der Oxalessigsäure.* (Vgl. NEUBERG u. KARCZAG, Biochem. Ztschr. **36**. 76; C. **1911**. II. 1607.) Wie Brenztraubensäure (vgl. NEUBERG u. HIRSCH, Biochem. Ztschr. **115**. 282. NEUBERG u. LIEBERMANN, Biochem. Ztschr. **121**. 311; C. **1921**. III. 44. 1130), vermag auch Oxalessigsäure, die als Carboxybrenztraubensäure aufgefaßt werden kann, bei Vergärung durch Hefe in carboligat. Rk. Acyloine zu bilden. Es wurden außer *Acetaldehyd* beträchtliche Mengen *Acetoin* gefaßt. Die Ausbeute daran schwankte, betrug aber mindestens 15% der umgesetzten Säure. Außerdem entsteht durch a. Red. *Äpfelsäure*, ferner, offenbar durch carboligat. Aufbau aus erst entstandenem Acetaldehyd, *β,γ-Butylenglykol.* — Zu den Verss. dienten die aus Oxalessigsäureäthylester nach dem Verf. von SIMON (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 855; C. **1904**. I. 85) bereitete *Oxymaleinsäure* u. untergärige Bierhefen; mit einer Oberhefe verlief der Prozeß sehr viel langsamer u. unvollständig. (Biochem. Ztschr. **154**. 495—502. 1924. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie u. Biochem.) SPIEGEL.

E_4. Tierchemie.

O. Flößner und **F. Kutscher**, *Biochemische Studien über Petromyzon fluviatilis L.* I. Mitteilung. *Nachweis von Adenin, Xanthin, Methylguanidin, Leucin, Tyrosin, Fett-*

säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ und der Gärungsmilchsäure. 2. Mitteilung. *Nachweis von Neosin als Hauptextraktstoff von Petromyzon und weiterer Nachweis von Betain, Cholin, Crangitin.* In Auskochung des Fleisches des Neunauges fehlte Guanin, das KRUKENBERG u. EWALD (Ztschr. f. Biologie **19.** 154 [1883]) in der Haut abgelagert fanden, ganz. Von Säuren $C_nH_{2n}O_2$ werden nach den Analysen der fraktioniert gefällten Ag-Salze *Ameisen-, Essig-, Propion-* u. *Buttersäure* angenommen. Alles sonst wesentliche enthalten die Überschriften. (Ztschr. f. Biologie **82.** 302—5. 306 bis 310. Marburg, Univ. Königsberg, Univ.) SPIEGEL.

O. Flößner, *Neue Untersuchungen über die Echinococcusflüssigkeit.* 2. Mitteilung. In der Fl. von Echinococcus multilocularis wurden wie in derjenigen von Ech. unilocularis *Na, K, NH_4, Ca* u. *Mg* als *Chloride, Carbonate, Sulfate* u. *Phosphate* gefunden, kein Eiweiß, von Kohlenhydraten nur Glykogen, ferner *Betain, Alloxurbasen, Bernsteinsäure* u. *n. Valeriansäure.* In der erstgenannten Fl. konnten auch *Essig-* u. *Propionsäure* nachgewiesen werden. *Kreatinin* fand sich nur in ca. $^1/_2$ der Fälle. — In den Blasenwänden der Echinococcuscysten findet sich nach Behandlung mit konz. HCl *Glucosamin,* wahrscheinlich als einzige, jedenfalls als hauptsächliche reduzierende Substanz. (Ztschr. f. Biologie **82.** 297—301. Marburg a. d. Lahn, Univ.) SPIEGEL.

Hidesaburo Matsui, *Über die Isolierung von Putrescin durch Dampfdestillation von gefaultem „Agemaki" (Solecurtus constricta).* Das Dampfdestillat der gefaulten, dann mit HCl u. Gerbsäure gereinigten M. nach Alkalisieren enthielt kein Indol, aber eine Base, die ein in A. l. Chlorhydrat, ein darin unl. $HgCl_2$-Doppelsalz gab u. dessen Pikrat (F. 250°; Zers.) u. Chloroplatinat (Zers. 227°) für Putrescin stimmende Analysenwerte lieferten. (Journ. Coll. Agric. Tokyo **5.** 401—3. 1916.) SPIEGEL.

Madge Kaye, *Beobachtungen über das Verhalten einer die Nitroprussidreaktion in der Haut und in den Haaren ergebenden Substanz.* (Vgl. KAYE u. LLOYD, Biochemical Journ. **18.** 1043; C. **1925.** I. 401.) Diese Substanz wird nach ihrem ganzen Verh. in Übereinstimmung mit HOPKINS (Biochemical Journ. **15.** 286; C. **1921.** III. 485) als *Glutathion* angesprochen. Sie findet sich in den Zellstrukturen der Haut, in Teilen der Epidermis u. der Haare, in den Haarfollikeln, der Wandung von Talg- u. Schweißdrüsen, dem Musculus erector pili u. den Wandungen von Arterien u. Venen in verschiedener Menge oder verschiedener Aktivität. Sie fehlt in Strukturen extracellulären Ursprungs. Im Haar nimmt sie mit sinkender Vitalität ab. Sie dürfte daher mit dem akt. Stoffwechsel eng verbunden sein u. mit dessen Veränderungen schwanken. (Biochemical Journ. **18.** 1289—93. 1924.) SP.

Hidesaburo Matsui, unter Beihilfe von **Y. Miyama,** *Über die chemischen Veränderungen von „Shiokara" während seiner Reifung und Konservierung und die Wirkung gewöhnlichen Salzes auf dasselbe.* Es handelt sich hier um aus Tintenfisch hergestellte Prodd. Die bei der Reifung vor sich gehende Zers. mit Zunahme des l. N verläuft anfangs schnell, dann einige Zeit allmählich langsamer, später wieder schneller. Wahrscheinlich ist die anfängliche Zers. durch Enzyme, die spätere durch Mikrobenwrkg. bedingt. Die wesentlichen chem. Veränderungen sind bei der Reifung Zunahme der organ. Basen mit Einschluß der Peptone, bei der Konservierung Zunahme der Monoaminosäuren u. des NH_3, das zum Teil in freiem Zustande auftritt. Zusatz von 15% NaCl vermindert die B. dieser Prodd. (Journ. Coll. Agric. Tokyo **5.** 405—11. 1916.) SPIEGEL.

Yuzuru Okuda, *Hydrolyse von Fischgelatine.* (Vgl. Journ. Coll. Agric. Tokyo **5.** 1. 25; C. **1913.** I. 1042. 1289. u. S. 1091.) Gegenüber der handelsüblichen Gelatine aus Rinderknochen zeigt Fischgelatine in der Verteilung des N keine erheblichen Unterschiede. Erheblich größer sind die Ausbeuten an *Glykokoll, Alanin, Leucin, Phenylalanin, Glutamin-* u. *Asparaginsäure,* doch wurden die Ester unter geringerem Drucke dest. als bei der Handelsgelatine. *Prolin* u. *Serin* wurden nach der Ester-

methode nur in geringen Mengen gewonnen, doch gab die Barytmethode für Prolin gleiche Mengen wie in Handelsgelatine. Die Menge der *Diaminosäuren* war in beiden Prodd. ziemlich gleich. (Journ. Coll. Agric. Tokyo **5.** 355—63. 1916.) SP.

Yuzuru Okuda und **Kiyoshi Ōyama**, *Hydrolyse von Fischmuskeln.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Muskeln von *Pagrus major* wurden hydrolysiert, die Befunde im Hydrolysat mit den von OSBORNE u. HEYL (Amer. Journ. Physiol. **23.** 81; C. **1909.** I. 92) beim Heilbutt verglichen. *Glykokoll* u. *Serin* waren auch hier nicht bezw. nur in Spuren vorhanden, *Arginin*, *Histidin* u. *Lysin* in geringeren Mengen als beim Heilbutt, aber in sehr ähnlichem Verhältnis zueinander. Gewisse Differenzen fanden sich auch in *Prolin* u. *Asparaginsäure* (Pagrus weniger) u. *Phenylalanin*, die größten bei *Alanin* (Pagrus $> 1\%$) u. *Glutaminsäure* (Pagrus 1,63%). (Journ. Coll. Agric. Tokyo **5.** 365—72. 1916.) SPIEGEL.

Yuzuru Okuda, *Über die Nuclease von Fischen und Mollusken.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Existenz von Nuclease wurde nachgewiesen in: Leber, Magenblindsack, Milz, Ovarium, Magen- u. Darmschleimhaut von Pagrus; Hepatopankreas, Milz, Hoden, Kiemen, Magen- u. Darmschleimhaut des Karpfens; Leber, Magenblindsack, Magen- u. Darmschleimhaut des Bonito; ferner in den Organen einiger Mollusken. Sie war kaum nachweisbar im Fischfleisch, Blut u. Galle. Aus durch die Extrakte aus Leber u. Verdauungsorganen von Pagrus zers. Hefenucleinsäure wurden Guanin u. Adenin isoliert. In allen Fällen regten schwach saure Lsgg. die Enzymwrkg. an, während alkal. Lsgg. verzögerten, Optimum bei Leberextrakt von Pagrus 0,05 bis 0,10% Essigsäure; die Wrkg. des Karpfenhodenextraktes wurde fast völlig gehemmt durch 0,5% Essigsäure, 0,5% Na_2CO_3, 0,06% NaOH. Die Pagrusleber-nuclease wurde bei 80° in 5 Min. völlig zerstört. Die Optimaltemp. ihrer Wrkg. liegt bei ca. 25°, doch ist sie auch bei 10° noch deutlich u. geht bei $> 30°$ noch langsam weiter. Durch Fällung mit $ZnSO_4$ oder einem Gemisch von A. u. Ä. konnte die Nuclease aus den Extrakten isoliert werden. (Journ. Coll. Agric. Tokyo **5.** 373—83. 1916.) SPIEGEL.

Yuzuru Okuda, *Über das Vorhandensein Inosinsäure spaltender Enzyme in Fischorganen und in Aspergillus melleus.* Durch die gleichen Organe des Karpfens, welche Hefenucleinsäure spalten (vgl. vorst. Ref.), wird auch die Spaltung von Inosinsäure bewirkt. Das wirksame Enzym dürfte mit der *Nuclease* ident. sein. Die Inosinsäure des Hühnerfleisches wird bei der Autolyse gespalten, gleiches dürfte bei inosinsäurehaltigem Fischfleisch vor sich gehen. Auch *Aspergillus melleus* Yukawa zerlegt Inosinsäure, das mit A. + Ä. daraus hergestellte Enzym ist stark wirksam. (Journ. Coll. Agric. Tokyo **5.** 385—89. 1916.) SPIEGEL.

E_5. Tierphysiologie.

William Willcox, *Die Einwirkung chemischer Untersuchung auf die Medizin und die gerichtliche Medizin.* Nach einem kurzen histor. Rückblick erörtert Vf. diese Einw., wie sie sich etwa seit 1775 (Entdeckung des O_2) entwickelt hat bis zu dem gegenwärtigen Zustande, der durch die Zusammenhänge auf physiolog., pharmakolog. u. toxikolog. Gebiete bezeichnet ist. (Chemistry and Ind. **43.** 1172—76. 1924.) RÜHLE.

A. P. Winogradow, *Die Wirkung einiger Medikamente auf die Gallensekretion. Experimentelle Untersuchung.* (Vgl. S. 543.) Verss. an Gallenblasenfistelhunden. *Salol* rief eine bedeutende Zunahme der abgesonderten Gallenmenge hervor; die Galle selbst wurde viel dünnflüssiger. Es ist ein äußerst wirksames galletreibendes Mittel. *Antipyrin* wirkt in kleinen Dosen nicht auf die Gallensekretion ein, erhöht aber bei großen Gaben die Menge der fl. u. noch mehr die der festen Gallenbestandteile; die Menge der Galle vergrößert sich; sie wird dickflüssiger. *Pyramidon* ist ohne Einfluß. *Salipyrin* vergrößert die Menge der Galle u. macht sie

dünnflüssiger. *Phenacetin* wirkt in kleinen Dosen nicht auf die Gallensekretion ein; mittlere Gaben erhöhen die Sekretion u. verd. die Galle. *Lactophenin* ist indifferent. *Aloe* vergrößert manchmal die Gallenmenge u. macht die Galle etwas dünnflüssiger, die Wrkg. ist aber unbedeutend; es ist kein Grund vorhanden, Aloe zu den gallentreibenden Mitteln zu rechnen; ebenso *Rhabarber* u. *Cascara sagrada*. *Podophyllin* dagegen vergrößert die Menge der Galle um 27,6—38%, den absol. Gehalt an festen Stoffen um 5—23% u. macht die Galle um 11—17% dünnflüssiger. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **43**. 584—604. 1924. Odessa, Neuruss. Univ.) WOLFF.

Arloing, Cluzet und Kofman, *Veränderung der Blutalkalinität beim tuberkulösen Meerschweinchen.* Im Laufe der experimentellen Tuberkulose, etwa gegen den 2. Monat, zeigt sich im allgemeinen eine Verminderung der [H'] mit individuellen Verschiedenheiten u. auch bei demselben Individuum mit unregelmäßigem Verlaufe. Diejenigen Tiere, bei denen sie am deutlichsten war, wiesen bei der Autopsie in ausgesprochenstem Maße Leberschädigungen auf. (C. r. soc. de biologie **91**. 1411—13. 1924. Lyon, Labb. de phys. biol. et de méd. exp.) SPIEGEL.

G. Mouriquand, A. Leulier und P. Michel, *Schwankungen des Eisens im Blut im Verlauf von experimentellem Skorbut.* Nach dem 24. Tage der skorbutmachenden Ernährung sinkt das Fe im Blute der Versuchstiere annähernd übereinstimmend mit der Kurve für die Blutkörperchen, u. dieser Parallelismus zeigt sich auch im Verh. nach Behandlung mit antiskorbut. Substanzen. Mit der Beträchtlichkeit der Blutentziehungen schien in einer Reihe gleichfalls Parallelismus zu bestehen, in 2 anderen aber weniger deutlich. (C. r. de l'Acad. des sciences **180**. 86—88.) SPIEGEL.

René Fabre, *Über die Natur und die Veränderungen des im Blute enthaltenen Aldehyds.* Im mit Phosphorwolframat u. H_2SO_4 nach FOLIN gereinigten Blute kann mit NESSLERS Reagens in der von BOUGAULT u. GROS (Bull. Soc. Chim. de France [4] **31**. 1348; C. **1923**. IV. 702) angegebenen Art wie auch nach STEPP mittels Dimethylcyclohexandions *Acetaldehyd* nachgewiesen werden, mit der letzten Rk. auch in steril aufgefangenem Plasma oder Serum. Er ist also im Blute primär vorhanden. Die Best. stößt wegen der gleichzeitigen Ggw. von Ketonkörpern auf Schwierigkeiten, kann aber nach der Methode von BOUGAULT u. GROS (l. c.) unter Beobachtung verschiedener Kautelen, die an anderer Stelle beschrieben werden sollen, ausgeführt werden. Es wurden so im Blute beim Pferde 0,61 (im Serum 0,50), beim Rind 0,24 u. 0,50, beim Hunde 0,32, beim n. Menschen 0,50 u. 0,32‰ gefunden, bei starker Blutdruckerhöhung 0,81‰. Nach Entfernung des Pankreas stieg der Gehalt beim Hunde auf > das 10-fache, verschwand dann aber auf Anwendung von *Insulin* fast völlig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 83—85.) SP.

A. T. Mac Conkey, *Über die Konzentrierung von Serum mittels Natriumsulfat.* Zusatz von 10—11 g Na_2SO_4 zu 100 ccm Plasma oder Serum bei 33—40° fällt die *Euglobuline*, weiterer Zusatz von 7,5—8,5 g zum Filtrat scheidet die *Pseudoglobuline* von den *Albuminen*. Die Antitoxine des Serums finden sich hauptsächlich im Pseudoglobulinanteil, 4—5-fach konz. gegenüber dem Vollserum. Um Verluste möglichst zu vermeiden, wird für die Praxis gemeinsame Fällung von Eu- u. Pseudoglobulinen empfohlen. Na_2SO_4 ist weniger giftig als $(NH_4)_2SO_4$, bietet schlechtere Bedingungen für Entw. von Bakterien u. hat weitere prakt. Vorzüge. (Journ. of Hyg. **22**. 413—16. London, LISTER Inst.; Ber. ges. Physiol. **28**. 473. 1924. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Wodon-Rousseau, *Einwirkung des Schilddrüsenextraktes auf den p_H-Wert des Blutserums.* Verfütterung von Schilddrüsenextrakt an Kaninchen erniedrigt den p_H-Wert des Serums, der bei Aussetzen der Behandlung wieder zur Norm ansteigt. Jene Erniedrigung fällt mit dem Gewichtsverlust u. den verschiedentlich beschriebenen histolog. u. klin. Veränderungen zusammen. Bei subcutaner An-

wendung der Extrakte treten die gleichen Erscheinungen schneller u. stärker auf. (C. r. soc. de biologie **91**. 1450—51. 1924.) SPIEGEL.

W. Kopaczewski, *Die Oberflächenspannung und das Krebsproblem.* Bei natürlichen u. experimentellen Krebsgeschwülsten wurde eine Verminderung der Oberflächenspannung in Blutserum u. Plasma festgestellt. Die Entstehung dieser Änderung u. ihr Wirkungsmodus werden hypothet. erörtert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 1445—47. 1924.) SPIEGEL.

Martin Jacoby und **Margarete Jacoby**, *Über die Einwirkung der Sonnenbestrahlung auf das Komplement.* Ca. 2-std. Bestrahlung von Komplement (Meerschweinchenserum bezw. Lsg. von daraus gewonnenem Trockenkomplement) mit Sonnenlicht schwächte seine Wirksamkeit nicht oder (in einem Vers.) nur unerheblich. (Biochem. Ztschr. **151**. 314—17. 1924. Davos, Inst. f. Hochgebirgsphysiol. u. Tuberkuloseforsch.) SPIEGEL.

Fernand Arloing und **L. Langeron**, *Anaphylaxieversuche beim Meerschweinchen mit Eiweißsubstanzen (Muskeln und inneren Organen) von derselben Tierart.* (Vgl. ARLOING, LANGERON u. SPASSITCH, S. 109). Peptone, die von der Fabrik HOFFMANN-LAROCHE durch pankreat. Verdauung von Meerschweinchenmuskeln bezw. von Herz, Leber, Lungen u. Nieren des Meerschweinchens hergestellt waren, wurden zur Sensibilisierung von Meerschweinchen verwendet, die dann subdural dasselbe oder das andere Pepton erhielten. Sie zeigten fast gar keine Erscheinungen. Bei mit Caseinpepton sensibilisierten Tieren lösten jene Peptone etwas deutlichere Erscheinungen aus, Caseinpepton bei den mit Meerschweinchenpeptonen sensibilisierten sehr heftige. (C. r. soc. de biologie **91**. 1413—15. Lyon.) SPIEGEL.

L. E. Walbum und **S. Schmidt**, *Die Bedeutung der Metallsalze für die Amboceptorbildung.* (Vgl. WALBUM, C. r. soc. de biologie **89**. 1007. **90**. 1171; C. **1924**. I. 681. II. 487.) Nach Überblick über die bisherigen Unterss. von WALBUM u. Mitarbeitern bzgl. des Einflusses von Metallsalzen auf die B. von Antitoxin wird über Verss. bzgl. dieses Einflusses auf Amboceptorbildung berichtet. Auch hier wurde fast mit allen Metallen (Ausnahme Al) Förderung festgestellt u. eine gewisse Beziehung der Intensität dieser Wrkg. zum At.-Gew. gefunden. In der Mg-Gruppe sinkt sie bis Zn, steigt dann wieder bei Cd u. Hg, in der Ca-Gruppe sinkt sie gleichmäßig, in der Ag-Gruppe umgekehrt. Mn wirkt wesentlich stärker als Co u. Ni, Os stärker als Pt. Wie bei der B. von Agglutinin, scheinen auch hier 0,001-molare Lsgg. am günstigsten zu wirken. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **42**. 32—43. Kopenhagen, Statens Seruminst.) SPIEGEL.

Wm. O. Moor, *„Über Urochromogen" usw. Ergänzung zur früheren Mitteilung.* (Vgl. S. 399.) Nach jetzt erst erfolgter Kenntnisnahme von der Folinschen Methode der Best. von Harnsäure, zu der er einige histor. Anmerkungen macht, hält Vf. die Angabe aufrecht, daß der U-Stoff die wesentlichste Ursache des Reduktionsvermögens im Harn, mithin der blauen W- u. der Berlinerblaurk. ist. Nach Ausfällung der Harnsäure (u. des Urochroms) durch Phosphorwolframsäure (vgl. SCHÖNDORFF, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **1895**) ist das Reduktionsvermögen des Filtrats gegenüber dem des ursprünglichen Harns nur wenig vermindert. Die Intensität der W-Rk. ist derjenigen der Berlinerblaurk. genau proportional. (Biochem. Ztschr. **154**. 486. 1924.) SPIEGEL.

J. Sabrazès, **P. Flye Sainte Marie** und **R. de Grailly**, *Die Rückenmarksflüssigkeit bei Tetanus. Vermehrung des Zuckers ohne solche von Albumin und Harnstoff.* (C. r. soc. de biologie **91**. 1407—10. 1924. Bordeaux.) SPIEGEL.

F. Maignon und **L. Jung**, *Beziehung zwischen dem Einfluß der Jahreszeiten auf die Sensibilität des Organismus für Stickstoffvergiftung und der Fähigkeit dieses Organismus, die Eiweißstoffe in Fette umzuwandeln.* (Vgl. MAIGNON, C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 626; C. **1919**. III. 105.) Den jahreszeitlichen Schwankungen der

Sterblichkeit von nur mit Eiereiweiß ernährten Ratten (vgl. MAIGNON, C. r. d. l'Acad. des sciences **166**. 919; C. **1918**. II. 744) entsprechen Veränderungen in den Reserven an Fett in der Leber. Diese erleiden Verminderung im Frühjahr u. Herbst, beträchtliche Vermehrung im Sommer u. Winter. (C. r. soc. de biologie **91**. 1390—93. 1924.) SPIEGEL.

H. Labbé und **Lavagna**, *Die Wirkung der Acetessigsäure auf die Stickstoffernährung.* Die Zufuhr kleiner Mengen *Acetessigester* per os unter gemischter Nahrung führte beim Hunde zu keiner nennenswerten Änderung des Körpergewichtes oder des gesamten N-Stoffwechsels, aber zu einem leicht acidot. Zustande, besonders durch die vermehrte Ausscheidung von NH_3 im Harn u. entsprechend vermehrte aktuelle Acidität desselben charakterisiert. Acetessigsäure war im Harn zuerst am 5. Tage nach der 1. Darreichung nachweisbar u. wurde weiterhin ziemlich unregelmäßig u. stets nur in Spuren ausgeschieden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 1442—45. 1924.) SPIEGEL.

H. Steenbock und **A. Black**, *Fettlösliche Vitamine.* XVII. *Die Übertragung wachstumsfördernder und verkalkungsfördernder Eigenschaften auf eine Nahrung durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht.* Ausführlichere Angaben zum bereits S. 539 referierten Inhalt. (Journ. Biol. Chem. **61**. 405—22. 1924. Madison-Wisconsin Univ.) ARON.

Carlo Setti, *Das „Exaltin" der Avitaminose in vitro.* (Vgl. Biochim. e terap. sperim. **10**. 187; C. **1924**. I. 1942.) Auch das Dialysat der Reisbouillon zeigte noch virulenzsteigernde Wrkg. auf Milzbrandbakterien. Auch nach längerem Aufenthalte des Dialysats im Autoklaven bei 130° sowie nach Veraschung blieb die Wrkg. erhalten. (Biochim. e terap. sperim. **11**. 234—40. Modena, Univ.; Ber. ges. Physiol. **28**. 470—71. 1924. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

Marcel Labbé und **Mouzaffer**, *Die Aminoacidurie und die Störungen des Stickstoffstoffwechsels bei Krebskranken.* Unterss. bei Krebsgeschwülsten an verschiedenen Stellen zeigen keine Überschreitung der Norm bezgl. Ausscheidung von Aminosäuren u. Kolloid-N bei solchen außerhalb u. nur ausnahmsweise bei solchen innerhalb des Verdauungskanals, dagegen starke bei solchen der Leber. Die Störungen des N-Stoffwechsels können daher kaum einer allgemeinen Unterernährung unter dem Einfluß des Krebses noch einem schnellen Zerfall der Krebszellen selbst zugeschrieben werden. Wahrscheinlich sind sie einer funktionellen Störung der Leber zuzuschreiben. (C. r. soc. de biologie **91**. 1029—30. 1924.) SPIEGEL.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen.* Nr. 70. **Kiichi Takahashi**, *Über experimentelle Kohlenhydratverarmung und den Kohlenhydratstoffwechsel des Gehirns.* (69. vgl. S. 684.) Äußerste Kohlenhydratverarmung des Organismus u. Hypoglykämie wurden bei Ratten durch Fütterung mit Pepton, dann Schilddrüsenpräparaten, Phlorrhizininjektionen u. eventuell noch Muskeltätigkeit hervorgerufen. Leber u. Muskeln sind dann prakt. fast kohlenhydratfrei, der Blutzucker in der Größenordnung wie nach Insulin. Im Gehirn fand sich n. ein kleiner, aber doch bestimmter Gehalt an Glykogen u. anderen Kohlenhydraten, der unter obiger Behandlung unvergleichlich weniger abnahm als in Leber, Muskeln u. Blut. Unter *Insulin*wrkg., die bzgl. der letztgenannten wie die erwähnte Behandlung sich kundgab, richtete sich die Änderung im Gehirn nach dem Allgemeinzustande. Viel stärker als diese Maßnahmen wirkte hier vorsichtige Injektion von *Strychnin.* Auch im Gehirn des Kaninchens bewirkte *Insulin* nur dann sehr große Abnahme der Kohlenhydrate, wenn heftige Krämpfe sich einstellten, noch resistenter, teilweise sogar erheblich zunehmend erwiesen sich dabei die Kohlenhydrate des Herzens. Unter *Pikrotoxin*, das heftige, symptomat. aber von den Insulinkrämpfen verschiedene Krämpfe hervorrief, zeigte sich im Gehirn starke Abnahme der Kohlenhydrate, besonders des Glykogens, im Herzen wieder Zunahme, auch im Blute erhöhter

Zuckergehalt u. in der Leber geringere Abnahme als bei der künstichen Kohlenhydratverarmung. (Biochem. Ztschr. **154**. 444—75. 1924. Bern, Univ.) SPIEGEL.

P. Rona, E. Mislowitzer und **S. Seidenberg**, *Untersuchung über Autolyse.* IV. (III. vgl. Biochem. Ztschr. **146**. 26; C. **1924**. II. 206.) Während selbst länger dauernder Autolyse (bis 8 Tage) von Meerschweinchenleber erleidet die Gesamtmenge der höheren Fettsäuren (Neutralfett + freie Fettsäure) nur eine geringfügige (höchstens 20%ig.) Abnahme; meist — namentlich bei den Fettlebern — ist eine Änderung der Fettsäurewerte überhaupt nicht zu beobachten. Unter vergleichbaren Bedingungen wurde der Einfluß pharmakolog. wichtiger Verbb. (*Na-Salicylat, Atoxyl, Chininchlorid*, As_2O_5, As_2O_3) auf die autolyt. Eiweißspaltung untersucht. Na-Salicylat wirkt in den angewandten Konzz. fördernd, Chinin, As_2O_3, As_2O_5 förderten in kleinen, hemmten in größeren Konzz. die Autolyse. Atoxyl hemmte stets. (Biochem. Ztschr. **154**. 290—309. 1924. Berlin, Charité.) WOLFF.

Bensaude, Solomon und **Oury**, *Wirkung der Röntgenstrahlen auf den Magenchemismus.* Eine einzelne Dosis von 500 R bedingte am Menschen nur in $^1/_3$ der Fälle, wiederholte Dosen dieser Stärke in der Mehrzahl Verminderung der Acidität, stärker u. anhaltender der Menge freier HCl. Verminderung des Pepsingehaltes erfolgte langsamer, aber regelmäßiger. Gewöhnung wurde in wenigen Fällen beobachtet. (Cr. r. soc. de biologie **91**. 1364—65. 1924.) SPIEGEL.

E. Lesné, R. Turpin und **P. Zizine**, *Über den Einfluß der Lichtbestrahlungen auf den Calciumgehalt eines normalen Organismus beim Wachstum.* Bestrahlung wachsender Ratten mit Licht der Quarzquecksilberlampe führte zu Erhöhung des Gesamt-Ca im Organismus. (C. r. soc. de biologie **91**. 1378—79. 1924.) SPIEGEL.

R. Delas, *Über die Einwirkung einiger Bromide auf das isolierte Herz.* Verss. am isolierten Kaninchenherzen mit den in Ringer-Lockescher Lsg. gel. Salzen ergaben, daß das Br′ nicht reagiert u. das Kation die Wrkg. bedingt, wenn dieses eine genügend ausgeprägte Wrkg. auf das Myokard besitzt. So hat *KBr* herabsetzende Wrkg. gleich anderen K-Salzen, NH_4Br kontrahierenden analog NH_4Cl, $CaBr_2$ dissoziierenden auf Vorhof u. Ventrikel. Ist aber das Kation wenig wirksam (Na u. auch noch Sr), so entfaltet das Br′ anregende Wrkg. (C. r. soc. de biologie **91**. 1393—96. 1924.) SPIEGEL.

Bonnamour und **P. Delore**, *Über die Ausscheidung verschiedener Jodprodukte durch den Harn.* Mit Milch eingeführtes J wird sehr schnell ausgeschieden, in Glycerin eingeführtes langsamer, kolloidales J in Öllsg., intramuskulär gegeben, sehr langsam, die Ausscheidung von J in Lipiodol, einem jodierten Öl (0,54 g J in 1 ccm) zieht sich lange hin. Tierverss. mit subcutaner Beibringung der verschiedenen Prodd. fielen im gleichen Sinne aus. (C. r. soc. de biologie **91**. 1415—17. 1924. Lyon, Fac. de méd.) SPIEGEL.

M. Petzetakis, *Pharmakodynamische Wirkung und therapeutische Anwendungen von Natriumnitrit in intravenösen Injektionen.* Bei n. Menschen bewirkten 0,01 u. 0,02 g $NaNO_2$ unmittelbar nach der Injektion eine geringe Drucksteigerung u. Erhöhung der Pulsweite (Verstärkung der Herzsystole), dann Drucksenkung, die ca. 2 Stdn. anhält. Es wird dann über Erfolge bei verschiedenen mit Druckerhöhung einhergehenden Krankheitserscheinungen berichtet. (C. r. soc. de biologie **91**. 1387—89. 1924.) SPIEGEL.

Wilh. Weitz, *Über den Einfluß des Zuckers auf die Magensekretion.* Die vielfach empfohlene Anwendung von Zucker zur Bekämpfung von Hyperacidität wurde dem Vf. auf Grund klin. Beobachtungen zweifelhaft. Verss. ergaben, daß sowohl nach schwächeren als nach stärkeren Zuckerlsgg. im Magensaft ein ebenso hoher Säurewert erreicht wird wie nach W., nur bei sehr hohen Konzz. zuweilen ein niedrigerer. Mit zunehmender Konz. der Zuckerlsg. wird der höchste Säurewert immer später erreicht, steigt aber im allgemeinen die Nachsekretion. Trockener

Zucker in nicht zu großer Menge wirkt deutlich anregend auf die Säureproduktion u. unterdrückt sie auch in sehr großen Mengen vorübergehend. (Klin. Wchschr. **4.** 162—64. Tübingen, Med. Poliklin.) SPIEGEL.

I. I. Nitzescu und **G. Nicolau**, *Die Wirkung der Mono- und Disaccharide bei intravenöser Injektion auf die Zusammensetzung der Milch.* Quantität u. Fettgehalt der Milch zeigen bei den einzelnen Gemelken die gleichen Variationen an Injektionstagen wie an anderen. Der Lactosegehalt erfährt selbst bei starker Hyperglykämie u. auch bei Injektion starker Lactosegaben in das Blut nur unbedeutende Veränderungen. (C. r. soc. de biologie **91.** 1464. 1924. Cluj [Rumänien], Fac. de méd.) SPIEGEL.

R. Benteli, *Studien über antagonistische Nerven.* Nr. 25. *Über die sympathischen und parasympathischen Gifte als Beeinflusser physikalisch-chemischer Zeitreaktionen. Untersuchungen am Muskel.* Mittels einer Methode, welche die Zeitdauer des zur Erregung des Muskels erforderlichen Stromstoßes zu messen gestattet, wurde am Sartoriusmuskel folgendes festgestellt: *Atropin* verlängert die minimale Zeitdauer sowohl an der Nerveneintrittstelle als auch am nervenfreien Beckenende, auch bei Vorbehandlung mit Ca-freier NaCl-Lsg. *Physostigmin* verkürzt die Zeitdauer an beiden Stellen, nach der obigen Vorbehandlung aber nicht. *Pilocarpin* wirkt in schwachen Konzz. wie das vorige, macht aber in starken den Muskel für Stromstöße unerregbar. Alle diese Wrkgg. sind reversibel. (Ztschr. f. Biologie **82.** 311—25. Bern. Univ.) SPIEGEL.

Vilém Laufberger, *Theorie der Insulinwirkung.* II. Mitt. (I. vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **42.** 570; C. **1924.** II. 2185.) In Analogie mit den Bewegungsverss. an Kaninchen verlaufen Verss. an Fröschen bei verschiedenen Tempp. Der Tod tritt unter Insulin bei erhöhter Außentemp., die Erhöhung des Stoffwechsels, damit auch schnelleren Verbrauch der Kohlenhydrate bedingt, in wenig Tagen ein, sonst nicht. Die von BRIGGS, KOECHIG, DOISY u. WEBER angegebene Erhöhung des Milchsäuregehaltes im Blute nach Insulin konnte Vf. nur dann bestätigen, wenn das Tier Muskelarbeit leistete, sie ist nur durch diese bedingt. Von einer größeren Anzahl darauf untersuchter Stoffe vermochte nur *Dioxyaceton* die Glucose beim Insulinanfall zu ersetzen. Es verhielt sich auch im Respirationsvers. dem Zucker analog. Respirationsverss. an Kaninchen mit gleichzeitigen Gaben von Glucose u. A. zeigten, daß Insulin den Respirationsquotienten nicht beeinflußt. Vf. kommt nach mehrfachen Erörterungen zu dem Schlusse, daß Insulin keinen direkten Einfluß auf den Zerfall der Kohlenhydrate besitzt, aber in die Neubildung solcher aus Nichtkohlenhydraten hemmend eingreift. (Klin. Wchschr. **4.** 151—54. Brünn, MASARYK-Univ.) SPIEGEL.

I. I. Nitzescu und **G. Nicolau**, *Die Wirkung des Insulins auf die Milchsekretion.* (Vgl. NITZESCU u. MANGIUCA, C. r. soc. de biologie **90.** 1347; C. **1925.** I. 117.) Die von Vff. an Schafen festgestellten Veränderungen der Milch nach Insulin stimmen im allgemeinen mit den von GIUSTI u. RIETTI (C. r. d. l'Acad. des sciences **90.** 252; C. **1924.** II. 2384) bei Ziegen ermittelten überein. (C. r. soc. de biologie **91.** 1462—63. 1924. Cluj [Rumänien] Fac. de méd.) SPIEGEL.

Sophie Kolodziejska und **Casimir Funk**, *Über die Rolle der Phosphorsäure bei der Insulinwirkung.* Gewisse Unregelmäßigkeiten in der Wrkg. des Insulins auf den Blutzucker von Kaninchen gaben Anlaß zu Unterss. über den Einfluß gleichzeitiger Injektion von Phosphat; diese ergaben Verminderung der Wrkg. bei kleinen u. anscheinend Verstärkung bei größeren Insulingaben u. steigerten die Giftwrkg. Beststt. des anorgan. u. organ. P u. des Zuckers bei sehr ungleich auf Insulin reagierenden Kaninchen ergaben als einziges Resultat, daß Insulin die P-Vorräte mobilisiert. Die Ergebnisse wechselten aber sehr je nach dem Stadium der Rk. im Augenblick der Blutentnahme. Einige Tiere schienen sich gerade in der Synthese

von Hexosediphosphorsäure zu befinden, andere bei dessen sekundärer Zers. unter Freimachung von H_3PO_4. Bei durch Insulin schon ermüdeten Tieren ist vielleicht die Mobilisierung des P erschwert. (C. r. soc. de biologie **91.** 1477—78. 1924. Warschau, Ecole d'hyg. de l'Etat.) Spiegel.

Karl Waltner, *Insulin und galvanische Erregbarkeit.* Mit der Senkung des Blutzuckers durch Insulin geht eine Erhöhung der galvan. Erregbarkeit u. der mechan. Erregbarkeit im allgemeinen parallel, wenn auch später einsetzend u. länger andauernd. Scheinbar wird auch der Ca-Gehalt des Blutes oder Serums herabgesetzt. Der Amylasegehalt des Harnes stieg. (Klin. Wchschr. **4.** 168. Szeged, Univ.) Spiege.

Alfred Schwartz und **M. Bricka**, *Die Einwirkung des Insulins auf die Glykämie, den allgemeinen Zustand und das Leberglykogen der Frösche.* Vff. fanden bei n. Winterfröschen (Rana temporaria) in fließendem W. bei 10—15° den Blutzuckergehalt zu 0,2—0,3‰, bei 30° 0,4—1,5‰. Insulin zu $^1/_{50}$—$^1/_{100}$ Einheit erniedrigte ihn stets beträchtlich, sehr häufig auf 0. Diese Senkung macht sich nach ca. 4 bis 5 Stdn. geltend u. hält mehrere Tage an. Im Allgemeinbefinden macht sich das Insulin durch Atonie u. Asthenie geltend. Diese Erscheinungen sind unabhängig von der Höhe der Insulingabe, treten bei 30° schneller ein als bei 10°. Einigemal wurde auch Tetanus beobachtet. Der Glykogengehalt der Leber erleidet keine Änderung. (C. r. soc. de biologie **91.** 1428—30. 1924. Straßburg, Fac. de méd.) Sp.

G. Popoviciu, *Die Wirkung des Schilddrüsenextraktes auf das isolierte Froschherz, seine Beziehungen zu den K- und Ca-Ionen.* Die Verss. zeigen, daß die Wrkg. des Schilddrüsenextraktes durch Ca gehemmt, durch K gefördert wird. Vf. glaubt, daß dieser Antagonismus auf einer Kolloidalwrkg. beruht, u. erörtert die Beziehungen zwischen vegetativen Nerven, Hormonen u. Ionen. (C. r. soc. de biologie **91.** 1472—74. 1924. Cluj [Rumänien], Inst. f. Pharmakol. u. Pharmakogn.) Spiegel.

V. C. Troteano, *Experimentelle Untersuchungen über die durch Sekretin bestimmten Veränderungen der Glykämie.* Aus einschlägigen Verss. wird mit einer gewissen Zurückhaltung geschlossen, daß längere Wrkg. von Sekretin, intravenös einverleibt, beim n. Hunde eine vorübergehende Hypoglykämie hervorruft, vielleicht durch Erregung des Inselapp. im Pankreas. (C. r. soc. de biologie **91.** 1368—69. 1924. Paris, Fac. de méd.) Spiegel.

Ginesty, Lassalle und **P. Mériel**, *Modifikationen des Blutchemismus bei der Allgemeinnarkose durch Somnifen.* Harnstoff, Rest-N, Kreatinin, [H'] blieben unverändert, Cholesterin zeigte eine merkliche Verminderung, um so stärker, je höher der Gehalt des Blutes zu Anfang war. Albuminurie wurde nie beobachtet. (C. r. soc. de biologie **91.** 1399—1400. 1924.) Spiegel.

Luigi Tocco-Tocco, *Die pharmakodynamische Wirkung des Santonins auf die Ascariden.* (*Vergleichend-pharmakologische Untersuchungen an Arthropoden und Würmern.*) Sowohl bei Arthroproden als bei Würmern ist, abgesehen von Unterschieden der Resistenz u. der Resorptionsverhältnisse, das Vergiftungsbild das gleiche: Erst Störungen der Fortbewegung mit mehr oder weniger gleichzeitigen Koordinationsstörungen, dann klon.-ton. Krämpfe, schließlich Lähmung. Das 1. Stadium ist durch Einw. auf die oesophagealen Ganglien bedingt, das 2. durch solche auf die ventralen Thoraxganglien. Bei Würmern ist ferner Schleimabsonderung, Verkürzung u. Verbreiterung zu erkennen. Wurde das Santonin ihnen aufgepulvert, so gehen die Vergiftungserscheinungen bei Einbringen in W. zurück. Im gefensterten Darm beobachtete Ascariden zeigten zunächst Zunahme der vorher sehr langsamen Bewegungen, später Lähmung, die bei Ersatz des Darminhaltes zurückging. Unter therapeut. Bedingungen dürfte es nie zu Lähmung kommen, sondern zu Abwanderung in den Dickdarm, von dem die Tiere mit den Fäces

lebend entleert werden. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. **29.** 85—107. Messina, Univ.; Ber. ges. Physiol. **28.** 487—88. 1924. Ref. RENNER.) SPIEGEL.

C. P. Waldorp, *Wirkungen der Verbindung von Chinidinsulfat und Kaliumchlorid beim experimentellen Vorhofflimmern.* KCl für sich erschwerte die experimentelle Erzeugung des Flimmerns, verhinderte sie aber selbst in beinahe tödlichen Dosen nicht ganz. Es verstärkt ein wenig die Wrkg. des Chinidins, kann aber in hoher Gabe eine Tachystolie hervorrufen, die durch Chinidin verlangsamt werden kann. Chinidin ist für sich weit wirksamer als KCl. (C. r. soc. de biologie **91.** 1044—45. 1924. Buenos Aires, Fac. de méd.) SPIEGEL.

P. Fraenckel, *Zwei plötzliche Todesfälle nach intravenöser Wismutinjektion.* Der eine Fall nach *Wismulen* ist bereits von MAGNUS (Klin. Wchschr. **3.** 1275; C. **1924.** II. 861) mitgeteilt, der andere ereignete sich nach intravenöser Einspritzung von *Solvitren.* Hier werden die Obduktionsbefunde mitgeteilt u. besprochen. Eine eigentliche Bi-Vergiftung erscheint in beiden Fällen ausgeschlossen. Es müssen jedenfalls persönliche Überempfindlichkeiten mit im Spiele sein. Intravenöse Einverleibung von Metall- u. Metalloidverbb. muß in gewissen Fällen als sehr gefahrvoll gelten. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin **5.** 5—11. Berlin.) SPIEGEL.

L. Rosenthaler, *Über ein Pfeilgift aus Borneo.* Das Pfeilgift bestand aus 4 g braunen kantigen Stückchen nebst Pulver. Es gab keine Rkk. auf Alkaloide, wohl aber auf Glucoside. Die wichtigsten Bestandteile des Pfeilgiftes waren mit denjenigen des Milchsaftes von Antiaris toxicaria Lesch. ident. Das isolierte Glucosid erwies sich auch nach dem pharmokolog. Befund als Antiarin. (Pharm. Zentralhalle **66.** 20—22. Bern.) DIETZE.

G. Analyse. Laboratorium.

Isaac Bencowitz und **Henry T. Hotchkiss, jr.**, *Konstantes Niveau für das Wasserbad.* Der App. besteht aus einem Überlauf nach Art der kommunizierenden Röhren. Die Einrichtung zeigt die Figur des Originals. (Ind. and Engin. Chem. **16.** 1193. 1924. New York [N. Y.].) GRIMME.

E. Avery Roff, *Verbesserte Waschflasche.* Das Einblasrohr der Spritzflasche enthält am unteren Ende ein Glasventil, damit die eingeblasene Luft nicht entweichen kann. Das Spritzrohr enthält ebenfalls am unteren Ende ein solches Ventil, damit es stets mit W. gefüllt bleibt, wodurch ein Sprudeln u. Spritzen des Strahles vermieden wird. Ein drittes Rohr wird während des Blasens mit dem Daumen verschlossen u. zur Unterbrechung des Strahles geöffnet. Vf. zieht eine kegelförmige Waschflasche der gewöhnlichen runden vor, da sie nicht so schnell zerschlagen wird. (Chemistry and Ind. **44.** 5.) WAGNER.

F. Mayer, *Nutsche aus Porzellan für warm und kalt zu haltendes Filtriergut.* (Österr. Chem.-Ztg. **28.** 11. — C. **1925.** I. 551.) JUNG.

K. Würth, *Apparate für Siedeanalysen.* Nach Besprechung der den gebräuchlichen App. zugrunde liegenden Prinzipien wird eine Kombination des Youngschen Aufsatzes mit dem Hempelschen empfohlen, die sich auch für fraktionierte Dest. im Vakuum bewährt hat. (Farben-Ztg. **30.** 683—84. 1924.) SÜVERN.

W. H. Bahlke und **Robert E. Wilson**, *Eine Siedepunktkorrekturtabelle für Normalflüssigkeiten. Anwendung auf Petroleumprodukte.* Die Einrichtung der Tabelle ergibt sich aus dem Originale. (Ind. and Engin. Chem. **16.** 1131—32. 1924. Whiting [Ind.].) GRIMME.

Charles E. Sando, *Apparat zur kontinuierlichen Extraktion von großen Mengen pflanzlichen Materials.* Der App. besteht in der Hauptsache aus einer unten mit Tubus versehenen Glasflasche, deren Hals in einem doppelt durchbohrten Stopfen den Kühler und ein Zuleitungsrohr für das verdampfte Lösungsmittel trägt. Das Verdampfen findet in einem tiefer angeordneten Kolben statt. Die Dämpfe ver-

dichten sich im Kühler, fallen auf das Extraktionsgut, durchdringen es u. werden nach Beladung durch einen im Tubus montierten Heber in den Verdampfungskolben zurückgeleitet. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **16.** 1125. 1924. Washington [DC.].) GRIMME.

E. Öman, *Destillation von Flüssigkeitsgemischen.* Vf. beschränkt sich auf die Dest. von Gemischen zweier Fll. Unter „Destillationskurve" versteht man die Kurve aus Punkten mit dem %-Gehalt der einen Komponente in der Fl. als Abszisse, dem %-Gehalt derselben Komponente im Dampf als Ordinate, jeweils bei Gleichgewicht zwischen Fl. u. Dampf, natürlich bei verschiedenen Tempp., nämlich den jeweiligen Kpp. des Gemisches. Für 0% u. 100% sind natürlich Abszisse u. Ordinate gleich, nämlich 0 bezw. 100; je stärker sie im übrigen verschieden sind, desto leichter läßt sich das Gemisch durch Dest. trennen; liegt ein Punkt der Destillationskurve auf der Graden zwischen 0 u. 100, so liegt bei diesem Punkte ein konstant siedendes, durch Dest. nicht trennbares Gemisch vor. Durch Analyse der Phasen läßt sich die Destillationskurve experimentell ermitteln; das Problem ist ihre Vorausberechnung bei bekannter Siedepunktskurve, besonders in Fällen, wo die Analyse der Phasen schwer möglich, z. B. bei Gemischen von KW-stoffen.

Nach einer Formel von BROWN ist $x_1/x_2 = c \cdot w_1/w_2$, wo x_1 u. x_2 die Mengen der Komponenten 1 u. 2 im Dampf, w_1 u. w_2 die in der Fl. bedeuten, u. c der „Destillationsfaktor" genannt wird. Rechnet man statt mit dem Mengenverhältnis mit dem %-Gehalt p der einen Komponente, so wird für die Abszisse p die Ordinate der Destillationskurve $k \cdot p$; auch k wird von Vf. als „Destillationsfaktor" bezeichnet. Dieser Destillationsfaktor c oder k ist jedoch, im Gegensatz zu BROWN, keineswegs konstant, sondern schwankt in weitesten Grenzen bei ein- u. demselben System. GUTHRIE nahm an, daß $P = [p \cdot P_a + (100 - p) \cdot P_b]/100$, wo P den Totaldampfdruck des Gemisches, P_a u. P_b die Dampfdrucke der reinen Komponenten a u. b (alles bei bestimmter, gegebener Temp.), u. p den molekularen %-Gehalt von a in der Fl. bedeutet. Hier wird also vorausgesetzt, daß das Henry-Daltonsche Gesetz (Verteilungssatz) gilt, d. h. daß bei gegebener Temp. der Partialdruck jeder Komponente proportional mit ihrer molekularen Konz. in der Fl. ist. Dasselbe nimmt auch NERNST an für den Fall, daß der molekulare Zustand in beiden Phasen der gleiche ist; dann soll also $n/(N + n) = k \cdot p$ sein, wo n u. N die molekularen % in der Fl., p der Partialdruck des Dampfes ist; die Behauptung der Konstanz von k läuft auf das gleiche hinaus wie die der Konstanz des Destillationsfaktors u. steht in derselben Weise in Widerspruch mit den Tatsachen. Auch alle Formeln anderer Autoren zur funktionellen Wiedergabe der Destillationskurve (Diskussion im Original) geben nicht die durch Analyse gefundenen Werte. Die Vorausberechnung der Destillationskurve ist aber von großer prakt. Bedeutung für die Beurteilung der Wirksamkeit von Rektifizierapparaten, wie Vf. an Beispielen zeigt.

Im folgenden bezeichnet Vf. die schwerer flüchtige Komponente als „Lösungsmittel", die leichter flüchtige als „gelösten Stoff". Vf. gibt nun eine Methode, um die Destillationskurve zu berechnen, wenn die Siedepunktskurve des Systems ($Kp._{760}$ als Funktion des %-Gehaltes an gel. Stoff in der Fl.) u. die Dampfspannungskurve des reinen Lösungsm. bekannt ist; diese Berechnung gibt bei den vom Vf. untersuchten Systemen gute Übereinstimmung mit den durch Phasenanalyse gefundenen Werten. Vf. rechnet die jeweiligen Gewichtsprozente der Fl. in molekulare %-Gehalte um, multipliziert dann die Dampfspannung des reinen Lösungsm. bei dem betreffenden $Kp._{760}$ mit dem (durch 100 dividierten) molekularen %-Gehalt an reinem Lösungsm. u. nimmt an, daß der erhaltene Wert der Partialdruck des Lösungsmitteldampfes in der Gleichgewichtsphase beim Sieden unter 760 mm ist, daß für das Lösungsm. also das Henrysche Gesetz gilt. Die Differenz dieses

Partialdruckes gegen den Gesamtdruck von 760 mm wird dann als Partialdruck des gel. Stoffes in der Gasphase betrachtet. Das Verhältnis der so erhaltenen u. mit den Mol.-Geww. multiplizierten Partialdrucke gibt das Gewichtsverhältnis der Komponenten in der Gasphase; dieses durch das in der Fl. dividiert gibt den Destillationsfaktor. Als erstes Beispiel dient das System 10% Methylalkohol, 90% W.; der $Kp._{760}$ ist 90,9°, der Partialdruck des W. berechnet sich daraus zu 511,5 mm; der des CH_3OH also zu 248,5 mm. Berechnet man aber letzteren Partialdruck aus der bekannten Dampftension des reinen CH_3OH bei 90,9° von 1960 mm u. dem molekularen %-Gehalt der Fl. an CH_3OH, so ergibt er sich zu 115,4 mm, also viel niedriger, sodaß der tatsächliche Gesamtdruck nicht erreicht wird; dasselbe gilt bei allen anderen %-Gehalten; man kann also nicht beide Partialdrucke auf diese Weise berechnen, sondern nur den des Lösungsm.; über letztere Annahme siehe unten. Eine Tabelle für %-Gehalte der Fl. an CH_3OH von 1% bis 90% stellt die nach Vfs. Methode berechneten %-Gehalte des Dampfes an CH_3OH mit den von BERGSTRÖM gefundenen zusammen; die Übereinstimmung ist gut, in Anbetracht der unvermeidlichen Fehler in der Best. des Kp. bei niederem %-Gehalt an CH_3OH.

Von der Guthrieschen Rechnung (siehe oben) unterscheidet sich die vom Vf. dadurch, daß der Totaldampfdruck P des Gemisches als gegeben, nämlich 760 mm, betrachtet wird, u. der effektive Dampfdruck P_a des reinen gel. Stoffes (im Mischungszustande!) als Unbekannte aus p u. P_b nach der Formel berechnet wird. Für 5%-igen CH_3OH, $Kp._{760}$ 95,1°, ergibt sich P_a zu 4950 mm, während der Vers. mit reinem CH_3OH bei 95,1° 2250 mm ergibt. Demnach erhöht die Anwesenheit des Lösungsm. den Dampfdruck des gel. Stoffes weit über den nach dem Henry-Daltonschen Gesetz zu erwartenden Wert, u. dies um so mehr, je mehr Lösungsm. zugegen ist (siehe unten); der Dampf des gel. Stoffes wird gleichsam in dem Lösungsm. weniger absorbiert als in seiner eigenen fl. Phase. In einer weiteren Tabelle werden, für 2—70% CH_3OH, die wie oben berechneten Dampfdrucke P_a, die sich zunächst auf verschiedene Tempp. (nämlich die jeweiligen $Kp._{760}$) beziehen, auf den Kp. des reinen CH_3OH, d. h. 65,0°, umgerechnet, um vergleichbare Werte zu erhalten; hierfür wird das Verhältnis der P_a bei beiden Tempp. gleich dem Verhältnis der empir. Dampfdrucke des reinen CH_3OH bei diesen Tempp. gesetzt u. der umgerechnete P_a in at ausgedrückt. Statt 1 at ergibt er sich für 2% CH_3OH zu 2,45 at, für 90% CH_3OH zu 1,05 at. — Entsprechende Tabellen für die Destillationskurve u. für die umgerechneten P_a gibt Vf. für folgende Systeme: Aceton + W.; A. + W.; Aceton + CH_3OH; Benzin + A., CCl_4 + A. Die berechneten u. die von anderen Autoren (BERGSTRÖM, HAUSBRAND u. a.) gefundenen Destillationsfaktoren werden graph. als Destillationskurve dargestellt. Die Übereinstimmung in den Dampf-%-Gehalten ist für niedere % meist sehr gut, für höhere innerhalb 1 bis ca. 5%, was als Versuchsfehler der Analyse gelten kann; der berechnete Wert ist fast stets höher als der gefundene, sodaß das rechte Ende der berechneten Kurve über der gefundenen liegt, aber im ganzen gleiche Form hat. Der auf den Kp. des reinen Lösungsm. umgerechnete effektive Dampfdruck P_a beträgt bis zu 8,89 at (bei 1% Aceton in W.)

Anders als diese Systeme verhält sich ein sd. Gemisch von fl. O_2 u. fl. N_2. Hier ist der Partialdruck jeder Komponente proportional ihrer relativen Menge in der Fl.; berechnet man beide Partialdrucke beim $Kp._{760}$ hiernach, so ist ihre Summe sehr nahe gleich 760 mm (Tabelle von 10—90%). Solche Systeme, wo also die Guthriesche Formel gilt, nennt Vf. „Flüssigkeitsgemische"; Systeme der ersten Art dagegen, in denen der effektive Partialdruck des gel. Stoffes über den nach dem Henry-Daltonschen Gesetz zu erwartenden erhöht ist, bezeichnet Vf. als „Flüssigkeitslösungen". Vf. erörtert die Frage, ob nicht auch der Partialdruck des Lösungsm. durch die Anwesenheit des gel. Stoffes erhöht werden müsse, nimmt

aber auf Grund der brauchbaren Werte an, daß diese Erhöhung innerhalb der Fehlergrenzen liege.

Die Möglichkeit zur Trennung der Komponenten durch Dest. hängt bei „Gemischen" nur von der Differenz der Dampfdrucke ab; sind beide gleich, so ist keine Trennung möglich. Bei „Lösungen" spielt, außer der Differenz des Dampfdrucks der Lsg. gegen den des reinen Lösungsm., auch das Mol.-Gew. der Stoffe eine Rolle. Vf. berechnet für eine Kp.-Differenz von 0,2° an einem allgemeinen Beispiel den Destillationsfaktor zu 1,006. Bei einer Kolonne von z Böden wird die Anreicherung $1{,}006^z$, bei 100 Böden also 2,0. Vf. hält es danach für denkbar, „Gemische" oder „Lösungen" von Isotopen durch Dest. zu trennen. (Svensk Kem. Tidskr. **36**. 223—43. 1924.) ARNDT.

Otto Rothe, *Laboratoriumsapparate. II. Rationelle volumetrische Analyse und automatische Pipetten für Serienanalysen von Mangan- und Eisenerzen.* (Vgl. S. 724.) Um Serienanalysen von Mn-Erzen ohne Rechnung machen zu können (bei 5 g Einwage), benutzt Vf. automat. Pipetten (mit Überlaufvorrichtung) von genau 8,240 ccm Inhalt: 5 g Erz werden zu 250 g aufgelöst, titriert man 8,24 ccm der Lsg. mit 0,1 n. $KMnO_4$, so gibt die Ablesung direkt den Prozentgehalt an Mn an. Kleine Abweichungen vom Normalgewicht 5 g werden durch Benutzung einer feinen Teilung im unteren Teil der Bürette kompensiert. — Ähnlich werden für die Fe-Best. in Erzen besondere Pipetten angegeben (verschiedene Größen, da der Fe-Gehalt der Erze in weiten Grenzen schwankt). Arbeitet man nach ZIMMERMANN-REINHARDT, so kann man zur Best. von Fe u. von Mn die gleichen Lsgg. benutzen. (O Brasil Technico **1**. 206—214. 1924. Bello Horizonte Escola en Engenharia. Sep.) W. A. ROTH.

W. Mund, *Über eine Technik, eine beliebige Flüssigkeit der Wirkung von α-Strahlen auszusetzen.* Ein dickwandiges Glasrohr, 150 mm lang, von 15 mm Durchmesser, wird nach Einführung eines kurzen Glasstabes von 10 mm Durchmesser an beiden Enden zugeschmolzen. Es trägt 2 seitlich angesetzte Röhrchen so, daß eins die Verlängerung des anderen bildet, von 7—9 mm Durchmesser, von denen eins alsbald zugeschmolzen wird. Durch das offen gebliebene führt man mittels Pipette die zu bestrahlende Fl. ein, dann ein dünnwandiges Capillarröhrchen von 60 mm Länge, das die gewünschte Menge Radon enthält u. an beiden Enden zugeschm. ist, so daß sein mittlerer Teil das Außenrohr durchschneidet. Nachdem dann das noch offene Rohrende zugeschm. ist, bringt man durch Neigen des größeren Rohres das Glasstäbchen so gegen die Capillare, daß diese zerbricht. (C. r. soc. de biologie **91**. 1448—49. 1924. Louvain, Lab. de chim. phys.) SPIEGEL.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Leon A. Congdon, W. B. Crabtree, H. W. Coles, L. L. Smith und **M. L. Vehalgo**, *Kritische Studien über Analysenmethoden. XIV. Chlor.* (XIII. vgl. S. 414.) Vff. geben einen Überblick über die Literatur. Ihre Nachprüfung von 6 Verff. bezw. Modifikationen ergab folgende Reihenfolge der Genauigkeit: 1. gravimetr. als AgCl, 2. Mohrsche Titration in Abwesenheit störender Salze, Säuren usw., 3. Volhards NH_4CN-Methode mit Abfiltrieren des AgCl vor Rücktitration des $AgNO_3$-Überschusses, 4. dieselbe ohne Filtration vom AgCl, 5. Mohrs Methode in Ggw. von NH_4-Salzen, 6. gravimetr. als HgCl nach LINOSSIER u. LIGNON (Chem. News **58**. 281 [1889]). Die sonst sehr genaue Methode von MOHR ergab bei Ggw. von NH_4Cl stets zu hohe Werte. Filtrierte man bei der Best. nach VOLHARD das AgCl nicht ab, so erhielt man erheblich zu niedrige Resultate. (Chem. News **129**. 302 bis 304. 317—20. 334—37. 1924. Syracuse, Univ.) HERTER.

Arthur A. Noyes und **William C. Bray**, *Der systematische Nachweis der seltenen chemischen Elemente.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 137 [1907]. **30**.

481 [1908].) Vff. geben zur Analyse einer Substanz, welche seltene Elemente enthält, folgenden Gang an:

Aufschließen der Substanz mit HBr u. Br_2, dann Abdestillieren der Lsg.

- Destillat: Se-Gruppe. Se, As, Ge als Bromide.
- Lsg. u. Rückstand. Hinzufügen von HNO_3 u. $HClO_4$, dann abdest., Erhitzen bis weiße Dämpfe aufsteigen, W. zusetzen u. abfiltrieren.
  - Destillat: Os-Gruppe. Os, Ru als Tetroxyde.
  - Lsg.
    - Rückstand: SiO_2, W-Ta-Gruppe als Oxyde, AgBr, nicht aufgeschlossenes Material. Mit HF digerieren, dann $HClO_4$ zusetzen, erhitzen bis weiße Dämpfe aufsteigen. Lsg. u. Rückstand.
  - Beides vereinigen, eindampfen, 12n. HCOOH zusetzen, kochen, filtrieren.
- Lsg.: Analyse der anderen Elemente.
- Rückstand: W-Ta-Gruppe als Oxyde, Au-Gruppe als Metalle, AgBr, unzers. Material. Mit HF digerieren, verd., filtrieren.
  - Lsg. mit H_2SO_4 eindampfen. NH_4OH u. $(NH_4)_2S$ zufügen, filtrieren.
    - Lsg.: W-Gruppe. Sb, Sn, W, Mo, Te, V.
    - Nd.: Ta-Gruppe. Ta, Nb, Ti, Zr.
  - Rückstand: Au-Gruppe als Metalle, AgBr, $PbSO_4$, unzers. Material. Mit HCl u. HNO_3 erhitzen, eindampfen, verd. HCl zusetzen, filtrieren.
    - Lsg.: Au-Gruppe. Au, Pd, Pt, Hg als Chloride.
    - Rückstand: AgCl, $PbSO_4$, unzers. Material. Mit NH_4OH u. $NH_4C_2H_3O_2$ extrahieren, filtrieren.
      - Lsg.: Ag, Pb
      - Rückstand unzers. Material. Nicht metall.: $BaSO_4$, $SrSO_4$, Al_2O_3, $FeO \cdot Cr_2O_3$, SnO_2, TiO_2, $ZrO_2 \cdot SiO_2$, Silicate, Phosphate der seltenen Erden, ThF_4, C, SiO, MoS_2. Mit Na_2CO_3 u. KNO_3 aufschließen. Metall.: Pt-Elemente, Legierungen von Fe, Ni, Cr. Mit Na_2O aufschließen.

Die $HClO_4$-saure Lsg., welche zur Analyse der übrigen Elemente aufgehoben wurde, wird wie folgt verarbeitet: Lsg., aus welcher die Se-, Os-, W-, Au- u. Ta-Gruppen bereits entfernt wurden, wird mit NH_4Br versetzt u. filtriert:

- Nd.: Ag-Gruppe. Ag, Tl, Pb als Bromide.
- Lsg. mit H_2S gesätt. u. filtriert.
  - Nd.: Cu-Gruppe. Pb, Bi, Cu, Cd, Te, Mo, Ir, Rh als Sulfide.
  - Lsg. mit NH_4OH u. $(NH_4)_2S$ versetzt u. filtriert.
    - Nd. gel., mit NaOH u. Na_2O gekocht, filtriert.
      - Nd. mit HF erhitzt, filtriert.
        - Nd.: Seltene Erden. Sc, Th, Ce.
        - Lsg.: Fe-Gruppe. Mn, Fe, Ni, Co, Zr, Ti, In.
      - Lsg.: Al-Gruppe. Al, Zn, Cr, U, Be, V, In.
    - Lsg. $(NH_4)_2CO_3$ u. A. zugesetzt u. filtriert.
      - Nd.: Erdalkaligruppe. Ba, Sr, Ca, Mg.
      - Lsg.: Alkaligruppe. Na, K, Li, Rb, Cs.

Die weitere Trennung der einzelnen Gruppen wird nach bekannten Methoden vorgenommen. (Chem. Rev. 1. 277—91. 1924. Pasadena, Inst. of Techn.; Berkeley, Univ. [Cal.].) BECKER.

J. M. Mc Candless und **J. Q. Burton**, *Fehlerquellen bei der Bestimmung von Phosphorsäure nach der Molybdat-Magnesia-Methode* Bei hochprozentigen Phosphaten treten oftmals große Differenzen in den Resultaten verschiedener Chemiker

auf. Nach Verss. der Vff. liegt dies darin, daß die Unters.-Methoden nicht genau genug angegeben sind, sodaß manche gravierenden Zusätze dem persönl. Empfinden des Analytikers anheim gestellt sind. Die Hauptfehlerquelle liegt im Zusatz von HCl zur Neutralisation der Lsg. des gelben Mo-Nd. in NH_3. Man sollte immer gegen empfindliches Lackmuspapier genau neutralisieren. HCl im Überschuß ergibt Plusfehler, NH_3 im Überschuß dagegen Minusfehler. (Ind. and Engin. Chem. **16**. 1267—70. 1924. Atlanta [Ga.].) GRIMME.

Helmut Mosaner, *Die Prüfung der Zinkschicht auf verzinkten Eisenwaren.* Vf. gibt eine eingehende krit. Darst. der bisher bekannten Verff. zur mechan. u. chem. Unters. der Zn-Überzüge feuerverzinkter, elektroverzinkter u. sherardisierter Telegraphendrähte u. anderer Werkstoffe im In- u. Auslande unter Berücksichtigung amtl. Vorschriften. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. **28**. 113—16. 131—33. 143—45. 152—56. 1924.) NEUFELD.

P. H. M.-P. Brinton und **R. B. Ellestad**, *Eine verbesserte Methode zur Bestimmung von Uran in Carnotit.* Einwage (entsprechend 0,1—0,2 g U_3O_8) mit 30 ccm HNO_3 (1 : 1) zur Trockne verdampfen. Rückstand in 10 ccm konz. HNO_3 u. 100 ccm W. aufnehmen u. kochen, mit NH_3 neutralisieren, zugeben von 1 g $PbNO_3$ u. mit überschüssigen $(NH_4)_2CO_3$ versetzen. Zugeben von 25 ccm konz. NH_3 u. nach Verschluß kräftig schütteln. Innerhalb 5 Minuten auf 80° erwärmen unter Schütteln, abfiltrieren u. Nd. mit $(NH_4)_2CO_3$-haltigem W. auswaschen, mit 0,5 ccm konz. $(NH_4)_2S$ u. einigen ccm Ä. versetzen, erwärmen bis zum guten Ausflocken des PbS, filtrieren. Filtrat $(NH_4)_2S$-frei kochen, mit HCl ansäuern u. CO_2 wegkochen. Ausgeschiedenen Schwefel mit HNO_3 oxydieren. Neutralisieren mit NH_3, ansäuern mit einigen ccm HNO_3, aufkochen u. U mit 3%ig. NH_3 ausfällen. Nd. mit 2%ig. NH_4NO_3-Lsg. auswaschen, trocknen, glühen u. wägen als U_3O_8. Nach dem Wägen lösen in h. HNO_3, etwas verd. u. mit überschüssigem $(NH_4)_2CO_3$ neutralisieren. Nd. = $Al(OH)_3$, abfiltrieren, glühen u. wägen als Al_2O_3. Gewicht vom U_3O_8 abziehen. (Ind. and Engin. Chem. **16**. 1191—92. 1924. Minneapolis [Minn.].) GRIMME.

Schiffrer, *Österreichische Normen der chemischen Analyse von Metallen.* Vf. berichtet über die Entwürfe des „U. A." zur Analyse von Raffinade- u. Konverter-*Cu*. (Österr. Chem.-Ztg. **28**. 9—11.) JUNG.

Organische Substanzen.

W. S. Calcott, **F. L. English** und **F. B. Downing**, *Untersuchung von Naphthalinsulfosäuren und Naphthalin. Ergänzende Mitteilung.* (Vgl. Ind. and Engin. Chem. **16**. 27; C. **1924**. I. 1696.) Best. von Naphthalin-C. (C_{10}): Man kocht zunächst in saurer Lsg. zur Entfernung von SO_2, gibt dann 25 ccm = 0,25—0,30 g Naphthalinsulfosäure in einen 200 ccm Erlenmeyer u. versetzt bei Zimmertemp. mit 90 ccm Vanadinreagens (63 g NH_4VO_3 gel. in 220 ccm W. u. unter Rühren zugeben von 780 ccm konz. H_2SO_4) u. erhitzt innerhalb 10 Minuten auf 120°. $^1/_4$ Stde. auf dieser Temp. halten, eingießen der Fl. in 200 ccm k. W. u. mit W. auf 500 ccm auffüllen. 150 ccm nach Verdünnen mit 200 ccm W. bei 70—80° mit $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$-Lsg. titrieren bis zum Farbenumschlag gelb in rot. Blinder Vers. muß angestellt werden. Berechnung:

$$\frac{(\text{ccm } KMnO_4 - \text{blinder Vers.}) \times \text{Titer} \times 0{,}667}{\text{Einwage der titrierten Menge}} = \%\ C_{10}.$$

Best. von Sulfonsäureschwefel: Weitere 100 ccm der sauren Lsg. werden nach Zusatz von 400 ccm h. W. u. 5 g $BaCO_3$ 30—40 Minuten gekocht, abfiltrieren u. mit k. W. auswaschen. Filtrat auf 800 ccm verd. u. gel. Ba durch Kochen mit 40 ccm 5%ig. H_2SO_4 fällen. Blinder Vers. durch Auskochen von 5 g $BaCO_3$ mit 500 ccm W. Berechnung:

$$\frac{(BaSO_4 - \text{blinder Vers.}) \times 27{,}47}{\text{Einwage}} = \text{Sulfonsäureschwefel.}$$

Den Grad der Sulfonierung erhält man nach der Gleichung:

$$\frac{3{,}745 \times \text{Sulfonsäureschwefel}}{\%\ C_{10}} = \text{Sulfonierungsgrad,}$$

wobei 1,00 = Mono-, 2,00 = Di- u. 3,00 = vollständige Trisulfonierung. (Ind. and Engin. Chem. **16**. 1190. 1924. Wilmington [Del.].) GRIMME.

Harry F. Lewis, *Quantitative Bestimmung von Anthracen in Anthrachinon.* 2 g der Probe werden in einem 15,2 × 2,5 cm Hartglasprobierrohre mit 25 ccm 10%ig. H_2SO_4 unter Aufsatz eines mit Kapillarrohr u. Thermometer versehenen Stopfens 5 Minuten auf 150° erhitzt. Fl. in 500 ccm W. eingießen unter beständigem Rühren, abfiltrieren u. colorimetrisch vergleichen mit eingestellten Farblsgg. aus $K_2Cr_2O_7$ u. $CoCl_3$. (Ind. and Engin. Chem. **16**. 1184. 1924. Vernon [Ja.].) GRIMME.

I. M. Kolthoff, *Eine Farbenreaktion auf Glycerin.* Anschließend an eine von LA WALL gemachte Beobachtung, daß Glycerin beim Nachweise von CH_3OH stört, wurde gefunden, daß gegen fuchsinschweflige Säure bei vorausgegangener Oxydation mit $KMnO_4$ (vgl. Pharm. Weekblad. **59**. 1268; C. **1923**. II. 267) Glycerin sich qualitativ genau wie CH_3OH verhält. Noch 0,04% Glycerin geben deutliche Rk.; Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure, Weinsäure stören nicht. CH_3OH wird vorher verdampft. Zum *Nachweis von Glyceriden* werden diese zunächst verseift, dann angesäuert u. geprüft. (Pharm. Weekblad **61**. 1497—98. 1924. Utrecht, Univ.) GROSZFELD.

H. D. Murray, *Farbnachweis für Anilin und Toluidine.* Drei Tropfen der Amine werden in 2 ccm 50%ig. H_2SO_4 gel. u. die Lsg. auf 60—70° erwärmt. Hierzu fügt man 3 Tropfen einer gesätt. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. u. schüttelt bis zur bleibenden Farbe. In 800 ccm W. gießen u. mit NH_3 alkal. machen. — Hierbei tritt bei *Anilin* eine purpurrote Farbe auf, die beim Gießen in W. bestehen bleibt u. beim Alkalisieren wenig nachdunkelt. — *o-Toluidin* ist zunächst beim Bichromatzusatz blau gefärbt, dann in W. purpurrot, alkal. tiefblau. — *m-Toluidin*, mit Bichromat grün, braun in W., dunkelpurpurrot beim NH_3-Zusatz. — *p-Toluidin*, rotbraun mit Bichromat, strohgelb in W. u. später dunkler mit NH_3. Ähnlich verhalten sich die monosubstituierten Methyl- u. Äthylderivv. (Chem. News **130**. 23. London, College of Science.) HORST.

Maurice François und **Charles Lormand**, *Die Bestimmung der Weinsäure durch Wägung des Calciumtartrates in den Tartraten des Codex.* (Ann. des Falsifications **17**. 468—73. 1924. — C. **1925**. I. 137.) RÜHLE.

Yuzuru Okuda, *Eine Methode zur Bestimmung von Cystin.* Die von FRIEDMANN (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**. 1; C. **1902**. II. 1360) beobachtete Oxydation von Cystin zu Cysteinsäure durch Br wird für die Best. von jenem benutzt, indem die saure Lsg. in Ggw. von NaBr mit $KBrO_3$ titriert wird. 1 Mol. Cystin erfordert 10 Atome Br. Bei Anwendung von $^1/_{20}$-n. $KBrO_3$-Lsg. (8,35 g in 1 l) entspricht daher 1 ccm 0,00721 g Cystin. Die Konz. an diesem u. an Säure ist prakt. ohne Einfluß. Statt $KBrO_3$-Lsg. kann auch Bromwasser benutzt werden. Als Endpunkt dient das Bestehenbleiben einer Gelbfärbung während 1 Min. *Histidin*, die einzige andere der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Aminosäuren, die Br absorbiert, tut dies viel langsamer, so daß bei Einhaltung der 1 Min.-Grenze seine Ggw. nicht stört. *Tyrosin* wird mit Cystin gleichzeitig titriert, absorbiert aber pro Mol. nur 2 Atome Br. Wird nach Titration eines Gemisches beider das Cystin noch durch Ermittelung des S-Gehaltes nach KOCH u. UPSON (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1355; C. **1910**. I. 1381) oder nach DENIS (Journ. Biol. Chem. **12**. 245 [1912]) bestimmt, so errechnet sich danach die Menge des Tyrosins. (Journ. Coll. Agric. Tokyo **7**. 69—76. 1919.) SPIEGEL.

W. S. Calcott, F. L. English und **F. B. Downing**, *Die Analyse der Xanthate.* Die Xanthate (K- u. Na-Salz des Xanthogensäureäthylesters) werden als Cu-Salze mit alkal. $CuSO_4$-Natriumtartratlsg. bei 0° gefällt, durch einen Goochtiegel filtriert, mit k. W. gewaschen u. in 30 ccm HNO_3 (2 T. HNO_3 + 1 T. W.) gelöst. Zu dieser Lsg. werden 15 ccm konz. H_2SO_4 gegeben u. bis zum Entweichen von SO_3-Dämpfen eingedampft. Nach dem Abkühlen werden 100—125 ccm W. zugegeben u. so lange mit konz. NH_4OH versetzt bis alles Cu mit tiefblauer Farbe in Lsg. gegangen ist. Das überschüssige NH_3 wird weggekocht u. die Lsg. mit 7 ccm Eg. u. KJ-Lsg. versetzt u. mit 10-n. $Na_2S_2O_3$ titriert. Die Anwesenheit von Sulfiden u. Thiocarbonaten läßt die Ergebnisse zu hoch ausfallen. Auf Sulfide wird qualitativ mit Nitroprussidnatrium (rotviolette Färbung) u. auf Thiocarbonate mit 10% Bleiacetatlsg. geprüft (brauner oder roter Nd.). (Engin. Mining Journ.-Press **118**. 980 bis 981. 1924.) Enszlin.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Th. v. Fellenberg, *Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur.* II. *Bestimmung kleinster Jodmengen.* (I. vgl. Biochem. Ztschr. **139**. 371; C. **1924**. I. 1901.) Die früher angegebenen Methoden wurden etwas vereinfacht u. verbessert, prinzipiell aber nicht verändert. Das Verf. gibt bei Unters. von W., gewöhnlichem, nicht jodiertem NaCl, von Gesteinen u. Erden, pflanzlichen u. tier. Materialien, Schilddrüsen u. Harn gute Resultate. (Biochem. Ztschr. **152**. 116—27; Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **15**. 234—45. 1924. Eidgenöss. Gesundheitsamt.) Wolff.

Th. v. Fellenberg, *Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur.* III. *Jodbestimmungen in Lebensmitteln, Düngemitteln, schweizerischen Mineralwässern.* (II. vgl. vorst. Ref.) In Tabellen wird der Jodgehalt einer großen Zahl von Lebensmitteln, künstlichen Düngemitteln u. einiger schweizer. Mineralwässer angegeben. (Biochem. Ztschr. **152**. 128—31; Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **15**. 245—48. 1924.) Wolff.

P. Thomas und **C. Berariu**, *Der Nachweis kombinierter Pentosen in den Nucleoproteiden.* Wenn man ca. 1 ccm der zu untersuchenden Lsg. auf eine 0,3%ig. Lsg. von β-Naphthol in konz. H_2SO_4 gibt u. leicht rotierend bewegt, erhält man bei Ggw. von Pentosen in freier oder gebundener Form einen blauen Ring an der Grenzfläche, u. die blaue Farbe diffundiert allmählich in die H_2SO_4. Von den untersuchten Nucleoproteiden gab dasjenige des *Pankreas* einen grünen Ring, der in Braun überging, aber schnell Blaufärbung in die Säure übergehen ließ. Diejenigen von *Leber*, *Milz* u. *Milchdrüse* lieferten einen blauen, bald durch tiefbraunen überschichteten u. bald verdeckten Ring mit wenig intensiver Blaufärbung der Säure, dasjenige aus *Thymus* nur einen rotbraunen Ring. (C. r. soc. de biologie **91**. 1470—71. 1924. Cluj [Rumänien], Univ.) Spiegel.

Junkichi Amaki, *Zur Frage des lipolytischen Vermögens des Serums und der Organextrakte, mit besonderer Berücksichtigung seiner Bestimmungsmethoden.* Bei Ggw. von Eiweißabbauprodd. wird stets sehr viel mehr Alkali verbraucht, als den vorhandenen Fettsäuren entspricht, wenn man nach Kanitz die Verdauungsgemische direkt unter Zusatz von A. gegen Phenolphthalein titriert. Wird dies durch vorherige Extraktion vermieden, so zeigen sich die Extrakte von Organen u. Geweben außer Pankreas sehr schwach lipolyt. wirksam, Blutserum gar nicht. Eiweißkörper fördern auch bei einwandfreier Methodik nachweisbar die Pankreaslipase, wohl infolge ihrer Fähigkeit Trypsin abzulenken. (Tôhoku, Journ. of exp. med. **5**. 13—28. Sendai, Tôhoku Univ.; Ber. ges. Physiol **28**. 465. 1924. Ref. Jacoby.) Spiegel.

V. Balthazard, *Spektrometrische Bestimmung des Vergiftungskoeffizientes bei der Vergiftung mit Kohlenoxyd.* Der Vergiftungskoeffizient bei der CO-Vergiftung, Ψ, ist das Verhältnis des mit CO verbundenen zum gesamten Hämoglobin des Blutes. Da das Absaugen aus dem Blut u. die Bestimmung des CO umständlich u. oft unsicher ist, schlägt Vf. vor, den Ψ spektroskop. zu messen. Das mit CO gesätt. Blut wurde in verschiedenen Verhältnissen mit an O_2 gesätt. Blut gemischt u. der Schwerpunkt, λ_m, der Absorptionsbande im Gelbgrün mittels eines Spektrophotometers von YVON bestimmt:

Ψ . . .	0,00	0,23	0,32	0,43	0,53	0,66	0,78	1,00
λ_m . . .	577,0	576,0	575,0	574,0	573,0	572,0	571,0	570,0

Bei Blutunters. wird ein Tropfen Blut mit luftfreiem W. verd. u. sein Absorptionsspektrum unter einer Toluolschicht im Spektrometer bestimmt. Aus der Lage des λ_m findet man Ψ nach der obigen Tabelle. (Bull. Soc. Chim. Biol. **6.** 817—28. 1924.) BIKERMAN.

H. Angewandte Chemie.

V. Anorganische Industrie.

Heinrich Molitor, *Die Fabrikation der anorganischen Bromsalze und der Bromwasserstoffsäure.* (Metallbörse **14.** 2269. 2317—18. 2389—90. 2417—18. 2441 bis 2442. 2465—66. 2489—90. **15.** 81.) BEHRLE.

J. M. Braham, *Verlauf der Entwicklung des Stickstoffproblems.* Umfassender Bericht über N-Fixierung u. N-Verbrauch in den wichtigsten Kulturländern. (Ind. and Engin. Chem. **16.** 1277—80. 1924. Washington [DC.].) GRIMME.

Wilhelm Moldenhauer, *Über die Ammoniaksynthese bei hohen Drucken. II.* (I. vgl. Chem.-Ztg. **48.** 233; C. **1924.** II. 104.) Die Resultate CLAUDES (C. r. d. l'Acad. des sciences **169.** 1039; C. **1920.** II. 637) werden durch die Unterss. von LARSON (Journ. Americ. Chem. Soc. **45.** 2918; C. **1924.** I. 868) bestätigt; bei den sehr niedrigen Tempp. ist das Anwachsen der Ammoniakgleichgewichtskonstanten mit zunehmendem Druck noch weit stärker. Offen bleibt die Frage, ob die Konstante bei hohen Tempp. wieder unabhängig vom Druck wird. (Chem.-Ztg. **49.** 65—66. Darmstadt, Techn. Hochsch.) JUNG.

Jerome Alexander, *Bentonit.* Bentonit ist eine vielerorts in Amerika vorkommende tonähnliche Erde mit 5—10% Oxyden der Alkalien u. alkal. Erden, sehr feinpulvrig, von hoher Absorptionskraft u. ausgezeichneten kolloidalen Eigenschaften. Es besteht aus 54—60,64% SiO_2, 11,84—23,26% Al_2O_3, 3,92—3,97% Fe_2O_3, 0,59—4,94% CaO, 2,19—3,24% MgO, 0,66—4,33% Na_2O. Es eignet sich zu medizin. Packungen, zu keramischen Zwecken, als Bodenverbesserer für leichte Sandböden, als Füllmaterial bei der Papierfabrikation u. in der Textilbranche, zum Weichmachen von W. u. als Filtermaterial. (Ind. and Engin. Chem. **16.** 1140—42. 1924. New York [N. Y.].) GRIMME.

Ralph H. McKee und **Paul M. Horton**, *Adsorptionskohlen für viele Industrien.* Literaturübersicht. (Chem. Metallurg. Engineering **32** .13—16. New York, Columbia Univ.) JUNG.

Victor Lenher, **George Kemmerer** und **Earl Whitford**, *Extraktion von Caesium aus Pollucit.* 5 kg Pollucit fein gemahlen wurden in konz. HCl gel., die SiO_2 durch Abdampfen u. Erhitzen auf 110° abgeschieden, der Rückstand mit 3-n. HCl ausgezogen u. die Lsg. zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Es krystallisiert das Doppelsalz $3CsCl \cdot 2SbCl_3$, welches durch Hydrolyse durch Kochen mit W. Sb-frei gemacht u. durch Behandeln mit HNO_3 in das Nitrat übergeführt wird. Nitrat mit der doppelten Menge Oxalsäure durch Glühen in Carbonat überführen, letzteres durch Lsg. in W. u. Filtrieren von mitgerissenem Fe, Al, Sb u. C

reinigen u. krystallisieren. (Ind. and Engin. Chem. **16.** 1280. 1924. Madison [Wisc.].) GRIMME.

W. Lehmann, *Die mechanischen Chlorkalkkammern „System Backman."* Nach den Feststellungen BACKMANS muß die Temp. gesenkt werden in dem Maße, wie der Cl-Gehalt des Chlorkalks bei der Herst. zunimmt. Die Chlorkalkkammern sind nach dem Prinzip der Kiesröstöfen gebaut; in jeden Etagenboden sind Kühlschlangen eingebaut. Die Kühlung ermöglicht die Verwendung unverdünnten Cl-Gases. (Chem.-Ztg. **49.** 75—76.) JUNG.

G. E. Walker, *Verminderung der Kosten durch Dauerbetrieb.* Es wird an Hand der Darst. von $Al_2(SO_4)_3$ aus Bauxit gezeigt, (Abbildungen) wie durch Anwendung neuzeitlicher Verff. eine Vereinfachung u. Verbilligung des Betriebes u. eine Verbesserung des Endprod. erreicht werden kann. (Chem. Metallurg. Engineering **31.** 776—80. 1924.) RÜHLE.

Hubert Rother, Griesheim a. M. und **Otto Ladner**, Nied a. M., *Entwicklung von Schwefelwasserstoff* aus FeS u. Säure, dad. gek., daß das FeS in Plattenform in dem Entwicklungsgefäß aufgehängt wird. (**D. R. P. 408060** Kl. 12i vom 7/3. 1924, ausg. 8/1. 1925.) KAUSCH.

Fabrique Nationale de Produits Chimiques et d'Explosifs-Anciens Établissements Ghinigonet et Delattre Soc. an., Ougrée, Belgien, *Gewinnen von Ammoniak.* Alkali- oder Erdalkalicyanamide werden mit zellstoffhaltigen MM., wie Holzmehl, Torf, Braunkohle, ausgelaugten Rübenschnitzeln bezw. Fichtenrinde, Brauereiabfälle oder Ölkuchen, gemischt u. die Mischungen trocken dest. Stickstoffhaltige Pflanzenteile werden zweckmäßig vor dem Mischen mit dem Cyanamid mit einer Lsg. von Ätzalkali befeuchtet. Der nach dem Austreiben des NH_3 verbleibende, aus $CaCO_3$ u. Kohle bestehende Rückstand kann als Rohstoff zur Carbidgewinnung dienen. (**E. P. 223919** vom 22/10. 1924, Auszug veröff. 24/12. 1924. Prior. 23/10. 1923.) KÜHLING.

J. Albert Du Bois, Peseux, Schweiz, *Gewinnung von Ammoniak aus Schmelzrückständen des Rhodanammoniums* wie Melam, Melem, Mellon, dad. gek., daß diese Rückstände mit Wasserdampf bei erhöhter Temp. behandelt werden. — Die Überführung des in den Rückständen enthaltenen N_2 in NH_3 ist prakt. vollständig. (**D. R. P. 407665** Kl. 12k vom 10/11. 1923, ausg. 19/12. 1924.) KÜHLING.

Dorr-Company, New York, *Kaustizieren von Soda.* (**D. R. P. 408061** Kl. 12l vom 5/1. 1923, ausg. 10/1. 1925. — C. **1924.** II. 2783.) KAUSCH.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow (Erfinder: **Heinrich Heimann**, Dessau, Anh. und **Fritz Ackermann**, Wolfen), *Verfahren zur Gewinnung der Nitrate des Kaliums, Bariums und Strontiums*, gemäß D. R. P. 406412, dad. gek., daß man das dort verwendete $Mg(NO_3)_2$ zum Teil durch $MgCl_2$ oder $AlCl_3$ ersetzt. (**D. R. P. 408116** Kl. 12l vom 26/6. 1923, ausg. 13/1. 1925. **Zus. zu D. R. P. 406412**; **C. 1925. I. 426.**) KAUSCH.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München (Erfinder: **Hans Deutsch**, München), *Verfahren zur Darstellung wasserfreier Chloride aus Oxyden.* (**D. R. P. 408171** Kl. 12g vom 12/3. 1921, ausg. 12/1. 1925. — C. **1922.** IV. 132. **1925.** I. 564.) KAUSCH.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

N. Kurnakow, *Anwendung der physikalisch-chemischen Methoden auf die Erforschung und Ausnutzung der Bodenschätze.* Prakt. Vorschläge in bezug auf russ. Verhältnisse. (Annales de l'institut d'analyse physico-chimique **2.** 473—78. 1924. [Russ.] Sep.) BIKERMAN.

R. T. Haslam und **L. E. Carlsmith**, *Die Zementierung von Eisen durch Silicium*, Die Zementierung von Fe durch Si hängt ab von der Arbeitstemp., der Dauer der Erhitzung, der Zus. des Si, der Zus. des Metalls u. von der Gasfüllung des Zementierungsofens. Vff. bringen von den experimentell ermittelten Daten graph. u. Zahlentabellen u. erläutern den Zementierungsverlauf an mkr. Bildern. (Ind. and Engin. Chem. **16**. 1110—13. 1924. Cambridge [Mass.].) GRIMME.

A. Sulfrian, *Über die Darstellung von kohlenstoffarmem Ferrochrom.* (Metallbörse **14**. 2394—95. 2446. 1924.) BEHRLE.

W. Kuntze, *Spannungsverteilung im Fließkegel.* Vf. bestimmt die Spannungsverteilungskurven im Bruchquerschnitt u. Fließkegel bei *Flußeisen*stäben, welche einer verschiedenen Vorbehandlung unterworfen worden waren. Die Ergebnisse sind in Diagrammen wiedergegeben. (Mitt. Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem **42**. 1—4. 1924.) BECKER.

Richard Thews, *Die Reaktionen im Bleischachtofen.* (Metallbörse **14**. 2445—46. 2494. 1924.) BEHRLE.

K. Heßner, *Untersuchungen über die Ursachen der Silberverluste bei der oxydierenden Röstung.* Es wird der Einfluß der Temp., Zeit, Korngröße u. Schichtdicke auf die Ag-Verluste beim oxydierenden Rösten Ag-haltiger Erze untersucht. Vf. stellte fest, daß das Ag als Ag_2O flüchtig ist, welches sich aus Ag unter dem Einfluß von Katalysatoren bildet, an den kälteren Stellen durch rasches Abkühlen niedergeschlagen wird u. als Ag_2O erhalten bleibt. Als Sauerstoffüberträger kommen in Betracht Pt, Pd, Jr, Fe, Ni, Co, die Oxyde von Mo, W, Cr, Ur, Mn, Fe, Ni, Co, Vd, Cu, Pb, Zn, Cd, Si, Ti, Sn, Zr u. Lanthanoxalat. — Für die Praxis ergibt sich, nur dann zu rösten, wenn es unbedingt nötig ist u. bei möglichst niedriger Temp. in möglichst kurzer Zeit. Die Schichtdicke darf nicht zu klein sein u. soll mit steigender Korngröße zunehmen. (Metall u. Erz **21**. 565—81. 1924. Freiberg, Bergakademie.) ENSZLIN.

O. Bauer und **W. Heidenhain**, *Volumenunbeständigkeit der Aluminium-Zinklegierungen.* (Vgl. S. 765.) Gußstäbe aus *Al-Zn*-Legierungen, welche 0,75—83% Al enthalten, verkürzen sich nach längerem Lagern, da die Al_2Zn_3-Verb. sich unter Volumverminderung in die α- u. γ-Endmischkrystalle aufspaltet. Infolgedessen ist Al kein geeigneter Bestandteil für Zn-Spritzgußlegierungen, da sich die Al-haltigen Spritzgußstücke leicht verkrümmen u. verziehen, wenn nicht mindestens 83% Al vorhanden sind. (Mitt. Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem **42**. 11—12.) BECKER.

S. Shemtschushny, **S. Pogodin** und **W. Finkeisen**, *Über die Legierungen mit hohem elektrischen Widerstand.* Zusammenfassender Bericht. (Annales de l'institut d'analyse physico-chimique **2**. 405—49. 1924. [Russ.] Sep.) BIKERMAN.

S. Shemtschushny und **W. Nemilow**, *Untersuchungen über den spezifischen Widerstand und den Temperaturkoeffizienten der Legierungen der Manganinreihe.* Wird die Zus. der Manganine durch die Formel 4% Ni, $(100 - x)$% Cu u. x% Mn wiedergegeben, so wächst der spezif. Widerstand (ϱ) der Legierung, wenn x wächst ($x = 9{,}3$ bis $x = 14{,}4$). Ein 6-std. Anlassen bei 180° verringert den ϱ; der Temperaturkoeffizient (α) des ϱ wird zwischen 5 u. 25° Null, zwischen 25 u. 100° sehr gering u. negativ. Ein neues Anlassen bei 600° (48 Stdn.) setzt ϱ wieder herab, erhöht aber den α u. ändert sein Vorzeichen. — Statt Mn u. Ni dem Cu zuzusetzen, kann man aus Cu u. Ferromangan ähnliche „*Ferromanganine*" herstellen; ihre ϱ ist unwesentlich höher als ϱ entsprechender Manganine, der α hat ungefähr dieselbe Größe, die thermoelektr. Spannung gegen Cu geringer. Beispiel: eine Legierung von 80,8% Cu, 16,2% Mn, 2,5% Fe, 0,35% Si hat bei 5° $\varrho \cdot 10^6 = 60{,}28$, bei 25° 60,28, bei 100° 59,769; nach dem Anlassen bei 180°: 59,203 (5°), 59,203 (25°), 59,130 (100°), nach dem Anlassen bei 600°: 37,52 (5°)

37,904 (25°) u. 39,054 (100°). (Annales de l'institut d'analyse physico-chimique **2**. 450—63. 1924. [Russ.] Sep.) BIKERMAN.

S. Shemtschushny und **S. Pogodin**, *Über den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes des Manganins und des Konstantans.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Temperaturkoeffizient α des Widerstandes (ϱ) einer Metallprobe wird einfach aus der Beziehung $\alpha = (\varrho_{t_2} - \varrho_{t_1}) / \varrho_{t_1} (t_2 - t_1)$ ermittelt, ohne die Ausdehnung der Probe zu berücksichtigen. Will man aber den spezif. Widerstand haben, so ist der wahre Temperaturkoeffizient $\alpha_1 = \alpha + [1 + \alpha (t_2 - t_1)] \beta$, wenn β den linearen Ausdehnungskoeffizient bedeutet. Die Korrektur ist von der Größenordnung des α. — Im experimentellen Teil werden Verss. über die Wrkg. des Anlassens auf ϱ u. α der Manganine u. Konstantane geschildert. Die Konstantane erweisen sich viel weniger empfindlich gegen das Anlassen, als die Manganine. (Annales de l'institut d'analyse physico-chimique **2**. 464—72. 1924. [Russ.] Sep.) BIKERMAN.

K. Schmidt, Neckarsulm, *Abscheiden von Metallen.* Gemische von Metallen u. Metalloxyden werden unter Anwendung solchen Drucks vermahlen, daß nur die Oxyde aber nicht die Metalle gepulvert werden. Das Oxydpulver wird dann durch Windsichtung entfernt. (**E. P. 223969** vom 26/7. 1923, ausg. 27/11. 1924.) KÜHL.

Alexander Nathansohn und **Felix Leyser**, Oker a. Harz, *Laugung gerösteter zinkhaltiger Erze und Steine* mit Chloridlsgg., dad. gek., daß man die Laugung mit Chloridlsgg. in einer Konz. von über 200 g Cl_2 je l unter Zusatz von Säure u. Erhitzen auf über 60° derart vornimmt, daß das Fe_2O_3 des Röstgutes als Chlorid in Lsg. geht u. dabei gleichzeitig das als Ferrit im Röstgut enthaltene Zn aufgeschlossen wird. — Als Ausgangsstoffe für die hochkonz. Chloridlsgg. kommen nur $CaCl_2$ u. $MgCl_2$ in Frage. (**D. R. P. 407638** Kl. 40a vom 29/7. 1922, ausg. 20/12. 1924.) KÜH.

Compagnie Générale des Produits Chimiques de Louvres, Louvres, Frankreich, *Rösten von Schwefelerzen.* Das Rösten der Erze, Pyrit, Zinkblende, Grauspießglanz u. dgl. erfolgt in hohen Öfen, in deren Mitte sich eine senkrecht angeordnete Säule befindet. Das zerkleinerte Erz u. ein gegebenenfalls erhitzter Luftstrom werden im oberen Teil des Ofens, z. B. von der Seite her, so zugeführt, daß die Erzteilchen während des Röstens um die Säule herumgewirbelt werden. Die Röstgase werden in einer dem Ofen benachbarten Kammer mit versetzten Querwänden vom Erzstaub befreit. (**E. P. 224235** vom 29/10. 1924, Auszug veröff. 31/12. 1924. Prior. 30/10. 1923.) KÜHLING.

Georges Constant und **André Bruzac**, Frankreich, *Reduktion oxydischer Erze.* Beim Verf. gemäß dem Hauptpatent werden Generatoren verwendet, in denen die Asche geschmolzen wird. Die Zuleitungsrohre für vorgewärmte Verbrennungsluft u. die vom Reduktionsraum zurückgeführten Gase werden in einem solchen Abstand voneinander angeordnet, daß die zwischen ihren Mündungen liegende Koksschicht zur Red. des in den zurückgeführten Gasen enthaltenen CO_2 zu CO ausreicht. Zur Einleitung der Red. kann statt Generatorgas reines CO verwendet werden, das aus einem Gasometer zugeführt wird. — Bei einer anderen Ausführungsform wird ohne Generatorgas gearbeitet, der Brennstoff in mehrere geschlossene Gefäße gebracht, in denen er mittels hocherhitzter indifferenter z. B. Koksofengase auf die für die Rk. $CO_2 + C = 2CO$ erforderliche Temp. erhitzt wird, wobei die Erhitzung in einem der Gefäße stattfindet, während in den anderen das CO_2 enthaltende Gas reduziert wird. (**F. PP. 27770** vom 27/1. 1923 u. **27787** vom 21/2. 1923, ausg. 18/8. 1924. Zus. zu F. P. 566445; C. 1924. I. 2904.) KÜ.

Aktiebolaget Ferrolegeringar, Schweden, *Metalle und Legierungen.* Metalloxyde enthaltende Erze oder Schlacken werden, gegebenenfalls auf einem Bade von fl. Fe geschmolzen u. mit reinem Si oder einer siliciumreichen, zweckmäßig

mehr als 40% Si enthaltenden Legierung u. einem Flußmittel behandelt. Die Mengenverhältnisse werden dabei so gewählt, daß das vorhandene Metalloxyd nicht ausreicht, um das gesamte Si zu oxydieren. Es entsteht eine an Metalloxyd arme Schlacke u. eine prakt. kohlenstoffreie Metallsiliciumlegierung. Letztere wird nun mit einem Überschuß an metalloxydhaltigem Rohstoff verschmolzen, wobei eine metalloxydreiche Schlacke entsteht, welche in den Vorgang zurückgeleitet werden kann, u. ein kohlenstoff- u. siliciumarmes Metall. Das Verf. kann z. B. zur Herst. von *Ferrochrom* oder *Ferromangan* aus Chromeisenstein bezw. oxyd. Eisenmanganerzen dienen. (**F. P. 575642** vom 10/1. 1924, ausg. 2/8. 1924. Schwed. Prior. 11/1. 1923.) KÜHLING.

Electrolytic Iron, Inc., Dover, V. St. A., übert. von: **Auguste Bouchayer**, Grenoble, *Elektrolyteisen.* Eine wss. Lsg. eines oder mehrerer Eisenoxydulsalze wird solange mit einem Luftstrom behandelt, bis sie eine glänzend braune Farbe angenommen hat u. nicht mehr schäumt. Sie wird dann mit unl. Anoden elektrolysiert, während der Elektrolyse mit großer Geschwindigkeit um die Anode herumgeführt u. es wird die Kathode während der Elektrolyse gedreht. Temp. des Elektrolyten u. Geschwindigkeit der Drehung der Kathode steigen mit der Stromstärke. Bei einer Stromdichte von 800—1000 A. je qm soll die Temp. des Elektrolyten etwa 75—77°, die Geschwindigkeit der Drehung etwa 120 m je Min. betragen. Es werden dichte, glatte u. gleichmäßige Erzeugnisse erhalten. (**A. P. 1516326** vom 12/10. 1921, ausg. 18/11. 1924.) KÜHLING.

Franz Juretzka, Breslau, u. **Elektrothermische Metallgesellschaft m. b. H.**, Charlottenburg, *Kondensation elektrothermisch erzeugten Zinks*, 1. dad. gek., daß die Vorkondensation in einem Erzfilter stattfindet, welches in einem Maletra-, Kiln- oder ähnlichem Ofen untergebracht ist, wobei das Erz zweckmäßig von gleicher Beschaffenheit ist wie die Beschickung. — 2. dad. gek., daß das Filter beim Ein- u. Austragen u. gegebenenfalls auch während des Betriebes aufgelockert wird. — Die Beschickung wird vorgewärmt, u. vorgetrocknet u. es werden die schädlichen Gase entfernt, so daß die Behandlung während der Hauptkondensation auf ein Mindestmaß beschränkt ist. (**D. R. P. 407799** Kl. 40c vom 30/12. 1922, ausg. 24/12. 1924.) KÜHLING.

Philip W. Davis, Cambridge, V. St. A., *Reinigen von Zinn.* Fe enthaltendes Sn wird geschmolzen u. die Schmelze solange mit einem Strom von O_2 oder Luft behandelt, bis das Fe ganz oder größtenteils oxydiert ist. (**A. P. 1514443** vom 4/1. 1922, ausg. 4/11. 1924.) KÜHLING.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, übert. von: **Hans Gerdien**, Berlin-Grunewald, *Schmelzen von Leichtmetallen, besonders Aluminium.* Das Schmelzen erfolgt innerhalb eines U-förmigen, in der Mitte erweiterten Gefäßes aus feuerfestem Stoff, z. B. Al_2O_3, dessen hohle Wände mit MgO o. dgl. gefüllt sind. Das zu schmelzende Metall wird von der Mündung des einen Schenkels aus eingefüllt u. an der Mündung des höher erhitzten zweiten Schenkels in dünnfl. Zustand abgezogen, z. B. mittels eines pipettenartigen vorerhitzten Gefäßes, in welches das fl. Metall eingesaugt u. am Ausfließen durch einen Kugelverschluß aus Korund gehindert wird. Zwecks Vermeidung von Oxydation wird die Entnahmemündung unter der Atm. eines indifferenten Gases gehalten. Schwerere Verunreinigungen, wie Nitride oder Oxyde, setzen sich in dem erweiterten Teil des U-Rohres ab. (**A. P. 1514151** vom 5/12. 1922, ausg. 4/11. 1924.) KÜHLING.

G. D. Bengough und **J. M. Stuart**, London, *Überzüge auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen.* Die zu überziehenden Gegenstände werden nach sorgfältigem Entfetten u. Waschen als Anode in einer wss. Lsg. verwendet, welche CrO_3 oder anod. CrO_3 bildende Stoffe enthält, z. B. einer 3%ig., keine H_2SO_4 oder Sulfate enthaltenden Lsg. von CrO_3. Als Kathode kann Kohle dienen. Elektroly-

siert wird bei 40°, die Spannung wird allmählich auf 40 V. gesteigert, einige Zeit auf dieser Höhe erhalten u. dann auf 50 V. erhöht. Das Metall wird dann gewaschen, getrocknet u. mit gel. oder emulgiertem Lanolin oder einem Öl behandelt oder gefärbt. Zwecks Färbung wird es möglichst bald nach beendeter Elektrolyse in eine wss. Farbstofflsg., z. B. eine Lsg. von Anthracenblau, Anthrachinonblau oder Alizarin getaucht. (E. PP. **223994** u. **223995** vom 2/8. 1923, ausg. 27/11. 1924.) KÜHLING.

Dow Chemical Company, Midland, übert. von: **William R. Veazey**, Cleveland, V. St. A., *Legierung*. Eine Halogenverb. des Be, vorzugsweise $BeF_2 \cdot 2NaF$ wird in geschmolzenes, mit NaCl bedecktes Mg oder es wird metall. Mg in geschmolzenes $BeF_2 \cdot 2NaF$ eingetragen. Das Mg reduziert die Berylliumverb. zu metall. Be, welches sich mit überschüssigem Mg legiert. Die Legierung überzieht im Gegensatz zu berylliumfreiem Mg leicht Fe. Das Überziehen des letzteren kann mit der Herst. der Legierung verbunden werden. (A. P. **1515082** vom 8/5. 1920, ausg. 11/11. 1924.) KÜHLING.

Chile Exploration Company, übert. von: **Colin G. Fink**, New York, *Legierungen*, bestehend aus Co u. Si bezw. Co, Si u. Mn oder Cr oder einem anderen Metall der Chromgruppe bezw. Co, Si, Mn u. Cr oder einem anderen Metall der Chromgruppe u. gegebenenfalls geringen Mengen C. Die Legierungen sind säurebeständig. Besonders günstige Eigenschaften besitzen Legierungen, welche neben Co 11—13% Si, 4—6% Cr, 4—6% Mn u. 0,8—1,2% C enthalten. (A. P. **1513806** vom 26/1. 1921, ausg. 4/11. 1924.) KÜHLING.

Dentists Supply Company, New York, übert. von: **Charles Dietz**, York, V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus Pt, Au u. Pd, wobei die Menge des Pt erheblich größer ist als die Summe des Au u. Pd u. diese nicht mehr als 30% der Gesamtlegierung betragen darf. Der Gehalt an Au soll zwischen 7% u. 20%, der an Pd zwischen 7% u. 10% schwanken. Besonders günstige, denen einer Legierung von 85% Pt u. 15% Ir gleichwertige Eigenschaften besitzt eine Mischung von 84,5% Pt, 8% Pd u. 7,5% Au. Alle derartigen Legierungen zeichnen sich durch große Härte u. Duktilität aus. (A. P. **1515464** vom 14/12. 1920, ausg. 11/11. 1924.) KÜHLING.

Hurlimann, Adhémar & Moillic, Frankreich, *Legierung*, bestehend aus etwa 93,32% Al, 3,4% Cu, 1% Ni, 1,78% Zn u. 0,5% Mg. Zur Herst. bereitet man zunächst eine Legierung von 54,5% Cu, 16,5% Ni u. 29% Zn, desoxydiert diese durch Zusatz von 2% BaO, gibt von dieser M. 6,5 kg in geschmolzenem Zustand zu 100 kg geschmolzenem Al u. fügt 0,5 kg Mg u. 2 kg getrocknetes NaOH hinzu. Die Schmelze wird bei etwa 700° gegossen u. das Erzeugnis durch längeres Erhitzen auf 530° u. rasches Abschrecken gehärtet. Die Legierung zeichnet sich durch Leichtigkeit u. Festigkeit aus. (F. P. **576225** vom 23/1. 1924, ausg. 13/8. 1924.) KÜHLING.

Roessler & Hasslacher Chemical Co., New York, übert. von: **Christian John Wernlund**, Tottenville, V. St. A., *Verzinken von Eisen*. Das elektrol. Verzinken von Fe wird ausgeführt unter Verwendung einer sauren Lsg. von $ZnCl_2$ oder $ZnSO_4$ als Elektrolyt u. einer aus mit einer kleinen Menge (¼—1%) Hg gleichmäßig legiertem Zn hergestellten Anode. Die Elektrolyse verläuft ohne B. schleimiger Erzeugnisse auf der Anode, welche auch den Elektrolyten verunreinigen, die Zinküberzüge auf dem als Kathode geschalteten Fe haften besser als bei Verwendung quecksilberfreier Anoden, weil die zunächst niedergeschlagene hauchdünne Schicht von Hg die Entw. von H_2 verringert. u. die Überzüge sind wetterbeständiger als die in bekannter Weise hergestellten. (A. P. **1515712** vom 5/1. 1924, ausg. 18/11. 1924.) KÜHLING.

Gerard Albert Muntz, Stratford-on-Avon, Warwickshire, Engl., *Verfahren, um Gegenstände aus Kupfer oder dessen Legierungen vor Oxydation und Korrosion zu schützen.* Man überzieht die Gegenstände oder deren zu schützenden Teile mit einer Al-Schicht u. erhitzt sie dann, wodurch der Überzug in Kupferaluminiumoxyd umgewandelt wird. (**E. P. 200944** vom 29/4. 1922, ausg. 16/8. 1923.) Oelker.

IX. Organische Präparate.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Herstellung von Äthylchlorid.* Man läßt HCl, SO_2 u. *Äthylen* oder dieses enthaltende Gasgemische, in Ggw. oder Abwesenheit von Katalysatoren, mit oder ohne Anwendung von Druck, bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp., aufeinander einwirken. — Die Umsetzung erfolgt über das *Chlorid der äthylschwefligen Säure*, $C_2H_5O \cdot SO \cdot Cl$, das sich bei niedrigeren Reaktionstempp. abscheiden läßt, während es bei höheren Tempp. in C_2H_5Cl u. SO_2 zers. wird. Als Katalysatoren eignen sich akt. Kohle, Bauxit, Kiesabbrände oder Terracottasteine. Das Verf. ermöglicht die leichte u. glatte Abscheidung C_2H_4 des aus Gasgemischen unter Gewinnung von techn. wertvollen Umsetzungsprodd. Beispiele sind angegeben für die Herst. des *Chlorids der äthylschwefligen Säure* aus C_2H_4, HCl u. SO_2 durch Überleiten über akt. Kohle bei 140° u. nachfolgende Kondensation in der Kälte, — sowie von *Äthylchlorid* aus den Komponenten bei 170°, — bezw. durch Stehenlassen gleicher Voll. der Gase in einem Gasometer während einiger Tage, — bezw. durch Erhitzen von C_2H_4, HCl u. SO_2 ohne Katalysator unter 30 at Druck auf 150°. (**E. P. 216368** vom 26/6. 1923, ausg. 19/6. 1924. **F. P. 566041** vom 11/5. 1923, ausg. 8/2. 1924. D. Prior. 3/6. 1922. **Schwz. P. 104789** vom 15/5. 1923, ausg. 16/6. 1924. D. Prior. 3/6. 1922.) Schottländer.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Überführung von halogensubstituierten Kohlenwasserstoffen in Kohlenwasserstoffe oder Halogenkohlenwasserstoffe mit einer höheren Anzahl von Kohlenstoffatomen.* Man leitet Halogensubstitutionsprodd. von KW-stoffen oder deren Gemische in Ggw. von W. u. bei 400° nicht übersteigenden Tempp. über katalyt. wirkende Metalle, Metalloide oder deren Verbb., die auf indifferenten porösen Trägern niedergeschlagen sind. — Als poröser Träger eignet sich besonders hochakt. Kohle, als Katalysator Pt, Holzkohle, ThO_2, $ZrCl_4$, Bi_2O_3, $SnCl_4$, $ZnCl_2$. Die Rk. erfolgt unter Abspaltung von Halogenwasserstoff. Folgende Beispiele sind angegeben: Spuren W. enthaltendes *Methylchlorid* werden bei 275° durch ein mit platiniertem Asbest beschicktes Rohr geleitet, wobei es zum Teil in *Äthylchlorid* u. HCl ungewandelt wird. Die austretenden Gase werden durch Auswaschen mit W. von der HCl befreit u. CH_3Cl u. C_2H_5Cl entweder durch Absorption mit hochakt. Kohle oder durch Verflüssigung u. fraktionierte Dest. getrennt. Das CH_3Cl wird erneut dem Verf. unterworfen. — Bei Verwendung von mit $BiCl_3$ oder $ZrCl_4$ imprägnierter hochakt. Kohle als Katalysator u. bei 200° wird die Ausbeute an C_2H_5Cl wesentlich erhöht. — Leitet man ein feuchtes Gemisch von *Methylchlorid* u. *Methylenchlorid* (letzteres im Überschuß) über mit $BiCl_3$ getränkte akt. Kohle bei 280°, so entsteht, neben den unveränderten Ausgangsstoffen u. etwas *Methylal*, hauptsächlich *Äthylidenchlorid*, das durch Abkühlung auf tiefe Temp. abgeschieden u. durch fraktionierte Dest. vom CH_2Cl_2 getrennt werden kann. — Beim Überleiten von feuchtem *Methylchlorid* über auf akt. Kohle niedergeschlagenem Bi_2O_3 bei 240° entsteht *Äthylen*, das vom unveränderten CH_3Cl durch Absorption mit hochakt. Kohle getrennt wird. (**E. P. 196272** vom 5/4. 1924, ausg. 6/6. 1923. D. Prior. 15/4. 1922. **F. P. 564641** vom 3/4. 1923, ausg. 7/1. 1924. D. Prior. 15/4. 1922. **Schwz. P. 104565** vom 10/4. 1923, ausg. 1/5. 1924. D. Prior. 15/4. 1922.) Schottländer.

Giuseppe Bruni, Mailand, Italien, *Darstellung organischer Dithiosäuren* der

allgemeinen Formel: R·CS·SH (wobei R ein einwertiges organ. Radikal bedeutet), darin bestehend, daß man auf die entsprechenden *Aldehyde Ammoniumpolysulfid* einwirken läßt (hierzu vgl. auch BRUNI u. LEVI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **32. I.** 5; C. **1923.** III. 1642 u. Gazz. chim. ital. **54.** 389; C. **1924.** II. 1077). (**D. R. P. 403123** Kl. 12o vom 22/12. 1922, ausg. 25/9. 1924. It. Prior. 22/11. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Canadian Elektro Products Company, Limited, Montreal, Quebec, Canada, übert. von: **Hugh Simpson Reid** und **Waldo Clyde Hovey**, Shawinigan Falls, Quebec, Canada, *Herstellung von Acetaldehyd aus Acetylen.* Man leitet durch wss. H_2SO_4 in einer Konz. von 3—40% in Ggw. eines Hg-Katalysators bei einer unterhalb des Kp. der sauren Fl. liegenden Temp. C_2H_2 in einer Menge, die mindestens 300% höher ist, als die sich mit dem W. theoret. verbindende. — Es wird hierdurch erreicht, daß der Katalysator dauernd in der Reaktionsflüssigkeit in Suspension gehalten wird, während des Durchleitens des C_2H_2, u. daß die Ausbeute an *Acetaldehyd* der theor. möglichen nahezu gleichkommt. Ein Beispiel für die Herst. des Acetaldehyds unter Verwendung einer 20%ig. wss. H_2SO_4 u. Hg_2SO_4 als Katalysator, bei 50—85°, ist angegeben. Die Weiterverarbeitung des Reaktionsprod. u. Regenerierung des Katalysators ist die übliche. (**E. P. 208689** vom 15/8. 1923, ausg. 13/2. 1924. A. Prior. 21/12. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Hélène Billon, Paris, *Herstellung von N-Dialkylaminoketonen.* Man läßt *Trimethylenchlorobromid* auf die mit Hilfe von Na·NH_2 aus *aliphat. Ketonen* erhältlichen Na-Verbb. einwirken u. behandelt die entstandenen *Chlorketone* $R \cdot CO \cdot R^1 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$ mit *Dialkylaminen.* — Z. B. wird i-Butylketon $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ mit $NaNH_2$ in äth. Lsg. in die Na-Verb. übergeführt u. zu der k. Lsg. $Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$ gegeben, wobei sich sofort NaBr ausscheidet. Zur Vervollständigung der Rk. wird noch 5—6 Stdn. erhitzt, die äth. Lsg. mit W. zers., die äth. Schicht abgehoben, gewaschen u. getrocknet. Durch fraktionierte Dest. erhält man das *Chlorketon* $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$, farblose Fl., $Kp._{20}$ 120—122°. Aus diesem lassen sich durch Umsetzung mit *Dimethylamin* bezw. *Diäthylamin* die beiden *N-Dialkylaminoketone* $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, $Kp._{22}$ 120 bis 122°, u. $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot C \cdot (CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, $Kp._{20}$ 125—128°, gewinnen. Analog gibt die Na-Verb. des *Dimethylpinacolins* mit Trimethylenchlorobromid in benzol. Lsg. das *Chlorketon* $(CH_3)_3 \cdot C \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$, farblose Fl., $Kp._{12}$ 110—112°, u. dieses mit *Dimethylamin* das *N-Dimethylaminoketon* $(CH_3)_3 \cdot C \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, $Kp._{20}$ 136—138°. — Aus dem *Tetramethyldiäthylketon* $(CH_3)_2(C_2H_5) \cdot C \cdot CO \cdot C \cdot (CH_3)_2(C_2H_5)$ erhält man das *Chlorketon* $(C_2H_5) \cdot (CH_3)_2 \cdot C \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$, $Kp._{16}$ 124°, u. aus diesem beim Erhitzen mit Dimethylamin unter Druck auf 200° das *Dimethylaminoketon* $(C_2H_5) \cdot (CH_3)_2 \cdot C \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, $Kp._{20}$ 138—140°. Die N-dialkylierten Ketone sind farblose Fll. von starkem Geruch, aus der Luft CO_2 anziehend u. mit HCl in Ä. unl.. stark hygroskop. Chlorhydrate liefernd. (**F. P. 563766** vom 24/6. 1922, ausg. 13/12. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. (Erfinder: **Rudolf Meingast** und **Martin Mugdan**), München, *Darstellung von Acetylperoxyden,* 1. dad. gek., daß *Acetaldehyd* bei Abwesenheit schädlicher Verunreinigungen in Ggw. von Anhydriden, vorzugsweise *Essigsäureanhydrid,* mit O_2 oder O_2-haltigen Gasen bei einer 40° nicht übersteigenden Temp. oxydiert wird. — 2. dad. gek., daß der Aldehyd nur nach Maßgabe seines Verbrauches zugegeben wird u. dadurch während des Prozesses eine niedrige Aldehyd-Konz. aufrecht erhalten wird. — 3. dad. gek., daß Katalysatoren angewandt werden, die die O_2-Absorption beschleunigen. — 4. dad. gek., daß zur Beschleunigung der Umsetzung zwischen der prim. gebildeten Persäure mit dem Anhydrid tert. Basen, z. B. Pyridin, als Katalysatoren angewandt

werden. — Man versetzt z. B. reines Essigsäureanhydrid mit in wenig CH_3CO_2H gel. Co-Acetet u. etwas reinem CH_3CHO u. leitet unter andauerndem Kühlen unter 10° reinen O_2 ein. Bei Verringerung der O_2-Aufnahme gibt man neue Mengen CH_3CHO zu u. stellt zeitweise durch Zugabe von KJ zu herausgenommenen Proben die Menge der anwesenden *Peressigsäure* fest, die durch sofortige Ausscheidung J erkennbar ist (bei Acetylperoxyd tritt diese erst durch Erhitzen der mit W. verd. von Lsg. mit etwas H_2SO_4 ein). Gegebenenfalls verlangsamt man die Zugabe des CH_3CHO. Nach Zusatz von insgesamt 1 Mol. Aldehyd pro 1 Mol. Anhydrid u. Aufhören der O_2-Aufnahme liegt als Reaktionsprod. eine annähernd äquimolekulare Mischung von *Acetylperoxyd* u. *Essigsäure* vor. — Ein weiteres Beispiel betrifft die Herst. desselben Reaktionsprod. unter Verwendung von Ni-Acetat u. Pyridin als Katalysatoren. — Die Oxydation läßt sich durch Bestrahlung beschleunigen. Aus der erhaltenen Fl. läßt sich das *Acetylperoxyd* durch Ausschütteln, Ausfrieren oder durch Dest. im Vakuum oder mittels einas indifferenten Gasstromes abscheiden. Durch Kochen mit W. unter Zusatz von etwas Säure geht das Peroxyd in Persäure u. schließlich in H_2O_2 u. CH_3CO_2H über. Das Acetperoxyd kann zu *Bleichzwecken*, als *Sprengmittel*, sowie zur Herst. anderer Verbb. dienen. Verwendet man an Stelle von Essigsäureanhydrid äquivalente Mengen *Buttersäure-* oder *Propionsäureanhydrid* so verläuft die Rk. analog unter B. der entsprechenden *gemischten Perverbb.* (**D. R. P. 403052** Kl. 12o vom 13/12. 1921. ausg. 19/9. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Deutschland, *Blausäure*. Formamid, Ammoniumformiat, Gemische von beiden u. gegebenenfalls Ameisensäure oder letztere allein werden in feiner Verteilung mittels eines Stromes von NH_3 oder NH_3 enthaltenden Gasen bei 200—400° über Katalysatoren, vorzugsweise anhydrisierende, geleitet. Bei Verwendung von Formamid oder Ammoniumformiat können auch ammoniakfreie Gase verwendet werden. Die Gase werden mit einer den Kp. des Formamids, Ammoniumformiats usw. übersteigenden Temp. über diese geführt, wobei Verflüchtigung u. innige Mischung eintritt. (**F. P. 576392** vom 28/1. 1924, ausg. 20/8. 1924. D. Priorr. 1/3., 3/4. u. 19/10. 1923.) KÜHLING.

Hermann Staudinger, Zürich, Schweiz, *Darstellung von ungesättigten Derivaten des Cyanamids*, dad. gek., daß man ungesätt. aliphat. oder aromat.-aliphat. Halogenide mit Salzen des $CN \cdot NH_2$ bei Ggw. von W. in der Kälte oder unter Erwärmen zur Rk. bringt. — Z. B. wird eine Lsg. von *Na-Cyanamid* in W. mit *Allylbromid* 48 Stdn. geschüttelt oder turbiniert unter anfänglicher Kühlung. Die ölige aufschwimmende Schicht wird abgehoben u. bildet das *Diallylcyanamid*, farblose Fl., $Kp._9$ 95°. Bei Verwendung von *Allylchlorid* muß auf 40° erwärmt werden. — Analog wird aus *Na-Cyanamid* u. *Dimethylallylbromid* das *Tetramethyldiallylcyanamid*, farblose Fl., $Kp._{13}$ 141,5—142° — u. aus *Styrylbromid* das *Distyrylcyanamid*, Krystalle, F. 82° erhalten. Die Prodd. dienen als Ausgangsstoffe für die Herst. von *Heilmitteln*. (**D. R. P. 404174** Kl. 12o vom 16/4. 1922, ausg. 14/10. 1924. **Schwz. P. 104101** vom 9/4. 1923, ausg. 1/5. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Nobel Industries Limited, London, übert. von: **E. J. du Pont de Nemours & Company**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Tetrasubstituierte Harnstoffe*. Man läßt *$COCl_2$* auf in geeigneten organ. Lösungsmm., wie Bzl., Toluol, Xylol, Solventnaphtha oder CCl_4, gel., *sek. Alkylarylamine* in Ggw. von tert. Aminen als HCl-bindendem Mittel einwirken. — Zweckmäßig verwendet man hierbei das bei der Methylierung von Anilin entstehende Gemisch von sek. u. tert. Base u. erreicht so gleichzeitig in einfacher u. glatter Weise eine *Trennung* dieser Amine. Z. B. wird ein Gemisch aus 100 Teilen *Monomethylanilin* u. 112 Teilen *Dimethylanilin* in Bzl. gel., auf 60° erwärmt u. $COCl_2$ bis zur Beendigung der HCl-Entw. in die Lsg. eingeleitet. Nach Abdestillieren des Bzl. wird der Rückstand zur völligen Entfernung des *Dimethylanilins* itm verd. HCl behandelt. Der in der verd. Säure unl.

s. Dimethyldiphenylharnstoff wird abfiltriert, mit W. säurefrei gewaschen u. aus einem geeigneten Lösungsm. umkrystallisiert. (Hierzu vgl. auch E. J. DU PONT DE NEMOURS & Co., TANBERG u. WINKEL, A. P. 1477087; S. 898.) (**E. P. 211245** vom 23/11. 1922, ausg. 13/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik Flora, Dübendorf (Zürich, Schweiz), *Darstellung von β,3,4-Dioxyphenyläthylamin*, dad. gek., daß man *β,p-Oxyphenyläthylamin* (Tyramin) nitriert, das entstandene *Nitrotyramin* reduziert, das so erhaltene *Aminotyramin* diazotiert u. mit Hilfe einer konz. sd. $CuSO_4$-Lsg. verkocht. — Durch die Einführung einer zweiten OH-Gruppe in das einwertige p-Oxyphenyläthylamin gelangt man zu einer die für die Erzielung einer *adrenalinähnlichen Wrkg.* unerläßliche Brenzcatechingruppierung enthaltenden Verb. *β-3,4-Dioxyphenyläthylamin* kurze, farblose, an der Luft sich rasch grau u. schwarz färbende Prismen. MILLONS Reagens erzeugt starke Rotfärbung, $FeCl_3$ tiefe Grünfärbung; ammoniakal. Ag-Lsg. wird schon in der Kälte, Fehlingsche Lsg. in der Hitze reduziert. (**Schwz. P. 100805** vom 13/11. 1922, ausg. 17/12. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik Flora, Dübendorf (Schweiz), *Herstellung von p-Oxyamylphenylmethylamin*, dad. gek., daß man das *Kondensationsprod.* aus *Leucinäthylester* u. *Anisaldehyd* mit Na-Amalgam reduziert, völlig verseift, mit Mineralsäure die *p-Methoxybenzyl-α-aminobutylessigsäure* ausfällt, diese durch Erhitzen in das *p-Methoxyamylphenylmethylamin* überführt u. aus letzterem die CH_3-Gruppe durch Kochen mit HBr abspaltet. — Z. B. wird das Kondensationsprod. aus Leucinäthylester u. Anisaldehyd in alkoh. Lsg. mit Na-Amalgam reduziert, hierauf nach $^1/_3$ Stde. auf 100° erhitzt u. genau mit Mineralsäure neutralisiert. Die *p-Methoxybenzyl-α-aminobutylessigsäure* von der Zus. $C_6H_4(O \cdot CH_3)^4 \cdot (CH_2 \cdot NH \cdot CH[CO_2H] \cdot CH_2 \cdot CH[CH_3]_2)^1$ gibt trocken auf ca. 200° erhitzt das *p-Methoxyamylphenylmethylamin*. Durch 3 std. Kochen mit konz. HBr wird die CH_3-Gruppe aus dem Methoxylrest abgespalten. Beim Erkalten erstarrt die Lsg. zu einem Krystallbrei, der abfiltriert u. aus W. umkrystallisiert wird. Das Bromhydrat des *p-Oxyamylphenylmethylamins*, F. 152°, wird in W. gel. u. mit NH_3 versetzt, wobei die freie Base von der Zus. $C_6H_4(OH)^4 \cdot (CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_{11})^1$ ausfällt; aus Bzl.-Essigester, Blättchen, F. 73—74°, unl. in W., sll. in A., Ä. u. Essigester. Das Prod. findet therapeut. Verwendung. (**Schwz. P. 104677** vom 24/3. 1923, ausg. 1/5. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik Flora, Dübendorf b. Zürich, Schweiz, *Dihalogensubstitutionsprodukte des p-Oxyphenyläthylamins.* Man behandelt in Eg. gel. p-Oxyphenyläthylamin mit in Eg. gel. Br, bezw. leitet Cl_2 in die Lsg. der Base bis zur Sättigung ein. — Es wird so das *3,5-Dibrom-4-oxyphenyläthylamin*, aus W. oder A. flache rhomb. Stäbchen, wl. in W. u. A., F. 210°; *Hydrobromid*, aus h. CH_3OH 6teilige Tafeln, F. 270°, — bezw. das *3,5-Dichlor-4-oxyphenyläthylamin*, sechsseitige Täfelchen mit leicht hellgrauviolettem Schimmer, F. 219—222°, erhalten. Die Prodd. finden therapeut. Verwendung. (**Schwz. PP. 100876** u. **100877** vom 5/4. 1922, ausg. 16/8. 1923. **Zuss. zu Schwz. P. 95300; C. 1923. IV. 663.**) SCHOTTLÄNDER.

Rheinische Kampferfabrik G. m. b. H. (Erfinder: **Karl Schöllkopf**), Düsseldorf-Oberkassel, *Herstellung aromatischer Sulfosäuren* durch Enthalogenierung aus kernhalogenierten Sulfosäuren, dad. gek., daß man diese, z. B. *2-Halogen-p-cymol-3-sulfosäuren*, in alkal. wss. Lsg. bei Ggw. von Katalysatoren mit H_2, ohne oder mit Druck, bei 20—300° behandelt. — Als Katalysatoren eignen sich Ni, Co, Cu, Pt, Pd, die in kolloidaler Form auf indifferenten Stoffen, wie Kieselgur oder $CaCO_3$, niedergeschlagen sein können. Es lassen sich ein oder mehrere Halogenatome gegen H austauschen. Die Rk. wird durch die gleichzeitige Ggw. anderer Kernsubstituenten, wie Alkyl-, OH-, NO_2- u. NH_2-Gruppen, nicht behindert, auch läßt sie sich auf andere Ringsysteme als das Bzl., wie des *Naphthalins* oder *Anthracens*

übertragen. Durch Alkali- u. Erdalkalihydroxyde, sowie -carbonate wird die alkal. Rk. der zu reduzierenden Stoffe bewirkt. Beispiele sind angegeben für die Herst. des Na-Salzes der *Benzolsulfosäure* aus *p-brombenzolsulfosaurem Na* in Ggw. eines Ni-Katalysators bei 100° unter 10 at H_2-Druck; — des Na-Salzes der *1-Methyl-4-isopropylbenzol-3-sulfosäure* aus *2-Chlor-1-methyl-4-isopropylbenzol-3-sulfosäure* u. NaOH in Ggw. eines Ni-Katalysators bei 180—200° unter 30 at H_2-Druck; — sowie des Na- u. K-Salzes der *1-Methyl-4-isopropylbenzol-3-sulfosäure* aus den entsprechenden Salzen der *2-Brom-1-methyl-4-isopropylbenzol-3-sulfosäure* in Ggw. eines Ni-Katalysators bei 100° unter 10 at H_2-Druck, bezw. unter Durchleiten von H_2 bei gewöhnlichem Druck. (**D. R. P. 408182** Kl. 12o vom 24/8. 1922, ausg. 13/1. 1925. **E. P. 202975** vom 3/8. 1923, ausg. 17/10. 1923. D. Prior. 23/8. 1922. **F. P. 569406** vom 30/7. 1923, ausg. 11/4. 1924. D. Prior. 23/8. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Société de Produits Chimiques Industriels et Viticoles und **Ferdinand Levalois**, Frankreich (Seine), *Gewinnung von Tannin in fester Form aus Lösungen.* Wss., alkoh. oder äth. Rohtanninlsgg. werden konz. u. hierauf stark abgekühlt. — Es gelingt auf diese Weise *Tannine* verschiedenartiger Beschaffenheit aus derselben Lsg. fraktioniert abzuscheiden. Z. B. wird eine wss. Tanninlsg. bis auf 10° Bé. konz. u. dann bis zur vollständigen Klärung auf 0° abgekühlt. Man trennt das ausgeschiedene unreine Prod. ab u. erhält eine reine Lsg. von höherem Tanningehalt. — Kühlt man nacheinander eine Rohtanninlsg. auf +5°, 0° u. —5° ab u. dekantiert oder schleudert die Lsg. jedesmal ab, so werden 3 bzgl. Färbung u. Titer an wahrem Tannin verschiedenartige Prodd. erhalten. (**F. P. 548811** vom 13/3. 1922, ausg. 26/1. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik Flora, Dübendorf (Zürich, Schweiz), *Verfahren zur Hydrierung von Tyrosin*, dad. gek., daß man reines *Tyrosin* in wss. Suspension oder in verd. salzsaurer Lsg. mit höchst akt., O_2-beladenen Pt-Schwarz in einer H_2-Atmosphäre bei gewöhnlicher Temp. schüttelt. — Man erhält so das *Hexahydrotyrosin*, $C_9H_{17}O_3N$, Krystalle, F. 240°, reagiert in sodaalkal. Lsg. gegen $KMnO_4$ völlig gesätt., zeigt keine Millonsche Rk. mehr, Tyrosinaserk. ebenfalls negativ; *Pt-Doppelsalz* aus W. hellgelbe Nädelchen, F. 208—209° unter Zers., enthält 3 Mol. H_2O; *Monobenzoylverb.* aus wss. A. Blättchen, in W. swl., F. 188 bis 189°; *Chlorhydrat* aus W. silberglänzende Blättchen, aus A. Nädelchen, F. ca. 260° unter Zers., wird durch Kochen mit frisch gefälltem PbO in freies Hexahydrotyrosin übergeführt. Das aus natürlichem l-Tyrosin gewonnene *l-Hexahydrotyrosin* dreht nach rechts $[\alpha] = +12°$ (aus 9%ig. HCl-Lsg.). Das wesentlich leichter als das Tyrosin l. Prod. dient zur Herst. von Arzneimitteln. (**Schwz. P. 101401** vom 15/11. 1922, ausg. 17/12. 1928.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, übert. von: **Fritz Straub**, Basel, und **Hermann Schneider**, Riehen b. Basel, Basel (Schweiz), *Herstellung von 1-Oxynaphthalin-8-sulfamid.* Kurzes Ref. nach E. P. 207162; C. **1924**. I. 1597. Nachzutragen ist folgendes: Das durch Einw. von konz. NH_3 oder wss. $(NH_4)_2CO_3$ auf *1,8-Naphthsulton* bei 15° oder mäßig erhöhter Temp. erhältliche *1-Oxynaphthalin-8-sulfamid* wird aus dem Reaktionsgemisch auf Grund seiner Unlöslichkeit in verd. NH_3, Alkalicarbonaten, W. u. verd. Säuren abgeschieden. Es bildet ein farbloses, in verd. NaOH u. konz. wss. NH_3 ll. Pulver, zwl. in Aceton, A. u. CH_3OH, aus letzterem umgel. schm. es bei raschem Erhitzen bei ca. 222° unter Zers. (**A. P. 1503172** vom 18/10. 1923, ausg. 29/7. 1924. **D. R. P. 407003** Kl. 12q vom 16/10. 1923, ausg. 3/12. 1924. Schw. Prior. 18/11. 1922. **Schwz. P. 102980** vom 8/11. 1922, ausg. 2/1. 1924. **F. P. 570995** vom 22/9. 1923, ausg. 9/5. 1924. Schwz. Prior. 18/11. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Société d'Études des Colorantes Solides, Paris, *Herstellung von Anthrachinon.* Man oxydiert *Anthracen* mit einem Gemisch aus $NaHSO_4$ u. $NaNO_3$. — Z. B. wird

feingepulvertes Anthracen mit $NaHSO_4$ u. $NaNO_3$ innig gemischt u. 2 Stdn. auf 140° erhitzt, die Schmelze mit W. versetzt, der feste Rückstand abfiltriert, mit reinem W. u. dann mit h. verd. Alkali gewaschen u. getrocknet. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton oder durch Sublimation erhält man reines *Anthrachinon* in einer Ausbeute von ca. 81%. (**F. P. 550363** vom 25/8. 1921, ausg. 5/3. 1923. **Schwz. P. 100942** vom 18/8. 1922, ausg. 16/8. 1923. F. Prior. 25/8. 1921.) Schottl.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **Arthur Lüttringhaus, Hugo Wolff**, Mannheim, und **Heinrich Neresheimer**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von Kondensationsprodukten der Benzanthronreihe*, darin bestehend, daß man *Benzanthron* oder seine Derivv. u. Analogen unter gemäßigten, die B. von Küpenfarbstoffen ausschließenden oder beschränkenden Bedingungen mit alkal. Kondensationsmitteln behandelt u. etwa gleichzeitig entstandene Farbstoffe entfernt. — Beispiele sind gegeben für die Herst. der *Kondensationsprodd.* aus *Benzanthron*, aus hochsd. Lösungsmm. gelbe, über 300° schm. Nädelchen, wl. in Eg., Bzl., Aceton, in Nitrobenzol u. Trichlorbenzol ll. mit gelber Farbe, in konz. H_2SO_4 tiefrot l. durch Erhitzen mit KOH u. A. bei 100°, bezw. mit KOH u. Chlorbenzol unter Rückfluß bezw. mit Anilinnatrium bei 45°, bezw. mit Monomethylanilinnatrium auf 75—80°, sowie aus *6-Methylbenzanthron* aus Chlorbenzol teils gelbe Nadeln, teils bräunliche Gebilde, F. über 350°. Der gleichzeitig entstandene Küpenfarbstoff (bei Verwendung von Benzanthron erhält man das blauviolette *Dibenzanthron*) wird durch Behandeln der Rohprodd. mit h. alkal. $Na_2S_2O_4$-Lsg. entfernt. *Benzanthronchinoline* u. *Benznaphthanthrone* lassen sich analog dem Benzanthron verwenden. Nach Analyse u. Rkk. liegen wahrscheinlich *2,2'-Dibenzanthronyle* vor, deren einfachstem Vertreter die nebenst. Zus. zukommt. (**D. R. P. 407838** Kl. 12o vom 20/5. 1922, ausg. 24/12. 1924. **Schwz. P. 103888** vom 28/3. 1923, ausg. 1/3. 1924. D. Prior. 19/5. 1922.) Schottl.

Société d'Études des Colorantes Solides, Paris, *Herstellung von 1,4-Dioxyanthrachinon (Chinizarin)*. Man erhitzt im geschlossenen Gefäß *p-Chorphenol* mit annnähernd der theoret. erforderlichen Menge *Phthalsäureanhydrid* in Ggw. von 96—98%ig. H_2SO_4 u. H_3BO_3. — Z. B. werden 96—98%ig. H_2SO_4, Phthalsäureanhydrid u. H_3BO_3 in einem geschlossenen, mit Rührwerk u. Auslaßventil für die entwickelte HCl auf 180° erhitzt u. im Verlauf von 3 Stdn. bei dieser Temp. das p-Chlorphenol unter ständigem Rühren eingetragen. Man erhitzt dann weitere 5 Stdn. auf 180 bis 185° u. steigert die Temp. allmählich auf 195 u. schließlich auf 200—205° während 24 Stdn. bis zur Beendigung der HCl-Entw. Die erkaltete Schmelze wird in k. W. gegossen, filtriert u. mit W., dann mit etwas Na_2CO_3-Lsg. u. schließlich wieder mit W. säure- u. farbstofffrei gewaschen. Durch Umlösen aus verd. NaOH u. Fällung mit HCl wird das *1,4-Dioxyanthrachinon* gereinigt, F. 193—194°; die Ausbeute beträgt 70%. Das Verf. bietet den Vorteil, daß die sonst erforderliche umständliche Wiedergewinnung des im Überschuß verwendeten Phthalsäureanhydrids entfällt. (**F. P. 550362** vnm 25/8. 1921, ausg. 5/3. 1923.) Schottländer.

The Quaker Oats Company, übert. von: **Carl Shelley Miner** und **Harold Joseph Browlee**, Chicago, Illinois, V. St. A., *Herstellung von Furfurol aus den Schalen des Hafers und anderer Körnerfrüchte, wie Reis, Baumwollsamen und Brotgetreide.* Die Samenschalen werden zunächst mit Säure enthaltendem W. geweicht u. alsdann in einen Autoklaven mit Wasserdampf unter Druck behandelt. — Z. B. werden mit wss. H_2SO_4 geweichte *Haferschalen* in einem rotierenden Autoklaven unter Einblasen von Wasserdampf u. hohem Druck erhitzt. Man leitet noch

während weiterer 4 oder 5 Stdn. Wasserdampf in den sich drehenden Autoklaven, läßt hierauf den Dampf in einen Kondensator ab u. behandelt den Autoklaveninhalt bei gewöhnlichem Druck mit Wasserdampf nach. Der kondensierte Dampf enthält ca. 5—6% *Furfurol*. Die Fl. wird dann zur Neutralisaton der H_2SO_4 mit $Ca(OH)_2$ oder einem anderen alkal. Mittel versetzt u. zur Abscheidung des *Furfurols*, das in einer Ausbeute von 10% der angewandten Menge der Haferschalen gewonnen wird, dest. (**E. P. 203691** vom 4/9. 1923, ausg. 7/11. 1923. A. Prior. 7/9. 1922. **F. P. 570531** vom 4/9. 1923, ausg. 2/5. 1924. A. Prior. 7/9. 1922.) SCHOTTL.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln a. Rh. (Erfinder: **Wilhelm Bauer**, Opladen, **Joseph Haller**, Wiesdorf, und **Alfred Herre**, Opladen), *Darstellung von 5,6-Benzo-7-halogen-3-ketodihydro-1-thionaphthenen*, darin bestehend, daß man *1-Halogennaphthyl-2-thioglykolsäurechloride* mit HCl abspaltenden Kondensationsmitteln, wie wasserfreiem $AlCl_3$, behandelt. — Z. B. wird *1-Chlornaphthyl-2-thioglykolsäure*, erhältlich durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch den $S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$-Rest im *1-Chlor-2-aminonaphthalin* oder durch vorsichtiges Chlorieren der *β-Naphthylthioglykolsäure*, Na-Salz Blättchen, freie Säure aus A. Nadeln, F. 160°, mit PCl_3 in das *Chlorid* übergeführt u. in Chlorbenzol gel. mit $AlCl_3$ bei 50—70° versetzt. Nach kurzem Erhitzen wird auf Eis gegossen, das Chlorbenzol abgeblasen u. der abgesaugte Rückstand durch Umlösen aus verd. NaOH gereinigt. Das *5,6-Benzo-7-chlor-3-ketodihydro-1-thionaphthen* aus Chlorbenzol grüngelbe Nadeln, F. 149—150°, gibt durch Oxydation mit $K_3Fe(CN)_6$ einen rotstichig blauen *Thioindigo*. *Isatin-α-derivv.* kuppeln zu klaren blauen, *Naphthisatin-α-derivv.* zu blauschwarzen Farbstoffen, *Oxythionaphthen-α-arylide* zu einem klaren Rotviolett. Die *Indirubine* sind violett. — Analog erhält man aus *1-Bromnaphthyl-2-thioglykolsäure*, F. 148°, das sehr ähnliche *7-Brom-5,6-benzo-3-ketodihydro-1-thionaphthen*. (**D. R. P. 403053** Kl. 12o vom 3/6. 1922, ausg. 20/9. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Darstellung von O,O-Diacidylderivaten des Diphenolisatins und seiner im Phenol- oder Isatinrest substituierten Abkömmlinge*, darin bestehend, daß man Diphenolisatin oder dessen Substitutionsprodd. unter milden Bedingungen, d. h. bei Tempp. unter 100°, gegebenenfalls unter Zusatz indifferenter Verdünnungsmittel, mit Acylierungsmitteln behandelt. — Beispiele sind angegeben für die Herst. folgender O,O-Diacylderivv.: *Diacetyldiphenolisatin* aus *Diphenolisatin* u. Essigsäureanhydrid, mit oder ohne Zusatz von Bzl. u. H_2SO_4, bezw. Eg. u. $POCl_3$ in Ggw. von Bzl., bezw. CH_3COCl in Ggw. von Pyridin; aus Eg. Krystalle, F. 242°, unl. in W. u. k. verd. NaOH, w. NaOH verseift bei längerer Einw. zum *Diphenolisatin*, wl. bis unl. in den üblichen organ. Lösungsmm. — *O,O-Dibenzoyldiphenolisatin* durch Einw. von Benzoylchlorid auf *Diphenolisatin* in alkal. Lsg. erhalten; aus A. derbe Prismen, F. 221—222°, zwl. in A., leichter l. in Eg., ll. in Pyridin, unl. in W. u. k. verd. NaOH, alkoh. Lauge verseift beim Kochen. — *O,O-Ditoluolsulfonyldiphenolisatin* aus Toluolsulfochlorid u. *Diphenolisatin* in alkal. Lsg., aus Bzl. bezw. 60%ig. A. Krystalle, F. 219—222°, ll. in A. u. Eg., wl. in Bzl., unl. in W. u. k. verd. NaOH. — *Dicarbäthoxydiphenolisatin* aus Chlorameisensäureester u. *Diphenolisation* in alkal. Lsg. bei 0°; aus 45%ig. A. Nadeln, F. 156—157°, ll. in A., Bzl. u. Eg., unl. in W., mit k. wss. Lauge tritt langsam Verseifung ein, rascher in der Wärme. — *Bisphenylacetyldiguajacolisatin* wird durch Einw. von Phenylessigsäure u. $POCl_3$ in Ggw. von Bzl. bei 100° auf *Diguajacolisatin*, aus Guajacol u. Isatin (hierzu vgl. v. BAEYER u. LAZARUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. [1885]. 2637) erhalten, F. 250—251°, gewonnen; aus Bzl. u. A. Krystalle, F. 169—170°, unl. in W., zl. in h. A. u. Eg., wird durch w. alkoh. NaOH zu *Diguajacolisatin* verseift, das in alkal. Lsg. mit $K_3Fe(CN)_6$ eine indigoblaue Färbung gibt. — *Dicinnamoyldiguajacolisatin* aus Zimtsäurechlorid u. *Diguajacolisatin* in alkal. Lsg. bei 0°; aus Eg. Krystalle, F. 230

bis 231°, l. in A. u. Eg., unl. in W. u. k. verd. NaOH. — *Dicarbäthoxydiguajacolisatin* aus Chlorameisensäureester u. Diguajacolisatin in alkal. Lsg. bei 0°: aus 60%ig. A. Nädelchen, F. 119—120°, ll. in A., Bzl. u. Eg., unl. in W., k. verd. NaOH verseift kaum, w. wss. Lauge löst unter Verseifung. — *Dibenzoyldi-o-kresolchlorisatin* aus *Di-o-kresolchlorisatin*, dargestellt durch Kondensation von *4-Chlorisatin* mit *o-Kresol*, u. Benzoylchlorid in alkal. Lsg., aus A. u. Eg. Krystalle, F. 210 bis 211°, ll. in A., etwas schwerer l. in Eg., unl. in W. u. wss. Alkali, durch Erwärmen mit alkoh. Alkali erfolgt Verseifung. — *O,O-Diacetyldi-o-kresolisatin* aus *Di-o-kresolisatin*, dargestellt durch Kondensation von o-Kresol mit Isatin in Ggw. von Mineralsäuren, F. 246—247°, gibt in alkal. Lsg. mit $K_3Fe(CN)_6$ eine rotviolette Färbung, u. Essigsäureanhydrid in Ggw. von etwas konz. H_2SO_4 bei 90°, aus 45%ig. A. Krystalle, F. 180—181°, ll. in A. u. Eg., unl. in W., wird beim Erwärmen mit wss. Lauge unter B. von *Di-o-kresolisatin* gel. Die sehr geringe Giftigkeit aufweisenden, eine purgierende Wrkg. besitzenden Prodd. finden therapeut. Verwendung. (**D. R. P. 406210** Kl. 12p vom 26/6. 1923, ausg. 18/11. 1924. Schwz. Priorr. 27/11. 1922 u. 15/6. 1923. **Schwz. P. 100806** vom 27/11. 1922, ausg. 17/12. 1923 u. **Schwzz. PP. 104250, 104251, 104252, 104253** [Zus.-Patt.] vom 15/6. 1923, ausg. 16/7. 1924. **E. P. 221976** vom 25/10. 1923, ausg. 16/10. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Aladar Skita, Kiel, *Darstellung von teilweise hydrierten Alkaloiden der Chiningruppe und deren Derivaten*, dad. gek., daß man Chinaalkaloide oder deren Dihydroderivv. der katalyt. Hydrierung mit H_2 u. kolloiden Metallen der Pt-Gruppe in saurer Lsg. unterwirft u. die H_2-Einw. nach der Aufnahme von 6 bezw. 4 Atomen H unterbricht. — Z. B. wird *Chininsulfat* in Ggw. einer kolloiden Pt-Lsg., enthaltend Pt u. HCl D. 1,16, bei $1^1/_2$ at Überdruck mit H_2 behandelt. Nach Aufnahme der für die B. von *Dihydrochinin* berechneten Menge H_2 wird noch weitere kolloide Pt-Lsg., enthaltend Pt u. Gummi arabicum, hinzugefügt, das Gemisch auf 40—45° erwärmt u. ca. $2^1/_2$ Stdn. H_2 eingeleitet. Nach Fällung des Pt mit HCl in der Wärme, Filtration u. Fällung der Base mit NaOH unter Eiskühlung wird im Vakuum bei 15° getrocknet. Das *Hexahydrochinin*, hellgelbes Pulver, aus CH_3OH-A. oder Essigester Blättchen, F. 94°, bildet hygroskop. Salze mit Säuren; *Pikrat* Krystalle, F. 97,5°; *Phenylharnstoffphenylcarbaminsäureester*, F. 75—76°. — Behandelt man *Dihydrocupreindichlorhydrat* in wss. HCl gel. in Ggw. von kolloider Pt-Lsg. bei 40 bis 45° 2 Stdn. mit H_2, so wird das *Hexahydrocuprein*, aus CCl_4 Krystalle, F. 146°, Pikrat F. 175°, *Phenylharnstoffdiphenylcarbaminsäureester* F. 132°, erhalten. — Behandelt man in wss. HCl gel. *Chinidin* in Ggw. von H_2PtCl_6 u. kolloider Pt-Lsg. bei 45° bis zur Aufnahme von 3 Mol. H_2, so geht es in *Hexahydrochinidin*, glasige M., *Jodmethylat* gelbe Krystalle, F. 125—126°, *Pikrat* F. 148—149°, über. Die *Hexahydroderivv.* unterscheiden sich von den natürlichen Chinaalkaloiden durch das Fehlen der Thalleiochinrk. u. durch eine sehr kräftige Thallinrk. mit grünrotem Dichroismus. Das *Hexahydrochinin* zeigt eine sehr starke Abnahme der Linksdrehung gegenüber dem Chinin, ebenso weist das *Hexahydrochinidin* eine viel geringere Rechtsdrehung auf als das Chinidin. Die Verbb. zeigen ferner starkes Reduktionsvermögen, z. B. macht *Hexahydrochinidin* aus Ag- oder Pt-Salzen das Metall frei, u. eine leichte Oxydationsfähigkeit. Sie bilden ferner in W. mit neutraler Rk. l. u. für Injektionszwecke geeignetere Salze, als die im Pyridinkern nicht hydrierten Chinaalkaloide, wie Chinin, Cinchonin, Cuprein oder deren Dihydroderivv., deren l. Salze in der Regel stark saure Rk. aufweisen. (**D. R. P. 407118** Kl. 12p vom 16/5. 1922, ausg. 9/12. 1824. **Schwz. P. 106333** vom 14/5. 1923, ausg. 16/8. 1924. D. Prior. 15/5. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Haco-Gesellschaft A.-G. Bern, Bern (Schweiz), *Darstellung jod- und bromhaltiger Eiweißverbindungen*, dad. gek., daß man *Eiweißfarbstoffverbb.*, welche durch Behandlung von Eiweißkörpern mit solchen organ. Farbstoffen entstanden sind,

die ein leicht austauschbares Cl-Atom enthalten, in wss. Suspension mit Lsgg. von jod- oder bromwasserstoffsauren Salzen behandelt. — Als *Farbstoffeiweißverbb.* kommen besonders in Betracht die Kombinationen von *Hefe*, *Nucleinen* oder *Nucleinsäuren* mit *Triphenylmethan-*, *Ketonimin-*, *Thiazin-*, *Safranin-Acridinfarbstoffen* bezw. deren *Chlorhydraten* u. *Azoniumchloriden*. Z. B. wird *entbitterte Hefe* mit W. gequollen u. mit einer h. wss. Lsg. von *3,6-Diamino-10-methylacridiniumchlorid* solange auf 90—100° erhitzt bis eine Probe zeigt, daß der Farbstoff an das Eiweiß gebunden ist. Auf Zugabe einer wss. Lsg. von NaJ zu dem gelben Reaktionsprod. erfolgt Umsetzung in das *Jodderiv.*, gelbes Pulver. Analog entsteht die entsprechende *Bromverb.* mit NaBr. — Erwärmt man *Rohhefebrei* mit einer wss. *Methylenblaulsg.* auf 90—100°, so wird der Farbstoff durch die Hefe reduziert u. als *Leukoverb.* gebunden. Durch weiteres Erhitzen der *Leukomethylenblauhefeverb.* mit wss. NaBr-Lsg. während $^1/_2$ Stde., Filtrieren, Waschen u. Trocknen wird die bromierte Verb. des Leukomethylenblaus mit der Hefe unter der Einw. des O_2 der Luft zu der tiefblau gefärbten *Brommethylenblau-Hefeverb.* oxydiert. — Das durch Umsetzung von *nucleinsaurem Na* (aus Hefe) mit *3,6-Diamino-10-methylacridiniumchlorid* in wss. Lsg. entstehende gelb gefärbte Prod. gibt bei der Einw. einer wss. NaJ-Lsg. ein in W. unl., tiefbraun gefärbtes *Jodderiv.* — Das aus *Hefe*, einer wss. *Methylviolett* (Pyoctanin)-Lsg. u. NaJ-Lsg. bei 100° erhältliche *Jodderiv.* ist ein tief violett gefärbtes, in W. unl. Pulver. — *Auramin* gibt mit *Nuclein* (aus Bierhefe) u. NaJ ebenfalls ein *Jodderiv.* — Die aus frischer *Hefe*, *Safranin* u. NaJ analog wie oben erhältliche *Jodverb.* ist ein in W. unl. rot gefärbtes Pulver. Die stark baktericid wirkenden Prodd. finden therapeut. Verwendung. (**D. R. P. 407486** Kl. 12p vom 4/1. 1923, ausg. 15/12. 1924. Schwz. Prior. 20/12. 1922. **Schwz. P. 103102** u. **Schwz. PP. 103380, 103381** [Zus.-Patt.] vom 20/12. 1922, ausg. 2/6. 1924.) Schottl.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

P. Martell, *Zur Geschichte der Färberei in Westfalen.* Mitteilungen aus dem Anfang des 17. Jahrhunderts lassen starkes Eingreifen städt. Behörden erkennen. (Melliands Textilber. 6. 32—34.) Süvern.

N. Orlow und **L. Shebunew**, *Über die Fixierung der Tonerdebeizen an Pflanzenfasern.* Es wurden 4 bas. Aluminiumsulfatlsgg. dargestellt; sie enthielten in je 10 ccm 0,2868 g Al_2O_3 u. 0,4519 g SO_3, bezw. 0,2843 g Al_2O_3 u. 0,2267 g SO_3, bezw. 0,1841 u. 0,3603, bezw. 0,1811 u. 0,1927. Mit diesen Lsgg. wurden Streifen aus „gekochtem Mitkal" getränkt; eine Hälfte der Streifen war vorerst mit 10%ig. Alizarinöl durchgetränkt, die zweite nicht. Eine Wägung der abgepreßten Streifen ergab die aufgenommene Menge Lsg., eine nach zweitägigem Trocknen bei Zimmertemp. ausgeführte Wägung lieferte das Gewicht des aufgenommenen Salzes. Nun wurde eine Hälfte der Streifen 3 Min. lang mit einer Kreidesuspension bei 40° behandelt u. mit W. ausgewaschen; die zweite Hälfte mit W. ohne vorherige Behandlung gewaschen. Die neue Wägung des getrockneten Stoffes zeigte die fest adsorbierte Menge der Beize, eine Aschenanalyse ergab schließlich ihre Zus. — Die adsorbierte Al_2O_3-Menge (auf die verwendete Menge bezogen) nahm mit Verhältnis $Al_2O_3 : SO_3$ der Lsg. u. mit der Verd. derselben zu; sie war größer an mit Alizarinöl durchgetränkten u. mit $CaCO_3$ bearbeiteten Streifen. Der Aufnahme von SO_3 ist das Verdünnen der Lsg. u. die $CaCO_3$-Behandlung ungünstig. Das mit Alizarinöl getränkte Gewebe hält mehr SO_3 fest als das nicht getränkte; die Differenz ist besonders groß bei mit $CaCO_3$ nicht behandelten Streifen u. im Falle der Beizen mit niedrigem Verhältnis $Al_2O_3 : SO_3$. — Versucht man, für die adsorbierte Substanz eine stöchiometr. Formel zu finden, so gelangt man zu zwischen $Al_2O_3 \cdot (SO_3)_2$ u. $(Al_2O_3)_{64} \cdot SO_3$ schwankenden Zuss. (Nachrichten der Textilindustrie [Russ.] 2. 45—49. 1924. Sep. Kiew, Polytechn. Inst.) Bikerman.

Fritz Junge, *Das Tannieren.* Hinweise für die zweckmäßigste Art des Beizens. (Ztschr. f. ges. Textilind. **27.** 578—79. 1924.) Süvern.

Karl Volz, *Blankit I der B. A. S. F.* Das Bleichmittel Blankit I übt eine stark aufhellende Wrkg. aus; sein Vorteil beruht vor allem darauf, daß es Eisenverbb. auflöst. (Ztschr. f ges. Textilind. **28.** 40.) Jung.

M. Tschilikin, *Ein neues Verfahren der Küpenfärbung.* Indigo wird in einem besonderen Gefäß mit h. NaOH u. Glucose oder Maltose reduziert u. nach Abkühlung in die Kufe eingeführt; die Lsg. kann, um die Luftoxydation zu verhindern, mit einem beliebigen Reduktionsmittel versetzt werden. (Nachrichten der Textilindustrie [Russ.] **2.** 40—44. 1924. Sep.) Bikerman.

L. Bock, *Altes und Neues vom Berliner Blau.* Man verarbeitet jetzt Gasmassen mit einem Gehalt an nutzbarem Cyan, der früher nicht lohnend erschien. Angaben über Herst. der verschiedenen Eisencyanfarben, l. Blau, Oxydation von $FeCl_2$ mit $KClO_3$ u. über das Fabrikationswasser. (Farben-Ztg. **30.** 680—82. 1924.) Süvern.

N. Filippow, *Über die Farbstoffe der Ellerrinde.* Die Ellerrinde enthält zwei in W. l. Farbstoffe, die man auf zweifache Weise trennen kann. 1. Der wss. Auszug wird durch Bleiacetat gefällt, wobei die beiden Farbstoffe in den Nd. gehen; der Nd. wird mit H_2S zers., das Filtrat eingedampft, der Rückstand in CH_3OH gel. u. das Lösungsm. abgedampft. Nun werden die Farbstoffe mit sd. konz. HCl digeriert; einer von ihnen wird mit fuchsinroter Farbe aufgenommen u. durch Verd. der HCl mit k. W. gefällt. Dieser Farbstoff färbt rohe u. mit Eisenvitriol gebeizte Wolle in eine gelbgraue Farbe, die nach Behandlung mit $Na_2Cr_2O_7$ dunkelbraun wird. In Lsgg. des zweiten Farbstoffs erhält die Wolle eine dunkelgraue Farbe, die das $Na_2Cr_2O_7$ heller macht. 2. Das zweite Trennungsverf. beruht auf der Löslichkeit der Fe-Verb. des zweiten u. der Unlöslichkeit der Fe-Verb. des ersten Farbstoffes. $Fe^{\cdot\cdot}$ wird als Acetat zugesetzt. Die Lsgg. der Fe-Verb. des zweiten Farbstoffes haben ein tintenartiges Aussehen. — Die durch den unzerlegten wss. Auszug gegebene Färbung ist, was die Licht-, Alkali- u. Säureechtheit betrifft, der von Campechoholz herrührenden Färbung mindestens ebenbürtig. (Nachrichten der Textilindustrie [Russ.] **2.** 49—52. 1924. Sep.) Bikerman.

Hugo Kauffmann, *Die Perechtheit gefärbter und bedruckter Baumwolle bei der Wäsche.* Die Echtheit einer großen Anzahl Teerfarbstoffe gegen Perverbb. u. Hypochlorite ist in Tabellen wiedergegeben. (Melliands Textilber. **6.** 17—23. Reutlingen-Stuttgart.) Süvern.

W. Zänker und **W. Steinhoff**, *Färbungen durch Einwirkung der Zwischenkörper aus Tetrazodiphenylen auf Griesheimer Naphtholgrund.* Es wurden Zwischenprodd. aus tetrazotiertem Dianisidin u. einer Azokomponente hergestellt u. mit Griesheimer Naphtholen gekuppelt. Der Einfluß des an zweiter Stelle gekuppelten Griesheimer Naphthols überwiegt sehr. Angaben über Echtheit einiger derartiger Kombinationen. (Der Textilchemiker u. Colorist **1924.** 4 Seiten. Sep. Barmen, Färbereischule.) Süvern.

W. Zänker und **Kurt Strunk**, *Erhöhung der Lichtechtheit von mit Griesheimer Naphtholen entwickelten Primulinfärbungen durch Metallsalze.* Nach mitgeteilten Verss. wird die Herst. echter Färbungen durch Diazotieren von Primulinfärbungen u. Kuppeln mit Griesheimer Naphtholen unter Zusatz ammoniakal. Cu-Lsg. u. Tetracarnit empfohlen, namentlich da, wo von der Verwendung der Indanthrenfarbstoffe abgesehen werden muß. Man gelangt auf einfache u. billige Weise zu lichtechten Bordeauxtönen. (Der Textilchemiker und Colorist **1924.** 4 Seiten. Sep. Barmen, Färbereischule.) Süvern.

W. Zänker und **Ernst Zurlinden**, *Mit Griesheimer Naphtholen hergestellte Indoinblaufärbungen.* Genaue Vorschriften für Erzeugung blauer bis schwarzblauer

Färbungen. (Der Textilchemiker und Colorist **1924**. 4 Seiten. Sep. Barmen, Färbereischule.) Süvern.

W. Zänker und **H. Grosse**, *Untersuchungen über die Buntbäuche von Indanthrenschwarz.* Die durch Kuppeln von Indanthrenschwarzfärbungen mit Naphthol AS-G auf der Faser erhaltene Färbung weist gegenüber den auf andere Art veränderten Indanthrenschwarzfärbungen bemerkenswerte Eigenschaften auf. Gegenüber allen anderen Färbungen ist der Ton ein viel volleres, schöneres u. tieferes Schwarz, die Widerstandsfähigkeit gegen k. alkal. Hydrosulfitlsg. ist bei der Naphtholkombination etwas größer als bei dem nicht nachbehandelten u. dem gechlorten Schwarz. Bei der Prüfung auf Bäuchechtheit blutete die mit weißer Baumwolle verflochtene Färbung des mit Naphthol AS-G gekuppelten Indanthrenschwarz BB nur an den Berührungsstellen spurweis in das mitgekochte Weiß u. zeigte bezüglich des Tons keinerlei Veränderungen. (Textilchemiker u. Colorist **1924**. 8 Seiten. Sep. Barmen, Färbereischule.) Süvern.

Heinz Perndanner, *Über den Einfluß von salpetriger Säure auf die Oxydation von Leukoverbindungen von Küpenfarbstoffen.* Verss., Nitrit direkt den Druckfarben zuzusetzen, sie zu dämpfen u. in verd. HCl zu entwickeln, zeigten, daß es schwer ist, die $NaNO_2$-Menge genau festzulegen. Vorteilhafter ist es, nach dem Dämpfen eine schwache k. Passage mit $NaNO_2$ u. H_2SO_4 zu geben. Die Oxydation mit $NaNO_2$ beeinträchtigt die Tiefe u. Reinheit der Farbtöne nicht ungünstig, nur Indanthrenblaumarken schlagen nach Grün um. (Melliands Textilber. **6**. 32.) Süvern.

P. H. Walker und **E. F. Hickson**, *Widerstandsfähigkeit von Farben gegen Sulfiddämpfe.* $(NH_4)_2S$ beeinträchtigt bedeutend stärker Farbanstriche als H_2S. Für Laboratoriumsanstriche eignen sich am besten Lithoponfarben mit Co-Trockner. Dunklere Färbungen sollen durch Zusatz von Ocker u. anderen Fe_2O_3-Farben erzielt werden. Für Außenanstriche werden Ti-ZnO-Farben empfohlen. (Ind. and Engin. Chem. **16**. 1142—43. 1924. Washington [DC.].) Grimme.

Robert Kuhn, *Die Chromolfarben und Chromolpräparate in kritischer Beleuchtung.* Die unter Verwendung chromierten Leinöls hergestellten Chromolfarben sind nicht besser als Ölfarben. Die Eigenschaften des Leinöls werden durch das Chromieren in keiner Weise verbessert. Die verschiedenen Arten Chromolfarben werden krit. besprochen. (Chem.-Ztg. **48**. 942—43. 1924. Troppau.) Süvern.

K. Koelsch, *Farbennormung auf mathematischer Grundlage.* Die Vorteile einer Normung auf mathemat. Grundlage werden auseinandergesetzt. (Melliands Textilber. **6**. 26—30.) Süvern.

L. Gerstacker, *Gründe für die Ablehnung der Ostwaldschen Vorschläge zur Bestimmung der Deckfähigkeit und Normung des Farbtones durch den Normenausschuß für das graphische Gewerbe.* Die Berechnungsweise der Deutschen Werkstelle für Farbkunde wird kritisiert, Unstimmigkeiten bei verschiedenen Beststt. werden besprochen. (Farben-Ztg. **30**. 452—53. 1924.) Süvern.

Robert Fischer, *Bemerkungen zu den Ausführungen Dr. Gerstackers über die Gründe für die Ablehnung der Ostwaldschen Vorschläge zur Bestimmung der Deckfähigkeit und Normung des Farbtones.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei den Schwierigkeiten einer Farbtonnormung wird erneute Durcharbeitung in einem besonderen Ausschuß empfohlen. (Farben-Ztg. **30**. 677—79. 1924.) Süvern.

W. Zänker, **Hans Schreiber** und **Edmund Rohs**, *Eine Reaktion zur Erkennung der mit Antimon fixierten, basischen Färbungen auf Baumwolle.* Als scharfe Probe wird empfohlen, ein amalgamiertes, mit Fe-Draht umwickeltes Cu-Stück mit der zu untersuchenden Probe u. verd. HCl zu erhitzen. Ist eine mit Sb-Salzen gebeizte Färbung vorhanden, so wird das Cu-Amalgam schon sehr bald an den Berührungsstellen des Fe-Drahtes braun oder schwarz. Einzelheiten über Aus-

führung der Probe. (Textilchemiker und Colorist **1924**. 2 Seiten. Sep. Barmen, Färbereischule.) SÜVERN.

Raymond Vidal, Seine, Frankreich, *Färbeverfahren.* Beim Behandeln der Wolle mit $K_2Cr_2O_7$ kann der Anteil an H_2SO_4 66° Bé auf 3—4%, an NaCl auf 20% erhöht werden. Wolle oder Pelze können vor dem Färben mit einem wss. Pankreasauszug u. phenol-, kresol- usw. -haltigen Seifenlsgg. behandelt werden. Das Färben mit m-Diaminen kann unter Fortlassen des Alkalis, unter Zusatz von 15% NaCl u. einer Mineralsäure oder organ. Säure erfolgen. Man kann auch mit aromat. Monoaminen allein ohne Zusatz von aromat. m-Diaminen färben, u. die HNO_3 durch Essig- oder Ameisensäure ersetzen. (F. P. **27778** vom 14/2. 1923, ausg. 18/8. 1924. Zus. zu F. P. **566407**. — C. **1924**. I. **2639**.) FRANZ.

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Herstellung von Effektfäden aus pflanzlicher Faser.* Man behandelt die pflanzliche Faser in Ggw. von Seife oder Salzen von sulfonierten Fettsäuren mit Alkalien u. dann mit dem Säurechlorid einer aromat. Carbon- oder Sulfonsäure. (E. P. **224502** vom 21/7. 1924, Auszug veröff. 7/1. 1925. Prior. 5/11. 1923.) FRANZ.

The Quaker Oats Company, V. St. A., *Herstellung gefärbter plastischer Massen und Färben von plastischen Massen, Holz usw.* Beim Erwärmen von *Furfurol* in Ggw. einer Säure erhält man schwarze Farbstoffe. Mischt man daher Phenol mit Schwefelchlorür u. Furfurol, so erhält man schwarze MM., die geformt werden können. In ähnlicher Weise kann man andere plast. MM., Lacke usw. schwarz färben. Holz tränkt man mit Furfurol, dem eine geringe Menge Säure zugesetzt ist, u. erwärmt; man kann das Holz auch erst mit Furfurol tränken u. dann mit einer fl. oder gasförmigen Säure behandeln. Stoffe, die beim Erhitzen zerstört werden, färbt man mit Furfurol unter Zusatz von Anilin; ebenso kann man Kunstharze, Harze, Firnisse usw. mit Furfurol färben. (F. P. **575942** vom 17/1. 1924, ausg. 8/8. 1924.) FRANZ.

M. Tsubata, Kanagawa, Japan, *Farbstoffbehandlung.* Deckfarbstoffe, wie Ultramarin, Zink-, Bleiweiß, Goldschwefel, Ruß u. dgl. werden mit einer Emulsion behandelt, welche die wss. Lsg. eines Kolloids, wie Gelatine, Casein oder Leim, ein gegebenenfalls in Gasolin oder Terpentin gel. trocknendes oder nicht trocknendes Öl, A. u. Formalin enthält. Die Farbstoffteilchen bedecken sich hierbei mit einer aus gehärtetem Kolloid bestehenden Schutzschicht; die Erzeugnisse werden gewaschen, getrocknet u. gepulvert u. können unmittelbar mit Öl oder Gelatinelsg. zu Farbe verarbeitet werden. Sie können aber auch erneut mit einer Emulsion behandelt werden, welche im übrigen wie die zuerst verwendete zusammengesetzt, aber formalinfrei ist. (E. P. **224273** vom 30/7. 1923, ausg. 4/12. 1924.) KÜHLING.

Thomas Carbon Black Company, übert. von: **Edward H. Thomas**, East Orange, V. St. A., *Ruß.* Petroleum wird durch Aufsprühen auf Ziegel gecrackt, welche auf etwa 760° erhitzt worden sind. Es entsteht ein Gemisch von gasförmigen bezw. niedrig sd. gesätt. u. ungesätt. KW-stoffen der aliphat. Reihe. Dieses Gemisch wird mit unzureichenden Luftmengen verbrannt u. die Flammen gegen hohle Metallplatten geleitet, welche mittels durchgeleiteten Dampfes auf einer Temp. von höchstens 260° gehalten werden. Der entstehende Ruß enthält einige % Öl; will man ihn von diesem befreien, so zieht man ihn mit Aceton aus. (A. P. **1514638** vom 17/1. 1923, ausg. 11/11. 1924.) KÜHLING.

William H. Davis, übert. von: **Alexander Bonnington**, Charleston, V. St. A., *Ruß.* Brennbare Gase oder brennbare Bestandteile enthaltende Gasgemische wie Naturgas, Leuchtgas, Ölgas, carburiertes Wassergas o. dgl., werden mit $^1/_{10}$ bis 3% CCl_4-Dampf oder entsprechenden Mengen der Dämpfe einer anderen nicht brennbaren Halogenverb., wie $C_2H_2Cl_4$, SCl_2 o. dgl. gemischt, die Mischungen verbrannt

u. die Flammen gegen Metallflächen geleitet. Die Rußausbeute soll durch den Zusatz des nicht brennbaren Stoffes erheblich vergrößert werden. (**A. P. 1515333** vom 25/8. 1922, ausg. 11/11. 1924.) KÜHLING.

Joseph Blumenfeld, England, *Titanfarbstoffe.* Durch Hydrolyse von Titansulfat gewonnene Titansäure wird mit kleinen Mengen einer Säure, einer Base, eines Titansalzes oder eines anderen Stoffes behandelt, welche die Oberflächenspannung der fl. Phase vermindert. Die Korngröße der Titansäure wird hierbei stark vermindert, es entsteht, gegebenenfalls nach wiederholter Behandlung, kolloide Titansäure, welche beim Anreiben mit Öl Farben von hoher Deckkraft liefert. (**F. P. 575615** vom 9/1. 1924, ausg. 2/8. 1924.) KÜHLING.

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

Carl G. Schwalbe und **Kurt Berndt**, *Oxydierbarkeit von Magnesium- und Calciumbisulfitlaugen und deren Verhalten bei der Druckerhitzung.* Bei der Luftoxydation von Bisulfitlaugen besteht von der Flüssigkeitsoberfläche nach dem Innern eine stete Abnahme des SO_3-Gehalts, da die an der Berührungsfläche von Luft u. Fl. gebildeten Sulfatmoleküle nur sehr langsam in tiefere Schichten vordringen. Da bei den Vorratsbottichen die der Oxydation ausgesetzte Laugenoberfläche im Verhältnis zum Inhalt klein ist, ist für die Praxis die Oxydation einer $Mg(HSO_3)_2$-Lauge annähernd die gleiche wie die einer $Ca(HSO_3)_2$-Lauge, die sich beim Stehen mit einer $CaSO_4$-Kruste bedeckt. Bei Druckerhitzung tritt bei $Mg(HSO_3)_2$-Lauge keine Sulfitausscheidung im Gegensatz zur $Ca(HSO_3)_2$-Lauge ein. Bei Mischlaugen mit äquimolekularer Basenzus. ist die ausgefällte Kalkmenge bedeutend geringer als bei reiner $Ca(HSO_3)_2$-Lauge u. die Krystallisation beginnt erst bei höherer Temp. Bei $MgCl_2$-haltigen $Ca(HSO_3)_2$-Laugen ist die ausgeschiedene Basenmenge geringer als bei reiner $Ca(HSO_3)_2$-Lauge, da teilweise $Mg(HSO_3)_2$- u. $CaCl_2$-B. eintritt. Enthält die Lauge eine dem CaO äquivalente Menge $MgCl_2$, so ist die ausgefällte Sulfitmenge größer als bei einer äquimolekularen Mischlauge. Die Temp. der beginnenden Krystallisation liegt dann zwischen der einer reinen $Ca(HSO_3)_2$- u. der der Mischlauge. (Papierfabr. **23**. Verein der Zellstoff u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 1—6. Eberswalde.) SÜVERN.

Katsumoto Atsuki *Die Nitrate von Oxycellulosen, Hydrocellulosen und Hydratcellulosen und ihre Beziehungen zu den Eigenschaften von Nitrocellulose und Celluloid.* Die im Original in zahlreichen Tabellen u. Kurven dargestellten Versuchsergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: die chem. Veränderung, die die *Cellulose* beim Nitrieren erfährt, kann festgestellt werden durch Best. der Cu-Zahl der aus der *Nitrocellulose* regenerierten Cellulose. Diese Regenerierung erfolgt am besten, indem die Nitrocellulose mit dem 100-fachen Gewicht einer ca. 16%ig. wss. NH_4SH-Lsg. 6—10 Stdn. bei 25—30° digeriert u. danach mit verd. Chlorkalklsg., Na_2SO_3-Lsg. u. W. gewaschen wird. Hydrolyse oder Oxydation der Cellulose tritt bei diesem Verf. nicht ein; ein N-Gehalt von etwa 0,02% in der regenerierten Cellulose ist bedeutungslos. — Enthält eine Nitrocellulose einen dem Mononitrat entsprechenden oder einen höheren N-Gehalt, so löst sie sich in Fehlingscher Lsg. u. gibt die durchschnittliche Cu-Zahl 30; sinkt der N-Gehalt unter den genannten, so bleibt etwas unl., nicht nitrierte Cellulose zurück, die Cu-Zahl der Nitrocellulose fällt. Die aus verschiedenen Nitrocellulosen regenerierte Cellulose zeigt im Vergleich zur ursprünglichen Cellulose eine höhere Cu-Zahl, u. zwar ist der Unterschied um so größer, je größer der W.-Gehalt im Nitriergemisch, je größer der H_2SO_4-Gehalt, je höher die Nitrierungstemp. oder Nitrierungsdauer u. schließlich je höher die Cu-Zahl der Ausgangscellulose ist. Während der Nitrierung muß die Cellulose demnach ver-

ändert werden u. zwar hauptsächlich zu *Hydrocellulose*, wodurch Abnahme der Viscosität u. Zunahme der Löslichkeit bedingt werden. Demgemäß ist auch die zur *Celluloidherst.* benutzte Nitrocellulose kein Nitrat der n., sondern wahrscheinlich ein Gemisch der Nitrate von Hydro- u. Oxycellulose. — Beim Nitrieren verschiedener unter wechselnden Bedingungen mittels $CaOCl_2$ erhaltener *Oxycellulosen* ergibt sich, daß mit höherer Cu-Zahl der Oxycellulose die Ausbeute an Nitroderiv., ebenso der N-Gehalt u. Viscosität abnehmen, die Löslichkeit des Nitroderiv., sowie die Cu-Zahl der regenerierten Cellulose zunehmen. Erreicht die Cu-Zahl der Oxycellulose den Wert ca. 10, so zeigt sich eine stärkere Abnahme des N-Gehaltes, die übrigen vorher genannten Eigenschaften treten noch deutlicher hervor. Die Oxydation der Cellulose scheint hiernach in zwei Stufen zu verlaufen; in der ersten herrscht wahrscheinlich die Oxydation von OH- zu CHO- u. CO-Gruppen sowie die Spaltung des Cellulosekomplexes in kleinere Einheiten (C_6) vor, in der zweiten Stufe erfolgt dann der Übergang der CHO- u. CO-Gruppen in COOH u. Spaltung der Cellulose in Verbb. mit weniger als 6 C. — Die Beständigkeit verschiedener *Oxycellulosenitrate* bei verschieden langem Erhitzen auf 60—65° wechselt, u. zwar sind die Prodd. am unbeständigsten, die am weitesten oxydiert worden sind, u. die infolgedessen den größten Gehalt an H_2SO_4 besitzen. Wird H_2SO_4 durch andauerndes Waschen mit W. oder durch sd. W. auf einen möglichst niedrigen Betrag gebracht, so ist die Stabilität dieser Oxycellulosenitrate fast die gleiche, ausgenommen in den Fällen, in denen eine in der zweiten Oxydationsstufe gewonnene Oxynitrocellulose untersucht wurde; diese letzteren Prodd. sind gegen Hitze stets ziemlich unbeständig. Celluloidfilms, die aus diesen Nitrocellulosen bereitet wurden, waren gleichfalls ziemlich unbeständig u. zerbrechlich. — Ein Gemisch von n. u. Oxycellulosenitraten kann von letzteren befreit werden durch Kochen mit Na_2SO_3-Lsg. (NaOH verseift beide). — *Nitrocellulose aus mercerisierter Baumwolle* gibt beim Regenerieren der Cellulose ein Prod. mit niedrigerer Viscosität, höherer Löslichkeit, höherem H_2SO_4-Gehalt u. höherer Cu-Zahl als n. Cellulose sie hat, obwohl diese u. die mercerisierte Baumwolle dieselbe Cu-Zahl besitzen. Aus der mercerisierten Nitrocellulose kann H_2SO_4 leicht durch Kochen mit W. entfernt werden, woraus zu schließen ist, daß die Beständigkeit durch die Mercerisation stark beeinflußt wird u. daß Hydratcellulose während der Nitrierung stärker hydrolysiert wird als n. Cellulose. (Journ. Fakulty of Engineering Tokyo Imp. Univ. **15**. 55—108. 1924.) Haberland.

Katsumoto Atsuki, *Die Stärke von Films aus plastischen Cellulosenitraten.* (Vgl. vorst. Ref.) Films, die aus n. oder Oxycellulosenitraten in Aceton mit oder Campher hergestellt wurden, wurden bzgl. ihrer Brüchigkeit mittels der Schopperschen Maschine untersucht. Die aus n. Nitrocellulose (11% N) hergestellten Lsgg. zeigten mittlere Viscosität u. gaben die stärksten Films; Lsgg. von Oxycellulosenitraten zeigten geringere Viscosität u. geringere Stärke; je höher der N-Gehalt war, desto höher die Viscosität, aber um so niedriger war die Stärke der Films. Zugabe von Campher erhöht die Stärke der Films bedeutend; ein Zusatz von 15 bis 30% ist am vorteilhaftesten. (Journ. Fakulty of Engineering Tokyo Imp. Univ. **15**. 109—16. 1924.) Haberland.

Katsumoto Atsuki, *Holznitrocellulose als Celluloidmaterial.* (Vgl. vorst. Ref.) Um die geeignetste Methode zur Charakterisierung von *Cellulose* bezw. *α-Cellulose* bei den im Verlauf der vorliegenden Unters. erhaltenen Prodd. ausfindig zu machen, wurde das Holz von Picea Ajanensis verarbeitet nach folgenden Verff.: a) nach Cross u. Bevan (Cellulose **1916**. 95) durch Aufschließen mit 1%ig. sd. NaOH u. nachfolgender Chlorierung, b) nach Johnsen u. Hovey (Paper **1918**. 36) durch Aufschließen mit einem Gemisch von Eg. + Glycerin u. nachfolgende Chlorierung, u. c) nach Renker (Über Bestimmungsmethoden der Cellulose, Berlin 1910) durch einfache Chlorierung. Ausbeuten an Cellulose u. α-Cellulose, sowie Cu-Zahl wurden

bestimmt. Ein Vergleich der drei Methoden ergab folgendes: Nach a) u. b) wird beim Mercerisieren der Cellulose eine geringere Ausbeute an α-Cellulose als nach c) erhalten, die Cu-Zahl der aus a) u. b) erhaltenen α-Cellulose ist niedriger als bei der aus c) erhaltenen. Die nach c) dargestellte Cellulose enthielt wahrscheinlich, da ein Aufschluß fehlte, Cl_2 infolgedessen nicht weit genug einwirken konnte, noch etwas unveränderte β-Cellulose. Die mit den Verff. a) u. b) erhaltenen Resultate sind gleichwertig, Methode a) ist wegen des einfachen Arbeitens vorzuziehen. — Mit einem Gemisch von 54,69% H_2SO_4, 26,87% HNO_3 u. 18,44% H_2O wurden 1 Stde. lang folgende Prodd. nitriert: *ungebleichte* u. *gebleichte Sulfitpülpen*, *ungebleichte* u. *gebleichte Natronpülpen*, *Schilfrohr-*, *Reisstroh-*, *Bambusrohrpülpen*, *Baumwolle* u. aus Lumpen hergestelltes *Leinenpapier*. Alle Nitroderivv. waren in 10%ig. alkoh. Campherlsg. klar l. Bzgl. ihrer sonstigen Eigenschaften ergibt sich aus der Tabelle des Originals folgendes: Je größer in dem zu nitrierenden Prod. der Gehalt an α-Cellulose u. je niedriger die Cu-Zahl dieser α-Cellulose ist, ferner je geringer der Gehalt an Nichtcellulosestoffen u. β- u. γ-Cellulose ist, um so höher sind der N-Gehalt, Ausbeute, Stabilität u. Viscosität (in alkoh. Campherlsg.), um so kleiner die Löslichkeit in A. u. um so heller gefärbt ist das Nitroderiv. Die geringste Ausbeute (142%) gab gebleichte Reisstrohpülpe beim Nitrieren, das Prod. zeigte geringe Stabilität u. Viscosität, die damit hergestellten Films waren sehr zerbrechlich. Die übrigen Nitroderivv. ergaben beim Lösen in alkoh. Campher eine zur Herst. von Celluloid geeignete Lsg., jedoch zeigten sich auch hier Unterschiede, besonders bzgl. der Stabilität u. der Viscosität. Nitroderivv. aus gebleichten Sulfitpülpen waren von mittlerer Viscosität u. Stabilität u. waren schwach gelblich gefärbt, die aus Schilfrohr- u. Bambuspülpen dargestellten waren weniger viscos u. beständig, die aus ungebleichter Sulfitpülpe erhaltenen Prodd. hatten hohe Viscosität u. niedrigere Stabilität, die Nitroderivv. aus Natronpülpe hatten geringe Viscosität. Die Viscosität von Nitrocelluloselsgg. wird hauptsächlich bedingt durch Veränderungen, die die α-Cellulose (Cu-Zahl) erleidet; je höher die Cu-Zahl ist, um so weniger Viscosität besitzt die Lsg.; die Stabilität einer Nitrocellulose (Abelscher Erhitzungsvers. u. Best. der Entzündungstemp.), sowie ihre Farbe werden hauptsächlich durch Beimengungen bedingt, erstere besonders (bei Sulfitpülpen) durch die Ggw. von hartnäckig anhaftender H_2SO_4 oder deren Estern, sowie von nitriertem Holzgummi u. Harzstoffen; die die Färbung bedingenden Beimengungen sind saurer Natur, sie können durch Kochen mit W. größtenteils entfernt werden. — Da die α-Cellulose bei der Celluloiddarst. einzig in Betracht gezogen werden kann, wurde sie aus den verschiedenen Pülpen u. Zellstoffen isoliert u. nitriert; dabei ergab sich, daß die aus ungebleichter Sulfitpülpe erhaltene α-Cellulose fast dieselbe Cu-Zahl hatte wie Baumwolle; Lsgg. dieser nitrierten α-Cellulose hatten jedoch eine geringere Viscosität als die durch Nitrieren von Baumwolle erhaltenen Lsgg.; zurückzuführen ist dies darauf, daß α-Cellulose bei ihrer Darst. in Hydratcellulose übergeführt wird, wie die Best. der Cellulose- u. Hydrolysezahl zeigt; das Nitroderiv. ist trotzdem beständig genug u. gibt auch genügend viscose Lsgg., um ein Celluloid mit guten mechan. Eigenschaften zu liefern. Die Stabilität dieses Nitroderiv. kann durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Ä., A., Cl_2, verd. Alkali u. sd. W. verbessert werden. Bei der Nitrierung zeigt die aus ungebleichter Sulfitpülpe dargestellte α-Cellulose gegenüber Baumwolle keinen Unterschied, bei der Acetylierung ist bei ersterer jedoch mehr Katalysator (H_2SO_4) erforderlich als bei letzterer. — *β-Cellulose* zeigt in ihrem Verh. große Ähnlichkeit mit aus Baumwolle dargestellter Oxycellulose, die Nitrate gleichen sich ebenfalls sehr; β-Nitrocellulosen zeigen jedoch weniger gute Eigenschaften infolge Ggw. von Beimengungen (Xylane). — *Holzgummi*, dargestellt durch Extraktion des Holzes von Picea Ajanensis mit 5%ig. NaOH bei gewöhnlicher Temp., Neutralisieren u. schließlich Ansäuern mit HCl

gab ein in Aceton u. alkoh. Campherlsg. unl. Nitroderiv., das wenig stabil war. Nitrierung des Ä.-A.-Extraktes aus demselben Holz führte teilweise zu Oxydation, teilweise zu einem Nitroderiv., das wenig beständig war u. eine Lsg. von niedriger Viscosität lieferte.

Um ein möglichst geeignetes Material zur Herst. von Celluloid aus Holz zu erhalten, wurden 5 Proben einer ungebleichten Sulfitpülpe behandelt: 1. mit NaOH (Mercerisation), 2. mit Cl_2, 3. mit Cl_2 + NaOH, 4. extrahiert (mit Ä.-A.), chloriert u. mercerisiert, 5. extrahiert, chloriert, mercerisiert u. gebleicht; die erhaltenen Prodd. wurden unter gleichen Bedingungen nitriert u. bzgl. ihrer Eigenschaften u. ihrer Geeignetheit zur Herst. von Celluloid untersucht. Es ergab sich, daß die unter 3. u. 4. genannten Verff. zur Darst. einer zur Herst. von Celluloid geeigneten Cellulose vollständig genügen. Das aus dieser Cellulose erhaltene Nitroderiv. ist von derselben Qualität wie das aus Leinenpapier erhaltene. Zur Nitrierung wird am besten ein Gemisch von 41% H_2SO_4, 41% HNO_3 u. 18% H_2O bei gewöhnlicher Temp. benutzt. Da eine möglichst ungefärbte Cellulose zur Celluloidherst. erforderlich ist, wurde α-Cellulose vorher gebleicht u. dann nitriert, eine andere Probe erst nitriert u. dann gebleicht (mit $CaOCl_2$); es ergab sich, daß im letzteren Falle mehr Cl_2 u. eine längere Einw. erforderlich war, als in ersterem, wahrscheinlich weil hier noch Verunreinigungen beigemengt waren, die gleichfalls nitriert worden waren u. der Einw. von Cl_2 widerstanden. Bleichen von Nitrocellulose gibt ein unstabiles Prod., die Lsg. zeigt keine Viscositätsabnahme; gebleichte Cellulose liefert ein Nitroderiv., dessen Lsg. geringe Viscosität zeigt. Wird eine Nitrocellulose mit starker $COCl_2$-Lsg. (1,8 g Cl_2 pro 100 ccm Lsg.) gebleicht, so erstarrt die danach hergestellte Acetonlsg. rasch gelartig, das Prod. ist sehr unbeständig. Wird dieses Nitroderiv. mit 1%ig. HNO_3 (10 Stdn.) gekocht, so zeigt es wieder dieselbe Viscosität der Lsg. u. die gleiche Stabilität wie vor dem Bleichen; aus der stark Cl_2-haltigen Lsg. hat die Nitrocellulose Cl adsorbiert oder substituiert, u. dieses Cl bedingt die Veränderung der Eigenschaften; durch Waschen mit k. W. oder H_2SO_3 ist es nicht entfernbar, sondern nur durch sd. 1%ig. HNO_3. Gegen die oxydierende Wrkg. von $CaOCl_2$ scheint Nitrocellulose widerstandsfähiger zu sein als Cellulose. Statt der $COCl_2$-Lsg. kann zum Bleichen von Nitrocellulose auch $KMnO_4$ vorteilhaft benutzt werden, das in diesem Falle erhaltene Prod. ist stabil, die Entfernung der Mn-Verb. ist jedoch schwierig. (Journ. Faculty of Engineering Tokyo Imp. Univ. **15**. 117—92. 1924. Tokio, Kaiserl. Univ.) Haberland.

Peter Berta Mesenholl, *Physikalische Daten über verschiedene Kunstseidenarten.* Je höher die Dehnung, desto fehlerfreier im Aussehen ist die Ware. Eine Zusammenstellung zeigt, daß bei einer Anzahl untersuchter Proben die ausländ. Kunstseiden den deutschen an Dehnung u. Festigkeit überlegen waren. (Melliands Textilber. **6**. 24—25.) Süvern.

Gustav Durst und **Hans Roth**, *Beobachtungen beim Chloren schlichtehaltiger Baumwollgewebe.* Eine Methode zur Best. sehr geringer Mengen Cl_2 in Geweben wird mitgeteilt. Eine Bindung von Cl_2 durch Stärke ist zu erwarten, das gebundene Cl_2 kann zu Schäden bei der Lagerung u. Weiterbehandlung der Ware führen. (Melliands Textilber. **6**. 23—24.) Süvern.

A. B. Corey und **H. Le B. Gray**, *Mitteilung über die Herstellung von Standardcellulose.* II. (I. Mitt. vgl. Ind. and Engin. Chem. **16**. 853; C. **1924**. II. 1991.) Der Aschengehalt von Standardcellulose läßt sich durch Waschen mit 1%ig. Essigsäure ganz bedeutend herabdrücken. (Ind. and Engin. Chem. **16**. 1130. 1924. Rochester [N. Y.].) Grimme.

—, *Wie unterscheidet man Seide von Kunstseide und mercerisierter Baumwolle?* Angaben über äußere Unterscheidungsmerkmale u. einige Farbrkk. (Ztschr. f. ges. Textilind. **27**. 593—94. 1924.) Süvern.

Auguste Seynave, Belgien, *Verfahren zum Konservieren von Pelzen und Fellen gegen das Ausfallen der Haare und gegen Mottenfraß.* Feingeschnittene *weiße Seife* wird mit einer wss. Lsg. von *K-Ditartrat* bei gelinder Hitze zusammengeschmolzen. Zu der wss. Seifenlsg. wird feingemahlenes $Bi(NO_3)_3$ (Spanisch Weiß) gesetzt u. noch kurze Zeit vorsichtig weiter erhitzt. Nach Zugabe größerer Mengen As_2O_3 wird nochmals kurz erwärmt. Die M. wird dann einige Tage an der Luft stehengelassen. — Zum Gebrauch wird das Mittel mit Regenwasser zu einer dünnen, streichfähigen Paste angerührt u. mit einer Bürste auf die Fleischseite des Pelzwerks oder der Felle aufgetragen. Es dringt dann leicht in die Haut ein, greift hierbei die Haarwurzeln an u. sterilisiert diese vollkommen. (**F. P. 545930** vom 14/1. 1922, ausg. 24/10. 1922. Blg. Prior. 14/1. 1921.) Schottländer.

Marcel Rogé, Seine, Frankreich, *Metallisieren von Stoffen.* Die für das Überziehen von Metallen, Eisen usw. bekannten Verff. durch Aufbringen mittels Zerstäubungsvorr. werden zum Metallisieren von pflanzlichen, tier. oder künstlichen *Fasern* benutzt. (**F. P. 576241** vom 24/1. 1924, ausg. 13/8. 1924.) Franz.

Hubert J. Boeken, Salatiga, Java, *Verfahren und Vorrichtung zur Fasergewinnung aus Pflanzenstengeln.* 1. Verf. zur Fasergewinnung aus den Stengeln der Ramiepflanze u. anderen holzigen Pflanzenstengeln, dad. gek., daß die Stengel mit Fl. getränkt, dann mechan. flachgedrückt, vorgeknickt u. durch Schaben von der äußeren, firnisartigen Rindenschicht befreit u. gebrochen werden u. daß schließlich durch mechan. Schütteln oder Schlagen die nun freigelegten Fasern von den gebrochenen Holz- u. Markteilen befreit werden. — 2. Vorr., gek. durch ein Paar die Stengel flachdrückende, vorknickende u. ihre firnisartige Rindenschicht abschabende Vorschubwalzen, ein Paar ihnen folgende, mit größerer Umfangsgeschwindigkeit als die Vorschubwalzen umlaufende Zugwalzen, zwei einen Führungsspalt für die von den Zugwalzen kommenden Stengel bildende Lippen, zwei hinter den Lippen schwingende Brechleisten u. eine um die Brechleistenachse schwingende oder sich drehende Schüttelschlagvorr. — 3. dad. gek., daß dem Walzenpaar ein die Stengel flachdrückendes Walzenpaar angeordnet ist. (**D. R. P. 408195** Kl. 29a vom 25/10. 1923, ausg. 9/1. 1925.) Kausch.

Zellstoffabrik Waldhof und **Franz Siegmund**, Mannheim-Waldhof, und **Adolf Schneider**, Kelheim a. Donau, *Zellstoffkochverfahren* nach Pat. 406445, 1. dad. gek., daß die die Lauge enthaltenden Wärmespeicher mit W. enthaltenden Wärmespeichern unter Verwendung von Dampfmengenregelorganen so zusammengeschaltet werden, daß die Dampfverbrauchsschwankungen von dem Laugewärmespeicher oder dem Wasserwärmespeicher oder von beiden aufgenommen u. ausgeglichen werden. — 2. dad. gek., daß die beim Entspannen der Laugebehälter entwichene Menge SO_2 durch Einpressen von SO_2 wieder zugeführt wird. — Die Frischlauge kann in noch kürzerer Zeit als es nach dem Hauptpat. möglich ist, angeheizt werden. (**D. R. P. 407278** Kl. 55b vom 13/6. 1922, ausg. 10/12. 1924. **Zus. zu D. R. P. 406445; C. 1925. I. 798**) Oelker.

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, (übert. von: **W. Bolzani**, Schlachtensee b. Berlin), *Kunstseide.* Zur Herst. von Kunstseide von 2,5—6 Deniers aus Viscoselsgg. wird ein Fällbad mit 110—160 g H_2SO_4 auf den l u. einem Salz (Na_2SO_4) in solcher Menge angewendet, daß die D. 1,32—1,42 beträgt. (**E. P. 224885** vom 7/11. 1924, Ausg. veröff. 14/1. 1925. Prior. 14/11. 1923.) Kausch.

Société Française des Crins Artificiels, Paris, Frankreich, *Erhalten des Wassergehaltes von Häutchen aus Cellulosehydrat.* Man tränkt die Cellulosehäutchen mit einer 40%ig. Lsg. von $MgCl_2$ u. spült, die Häutchen können aufbewahrt werden ohne daß sie schrumpfen oder faulen; vor dem Gebrauch, z. B. als Flaschenverschluß, werden die Cellulosehäutchen zur Entfernung des $MgCl_2$ in W. gelegt. Anstelle

des $MgCl_2$ können andere gleichwirkende Stoffe verwendet werden. (**E. P. 224487** vom 14/12. 1923, ausg. 7/1. 1924. F. Prior. 8/11. 1923.) Franz.

Société des Etablissements Wanner, Seine, Frankreich, *Korkmassen.* Fein zerkleinerter Kork wird in beheizten drehbaren Trommeln mit den Bindemitteln, die in die Trommel in festem, fein pulverisiertem Zustand eingeblasen werden, gemischt; das erhaltene gleichmäßig mit dem Bindemittel imprägnierte Korkpulver wird dann zu Platten usw. gepreßt. Vor dem Mischen mit dem geschmolzenen Bindemittel hat das Verf. den Vorzug der Ersparnis an Bindemittel u. Wärme, außerdem besitzt das Prod. ein erhöhtes Isoliervermögen gegen Wärme. (**F. P. 575737** vom 11/1. 1924, ausg. 5/8. 1924. Schwz. Prior. 28/7. 1923.) Franz.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Matthijs Miechielsen und **Jürgen Max Herbert Spiesen**, Rotterdam, *Herstellung von hochwertigen Brennstoffen.* Torf wird nach einer Erwärmung auf etwa 80° mit Öl unter Druck getränkt u. dann einer schwachen Verkokung unterworfen. (**Holl. P. 6693** vom 13/3. 1920, ausg. 15/7. 1922. D. Prior. 12/12. 1919.) Oelker.

André Manéa, Rumänien, *Herstellung bitumenähnlicher Stoffe.* Rohpetroleumöle werden durch Dest. bis 274° unter Zusatz von fein pulverisierten $CaCO_3$ von niedrig sd. KW-stoffen befreit u. dann mit Schwefel auf 150° erhitzt. (**F. P. 25267** vom 27/6. 1921, ausg. 23/1. 1923. Zus. zu F. P. 527311.) Franz.

Jules Joseph Marié, Seine-et-Oise, Frankreich, *Ununterbrochene Destillation von erdöl-, asphalt- oder bitumenhaltigen Gesteinen oder freien Bitumen.* Man bringt die bitumenhaltigen Stoffe von oben in einen vertikalen, cylindr., gemauerten Ofen, der in der Mitte etwas verengt ist. Die für die Dest. erforderliche Wärme wird in der verengten Mitte des Ofens durch Verbrennen der in dem Gestein enthaltenen brennbaren Stoffe erzeugt, die Temp. wird, nötigenfalls durch Verdünnen mit Verbrennungsgasen, so niedrig gehalten, daß ein Spalten der abdestillierenden KW-stoffe nicht eintritt. (**F. P. 561450** vom 26/1. 1923, ausg. 22/10. 1923.) Franz.

Fred E. Hosmer, Shreveport, Louisiana, *Gewinnung von Gasolin.* Das zum Absorbieren natürlicher Gase benutzte Öl wird stufenweise bei allmählich abnehmendem Druck in feinen Schichten ausgebreitet, indem man es z. B. in geeigneten Vorr. über geneigt angeordnete Platten rieseln läßt. Die in der ersten Stufe entwickelten Gase werden dabei dem in einer späteren Stufe behandelten Öl entgegen u. dann zusammen mit den in dieser späteren Stufe entwickelten Gasen einem Kondensationsapp. zugeführt. (**A. P. 1510434** vom 6/6. 1923, ausg. 30/9. 1924.) Oelker.

Hans Goldschmidt, Berlin, und **Oskar Neuss**, Charlottenburg-Westend, *Verfahren zur Gewinnung von benzinartigen Kohlenwasserstoffgemischen*, dad. gek., daß man niedermolekulare, im besonderen durch pyrogene Spaltung erhaltene, ungesätt. KW-stoffe mit trockenem HCl bei Tempp., die eine Zers. der KW-stoffe u. die B. wesentlicher Mengen von Cl-Verbb. ausschließen, über Fe oder ähnlich wirkende Metalle leitet. — Man leitet z. B. über Fe-Drehspäne oder Fe-Drahtnetz, die in einem elektr. auf 270—350° erhitzten Rohr ausgebreitet sind, gleichzeitig die Dämpfe von sogenannter *Crackingnaphtha*, Kp. 60—150°, Jodzahl 7,873, u. HCl-Gas in mäßigem Strome. Die entweichenden Dämpfe werden in einem Kühler kondensiert u. das Kondensat in einem Sammelgefäß aufgefangen, während die überschüssigen HCl-Gase wieder in den Kreislauf zurückgeführt werden. Man erhält nach der Rektifikation des Kondensats eine farblose Fl., Kp. bis zu 150°, mit den physikal. Eigenschaften von *Benzinen.* An Stelle von Fe kann man auch Ni, Co, sowie Zn als Katalysatoren verwenden. Das Verf. erschließt ein neues Verwendungsgebiet für das oft als Nebenprod. abfallende *HCl*-Gas. (**D. R. P. 402991** Kl. 12o vom 14/3. 1920, ausg. 19/9. 1924.) Schottländer.

Alfred George Saunders, Adelaide, Süd-Australien, *Künstlicher Asphalt*, welcher durch Vermischen von fein zerteiltem u. mit W. befeuchtetem $CaCO_3$ mit einer Harz, Bitumen, Teer u. Mineralöl enthaltenden Fl. erhalten wird. (**Austr. P. 11370** vom 6/3. 1923, ausg. 26/6. 1923.) OELKER.

A. V. Lipinsky, Zürich, Schweiz, *Gewinnung von Ölgas mittels trockener Destillation von Ölen, insbesondere dickflüssiger Mineralrückstände.* (**D. R. P. 405379** Kl. 26a vom 17/8. 1920, ausg. 31/10. 1924. — C. **1922.** IV. 1151.) OELKER.

Leopold Siederer, Wien, *Herstellung einer eiweißhaltigen Imprägnierungsflüssigkeit für die Behandlung der Oberfläche zu prägender Hölzer*, 1. dad. gek., daß Casein, MgO, Na_2CO_3, $Na_2B_4O_7$ u. W. miteinander vermengt werden. — 2. darin bestehend, daß das Gemenge aus 10 Teilen Casein, 10 Teilen MgO, 5 Teilen Na_2CO_3, 5 Teilen $Na_2B_4O_7$ u. 100 Teilen W. hergestellt wird. — Bei Anwendung der Imprägnierungsfl. hat die Prägung des Holzes, auch wenn bei höherer Temp. gearbeitet wird, keine Dunkelfärbung der Oberfläche zur Folge. Das Holz wird vor der Prägung auf der zu bearbeitenden Seite mit der Fl. bestrichen u. hierauf an der Luft gut getrocknet. Hierauf wird es durch eine Prägevorr. bekannter Art bei ca. 160° durchgezogen. Die durch die Imprägnierung dem Holze einverleibten Stoffe bewirken, daß das Holz, ohne rissig zu werden, dem Drucke nachgibt u. in die Vertiefungen des Prägestempels eindringt u. durch die große Hitze beim Pressen weder versengt wird, noch an seiner Farbe leidet, so daß die geprägten Teile Glanz annehmen, aber ihre Naturfarbe behalten. (**Oe. P. 96684** vom 29/11. 1922, ausg. 25/4. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Brennstoff für Explosionsmotoren* gemäß Pat. 367128, dad. gek., daß der Brennstoff aus Gemischen von Methyl- u. Dimethylcyclohexanen u. anderen an sich bekannten Motorenbetriebsstoffen besteht. — Es können auch im Gemisch mit den besagten *Cyclohexanen* solche organ. Stoffe als Betriebsstoffe verwendbar werden, welche ihrer hohen Siedegrenzen halber ohne weiteres heute im Explosionsmotor nicht benutzt werden können, wie z. B. Petroleum, Solventnaphtha, Amylalkohol, Cyclohexanole etc. (**D. R. P. 405750** Kl. 46d vom 3/2. 1923, ausg. 6/11. 1924. **Zus. zu D. R. P. 367128; C. 1923. IV. 306.**) OELKER.

Paul Kestner, Frankreich, *Herstellung eines aus Alkohol und Äther bestehenden Gemisches.* Man unterwirft Alkoholdämpfe einer unvollständigen katalyt. Zers. u. rektifiziert diese Dämpfe zwecks Entfernung des W. — Man dest. z. B. entweder Handelsalkohol u. leitet die Dämpfe zunächst über eine Al_4O_3 enthaltende Katalysatormasse u. dann durch einen Kühler u. eine Rektifizierkolonne, oder schaltet den Katalysator unmittelbar am Austritt der Destillierkolonne zwischen dieser u. der Rektifizierkolonne bei der Herst. des A. selbst ein. Das bei der Rk. gebildete W. wird beim Rektifizieren kondensiert, während das *A.-Ä.-Gemisch* entweichen kann. Das Prod. findet als solches oder im Gemisch mit KW-stoffen u. anderen flüchtigen brennbaren Prodd. als *Motortreibmittel* oder als *Ersatz für Brennspiritus* Verwendung. Die bisher erforderliche, unwirtschaftliche besondere Zumischung von fertigem Ä. zu dem A. wird so vermieden. (**F. P. 556184** vom 14/12. 1921, ausg. 13/7. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Établissements Eugène Maréchal et Fils, Rhône, Frankreich, *Herstellung eines Motortreibmittels und eines Terpentinersatzes.* Man vermischt Petroleum, Teeröle, Schieferöle usw. mit A. u. H_2 in Ggw. von Katalysatoren, Ni, Cu usw., die entstehenden Dämpfe werden über Kalk, CaC_2 usw. u. dann durch ein Filter, Bimsstein, Holzkohle usw. geleitet. (**F. P. 556395** vom 31/12. 1921, ausg. 19/7. 1923.) FRANZ.

Bernhard Trachtenberg, Seine, Frankreich, *Motortreibmittel.* Man vermischt Steinkohlenteeröle, Kp. 180—300°, die das gesamte Naphthalin enthalten können,

mit gereinigtem Mineralöl oder A. oder Bzl. (**F. P. 567652** vom 20/6. 1923, ausg. 7/3. 1924.) Franz.

Explosions-Turbine Studiengesellschaft m. b. H., Berlin-Wilmersdorf, *Motortreibmittel.* Man emulgiert einen fl. KW-stoff in W. mittels Seife u. einem anderen Emulgiermittel mit Ausnahme von A. (**Holl. P. 10330** vom 14/4. 1914, Auszug veröff. 15/4. 1924. D. Prior. 15/4. 1913.) Franz.

Hudson Maxim, Hopatcong Borough, N. J., V. St. A., *Flüssiger Brennstoff zum Treiben von Torpedos*, welcher aus einer Lsg. von NH_4NO_3 u. einem geeigneten fl. Brennstoff, wie z. B. A. oder einer Mischung von NH_4NO_3, W., A. u. Dinitroglycerin, besteht. (**A. P. 1512354** vom 23/2. 1921, ausg. 21/10. 1924.) Oelker.

James Reuben Rose, Edgeworth, Pa., und **John Harris**, Lakewood, Ohio, V. St. A., *Gasförmiger Brennstoff*, welcher für Sauerstoffgebläse Verwendung finden soll u. aus einem Gemisch von H_2 mit einem KW-stoff oder einem KW-stoff-Deriv. besteht, in dem der Gehalt an letzteren nicht weniger als 5 u. nicht wesentlich mehr als 15% beträgt. (**E. P. 205543** vom 12/7. 1922, ausg. 15/11. 1923.) Oelker.

Hans Bähr, Bochum i. Westf., *Einrichtung zur Untersuchung der Brennstoffeigenschaften, bestehend aus einem mit Wärmemesser ausgestatteten Verbrennungsofen und Vorrichtungen zur Analyse der Verbrennungsprodukte*, dad. gek., daß der Verbrennungsofen 3 oder mehr Quarzrohre aufweist, von denen eins den Wärmemesser, z. B. ein Thermoelement, u. die übrigen die zu untersuchenden Stoffe aufnehmen u. mit den die einzelnen Gasbestandteile des Verbrennungsprod. (z. B. CO, CO_2 usw.) analysierenden Vorr. durch Rohrleitungen in Verb. stehen. (**D. R. P. 402450** Kl. 42i vom 18/11. 1923, ausg. 18/9. 1924.) Kühling.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

P. Pawlowitsch, *Über die Verwendung der ausgelaugten Holzspäne der Extraktfabriken.* Wärmetechn. Studie, in der rechnerisch gezeigt wird, daß es am besten ist, die mit etwa 60% W. aus der h. Extraktion anfallenden Eichen- u. Kastanienholzspäne nicht vor der Verfeuerung zu trocknen, sondern auf einem vom Verf. besonders konstruierten Rost unter dem Dampfkessel zu verbrennen. (Collegium **1924**. 274—81. Taganrock [Rußland].) Gerngrosz.

C. van der Hoeven, *Untersuchungen der mit einigen synthetischen Gerbstoffen hergestellten Leder, mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung freier Schwefelsäure.* (Vgl. Collegium **1924**. 251; C. **1924**. II. 1651.) Ebenso wie beim Neradol D-Leder ergab die Unters. von Neradol ND-, Ordoval G- u. Gerbstoff F-Ledern Abwesenheit von freier H_2SO_4 u. Na_2SO_4. Hingegen war in dem mit W. ausgezogenen Leder u. im dabei erhaltenen wss. Auszug auf SO_3 berechnet enthalten:

Leder	Sulfosaures Salz	freie Sulfosäure
Neradol ND-Leder	0,54% SO_3	4,87% SO_3
Ordoval G-Leder	0,02 „ „	1,74 „ „
Gerbstoff F-Leder	0,23 „ „	2,69 „ „

Wässeriger Auszug	Sulfosaures Salz	freie Sulfosäure
Neradol ND-Leder	0,42% SO_3	1,33% SO_3
Ordoval G-Leder	0,73 „ „	1,15 „ „
Gerbstoff F-Leder	0,90 „ „	1,15 „ „

(Collegium **1924**. 281—84. Walwijk [Holland], Reichsvers.-Anst. f. Lederind.) Gern.

C. C. Smoot, *Bemerkungen über das Blackadder Colorimeter.* Das von Blackadder angegebene Colorimeter zur Best. der Farben aller Gerbereifll. wird auf der 21. Jahresversammlung der Amer. Leather Chem. Assoc. in Springlake, N. J.,

Juli 1924 als gut brauchbar bezeichnet. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **19.** 571—73. 1924.) GERNGROSS.

Ahmed Labib el Batanouni, Bordeaux, Frankreich, *Weichen von Schaffellen.* Beim Weichen von Schaffellen mit W. wird diesem Cl_2 als Hypochlorit oder in irgend einer anderen Form zugesetzt. Hierdurch werden die Häute gegen Fäulnis geschützt u. weichgemacht, sowie gleichzeitig die Wolle gebleicht. (**F. P. 556600** vom 24/7. 1922, ausg. 23/7. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Alfred Ehrenreich und **Kristian Bendixen**, Paris, Frankreich, *Gerben von Fischhäuten, insbesondere von Haifischhäuten.* Man behandelt die mit der stacheligen Oberhaut versehenen rohen Fischhäute mit *vegetabil. Gerbextrakten.* Die vollständig durchgerbten Häute werden hierauf im rotierenden Gerbfaß mit HCl 18 Bé. behandelt. Hierdurch werden die Stacheln der Oberschicht derart gelockert, daß man sie leicht auf mechan. Wege, z. B. durch mehrmaliges Auswaschen mit w. W., dem zuletzt $Na_2B_4O_7$ zugesetzt wird, im rotierenden Faß, entfernen kann. Hierauf wird das Leder auf der Oberseite nach Bedarf mit organ. Farbstoffen gefärbt, abgeölt u. getrocknet. — Man kann die Stacheln auch vor der Gerbung entfernen, was den Vorteil bietet, daß man alsdann auch andere Gerbmittel verwenden kann. Hierzu werden die geweichten Häute mit $Ca(OH)_2$ u. alsdann mit einem Gemisch aus NaCl-Lsg. u. HCO_2H oder einer anderen verd. organ. Säure behandelt. Nach genügender Lockerung der Hautstacheln, werden die Häute mit Salzlake versetzt, bis zur Entfernung der Stacheln in einer Trommel mit w. W. behandelt u. schließlich mit Na_2CO_3-Lsg. neutralisiert. Die Gerbung erfolgt dann in beliebiger Weise. (**F. P. 573921** vom 29/11. 1923, ausg. 2/7. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Josef Häusler, Wien, *Herstellung fester Gerbextrakte* durch Einw. eines erwärmten Luftstromes auf die zerstäubte gerbstoffhaltige Fl., dad. gek., daß ein stetig erneuter Luftstrom den in fortschreitender Richtung ziehenden Nebelschwaden mit einer die Geschwindigkeit dieses Schwadens übersteigenden Geschwindigkeit durchzieht, wobei die Temp. während der Trocknung auf 25—40° gehalten wird. — Z. B. wird eine in bekannter Weise durch Auslaugen von Eichenrinde oder Eichenlohe hergestellte 9,12% Gerbstoff, 6,99% Nichtgerbstoff, 83,45% W. u. 0,44% Unl. enthaltende Brühe bei 15° u. n. Außentemp. bei relativer Luftfeuchtigkeit von 90% in einer Kammer versprüht, zweckmäßig durch Zerstäubung mit Preßluft, u. auf den versprühten Brühenstaub Trockenluft von ca. 30° unter ständiger Erneuerung des Trockenluftstroms zur Einw. gebracht, wobei der Wassergehalt des Brühenstaubes ständig verdunstet u. aus der Kammer abgeführt wird, während die festen Bestandteile der Brühe sich als mehlfertiges Pulver am Boden der Kammer absetzen u. von dort entleert werden können. Der eine helle, gelbe Farbe besitzende, sll. Festextrakt enthält dann nur 7,58% W., dagegen 50,54% Gerbstoffe, 39,91% Nichtgerbstoffe u. 1,97% unl. Prodd. Gegenüber den üblichen Eindampfverff. an der Luft oder im Vakuum wird so eine Oxydation der wertvollen Gerbstoffe durch O_2, sowie die sonst erforderliche Zerkleinerung der steinharten trockenen Massen in Desintegratoren vermieden. (**Oe. P. 97386** vom 18/12. 1918, ausg. 25/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

James S. Marrs und **Robert M. Morris**, St. Louis, Missouri, U. S. A., *Masse zum Ausbessern von Ledergegenständen*, bestehend aus Carnautawachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Ceresinwachs, Schellack, Terpentin u. Farben, die M. wird in erwärmtem Zustande auf die schadhaften Stellen des Leders aufgetragen u. verrieben. (**A. P. 1506983** vom 28/3. 1921, ausg. 2/9. 1924.) FRANZ.

James Hardie & Company Proprietary Limited, Melbourne Victoria, Australien (Erfinder: **David Brendon Doyle**, Brighton, u. **Percy Evans**, Kew, Victoria).

Haltbarmachen vegetabilischer Gerbextrakte. Man vermischt den Gerbextrakt mit roher Carbolsäure, die in einer wss. Lsg. eines sulfofettsauren Salzes, wie ricinussulfoölsaurem NH_4, gel. ist. Durch den Zusatz des Antisepticums wird die Gallussäuregärung des vegetabil. Gerbextraktes u. damit Verlust an wirksamem Gerbstoff vermieden. (**Aust. P. 6859** vom 10/5. 1922, ausg. 20/3. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: **Alfred Thauss**, Köln-Deutz, u. **Alfred Günther**, Köln-Riehl), *Nicht färbende Thioderivate der Phenole.* Zu dem Ref. nach Holl. P. 7538; C. **1923.** II. 337 ist folgendes nachzutragen: Das Erhitzen von *Phenol*, dessen Homologen oder Substitutionsprodd., wie Halogenphenolen oder Phenolcarbonsäuren, mit wss. Alkali u. *S* erfolgt zweckmäßig unter Anwendung von mehr als 1 Mol. S auf 1 Mol. der Phenole, u. zwar bis zur B. von in organ. Lösungsmm., wie A. oder Aceton, in der Kälte ll., amorphen Prodd. — *Thioderiv. aus p-Oxybenzoesäure* helle harzige, in Alkalien fast farblos l., in A., Aceton u. Ä. ll., in Bzl. swl. M. — *Thioderiv. des p-Kresols* bei gewöhnlicher Temp. zähe, harzige, in Alkalien mit schwach gelblicher Farbe l., in A., Aceton u. Ä. ll. M. Die Prodd. finden auch als *Gerbmittel* Verwendung. (**D. R. P. 400242** Kl. 12q vom 19/9. 1920, ausg. 4/8. 1924.) SCHOTTL.

Koholyt-Akt.-Ges., Berlin, *Herstellung wasserlöslicher Produkte aus Säureharzen*, 1. dad. gek., daß die aus der Reinigungsschwefelsäure durch Verblasen mit Wasserdampf erhaltene schwarze Substanz mit nascierendem Cl_2 behandelt wird. — 2. dad. gek., daß die unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung aus der Säure abgeschiedene organ. Substanz nacheinander mit H_2SO_4 u. Cl_2 behandelt wird. — Z. B. wird Säureharz aus der bei der *Benzolreinigung* abfallenden H_2SO_4 in 20%ig. HCl suspendiert u. sd. h. mit $KClO_3$ versetzt, — oder das Harz wird zunächst mit roher H_2SO_4 auf 160—170° erhitzt, wobei unter starker SO_2-Entw. u. Aufschäumen heftige Rk. eintritt u. eine trockene, krümelige M. entsteht, die nach Waschen mit W. getrocknet, vermahlen u. mit HCl u. $KClO_3$ behandelt wird. Das mit verd. HCl gewaschene, dunkelbraun gefärbte *Reaktionsprod.* ist nach dem Trocknen bei 100° ll. in k. W. u. enthält ca. 20% Cl. — Erwärmt man das Säureharz einige Stdn. mit 20%ig. Oleum auf 40—50°, gießt die Lsg. auf Eis u. chloriert in der Hitze mit $KClO_3$ u. NaCl, so entsteht ein braunes in W. l. *Prod.* mit 27,7%, das gute *Leimfällung* zeigt. Die wss. Lsgg. der Prodd. finden zur Herst. von *Gerbstoffen* u. Farbstoffen techn. Verwendung. (**D. R. P. 403647** Kl. 12o vom 22/2. 1921, ausg. 30/9. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

Raymond Hertwig, *Bestimmung von Zink und Kupfer in Gelatine und Leim.* Man verascht 20 g, nimmt mit wenig HCl auf, fällt Fe u. Al mit NH_3, im Filtrat hiervon Cu in salzsaurer Lsg. mit H_2S, u. im essigsauer gemachten Filtrate hiervon Zn mit H_2S. Das Verf. ist schnell ausführbar u. gibt mit den bisher dazu gebrauchten umständlichen Verff. übereinstimmende Werte. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **7.** 41—43. 1923. San Francisco [Cal.].) RÜHLE.

Oskar Bornhauser, Frankfurt a. M., *Herstellung eines wasserfesten Leimes aus Albuminoiden* z. B. gehärtetem Leim, koaguliertem Casein oder Eiweiß, dad. gek., daß man das Albuminoid in geringen Mengen wasserfreier, leicht schmelzbarer Phenole auflöst, gegebenfalls unter gleichzeitiger Auflösung von isolierfähigen Stoffen, z. B. Harzen, oder von elast. Stoffen, z. B. Kautschuk, oder von wasserabstoßenden Stoffen, z. B. Paraffin. — Die so hergestellten Lsgg. sind selbst in hoher Konz. noch genügend dünnflüssig, so daß die damit hergestellten Bindungen nur geringe Schwindung zeigen. (**D. R. P. 405532** Kl. 22i vom 3/1. 1923, ausg. 1/11. 1924.) OELKER.

E. de Haën, Chemische Fabrik „List" G. m. b. H., Seelze b. Hannover, und **Friedrich Harbach**, Offenbach a. M., *Herstellung von leuchtendem Insektenleim*, 1. dad. gek., daß ein *Chlorparaffin* als wesentlichen Bestandteil enthaltender Leim in an sich bekannter Weise mit Leuchtfarbe gemischt oder getrennt von derselben in beliebigem Wechsel mit ihr streifen- oder felderförmig auf Träger aller Art aufgebracht wird. — 2. dad. gek., daß ein derart zusammengesetzter Leim über eine mit Leuchtfarbe bestrichene Fläche beliebiger Form gezogen wird. — Die mittleren chlorierten Paraffine mit etwa 40% Cl-Gehalt zeigen gute Klebkraft, vorzügliche, fast farblose Durchsichtigkeit u. besitzen gegenüber den Leinölprodd. die Eigenschaft niemals zu trocknen. Gegenüber den hochempfindlichen Leuchtfarben, wie den Erdalkalisulfiden, verhalten sie sich vollständig indifferent. Z. B. wird 44% Cl enthaltendes Chlorparaffin mit wenigen Tropfen Benzoylbutyrat versetzt u. mit einer blauen Leuchtfarbe bei 50° gründlich durchmischt, worauf der Leim gebrauchsfertig ist. Der Leuchtmasse können auch Natur- u. Kunstharze, harzsaure Alkalien, sowie die Kondensationsprodd. aus Phenolen u. Aldehyden, soweit sie nicht ein schnelleres Auftrocknen bewirken, zugesetzt werden. (**D. R. P. 400225** Kl. 451 vom 21/12. 1921, ausg. 4/8. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Erich Schmidt, Charlottenburg, *Herstellung von Präparaten tierischer Gerüstsubstanzen*. Zu dem Ref. nach E. P. 189742; C. **1923**. II. 934 (vgl. auch SCHMIDT u. BRAUNSDORF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 1529; C. **1922**. III. 520) ist folgendes nachzutragen: Die Behandlung der tier. Gewebe mit $ClO_2 + CH_3CO_2H$ ermöglicht eine genauere Unterscheidung der einzelnen Gerüstbestandteile, wie Muskelfasern, Nerven, bei Betrachten u. Mk. Insbesondere tritt hierdurch niemals eine Verlagerung u. dadurch Unkenntlichmachung der behandelten Teile ein. — Das Verf. eignet sich ferner zur Entfärbung u. Reinigung von *Albuminoiden*, insbesondere von *Gelatine* u. *Leim*. An Stelle von $ClO_2 + CH_3CO_2H$ kann man auch eine wss. Lsg. von *Chlordioxyd* oder Lsgg. des ClO_2 in substituierten Essigsäuren oder anderen organ. Säuren u. deren Substitutionsprodd. verwenden. Auch Gemische mehrerer Säuren in verd. oder konz. Zustand sind als Lösungsmm. geeignet, z. B. 40 Teile CH_3CO_2H, 10 Teile $Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ u. 50 Teile W. (**D. R. P. 400224** Kl. 451 vom 2/12. 1921, ausg. 2/8. 1924. **F. P. 550213** vom 14/4. 1922, ausg. 1/3. 1923. D. Priorr. 1/12. 1921 u. 6/2. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Fred Curtis Thornley, Frank Ford Tapping, Knightsbridge, London, und **Otto Reynard**, London, *Klebmittel aus Seetang*. Der frisch geschnittene Seetang wird durch Mazerieren u. Mahlen in einen Zustand kolloidaler Feinheit übergeführt u. dann mit einer Alkaliverb. behandelt, um die Alginsäure in ein Alginat umzuwandeln. (**A. P. 1509035** vom 10/12. 1923, ausg. 16/9. 1924.) OELKER.

Oskar Svensson, Daglösen, Schweden, *Klebmittel*, welches insbesondere zum Zusammenkleben von Leder-, Holz- u. Porzellanwaren dienen soll, bestehend aus einer Auflsg. von Nitrocellulose u. Ammoniakgummi in Aceton. (**Dän. P. 33158** vom 7/5. 1923, ausg. 5/5. 1924.) OELKER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: **Hermann Weyland**, Elberfeld), *Kitte für technische Zwecke*, besonders auch für die keram. Industrie, bestehend aus den gemäß den Verff. des Pat. 383572 (C. **1924**. I. 1973) u. Zusatzpat. 396049 (C. **1924**. II. 1369) herstellbaren Silicatzementen u. gemischten Silicatphosphatzementen. (**D. R. P. 403214** Kl. 22i vom 23/2. 1919, ausg. 25/9. 1924.) OELKER.

Max Samec, Ljubljana, Jugoslavien, *Darstellung von Gallerten* aus hochmolekularen Polysacchariden, 1. dad. gek., daß diese mit durch W. zersetzlichen Chloriden von mehrbas. Säuren unter Kühlung behandelt werden. — 2. dad. gek., daß die Einw. der Säurechloride in Ggw. von Zusätzen (wie Carbonaten) bewirkt wird,

die ein Sauerwerden des Reaktionsgemisches verhindern. — 3. dad. gek., daß die Konz. des Chlorides durch Verwendung eines in W. nicht oder wenig l. Lösungsm. niedrig gehalten wird. — Die Prodd. sollen als Klebmittel, Verdickungsmittel für Druckfarben in der Zeugdruckerei etc. Verwendung finden. (**D. R. P. 402644** Kl. 22i vom 18/2. 1922, ausg. 18/9. 1924. Oe. Prior. 30/6. 1921.) OELKER.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

George K. Burgess, *Amtliche Vorschriften der Vereinigten Staaten für Urkunden- und Schreibtinte.* Vorschrift für Herst. einer Fe-Gallustinte u. ihre Prüfung. (Department of commerce. Circular of the bureau of standards, **1924**. No. 182. 4 Seiten. Sep.) SÜVERN.

George K. Burgess, *Amtliche Richtlinien der Vereinigten Staaten für Schreibtinte.* Vorschrift für die Herst. der *Tinte* u. Hinweise für Probenahme u. Prüfung. (Department of commerce. Circular of the bureau of standards, **1924**. No. 183. 4 Seiten. Sep.) SÜVERN.

George K. Burgess, *Amtliche Vorschriften der Vereinigten Staaten für Stempelkissenfarbe.* Vorschrift für verschiedene Farben u. ihre Prüfung. (Department of commerce. Circular of the bureau of standards, **1924**. No. 185. 3 Seiten. Sep.) SÜVERN.

George K. Burgess, *Amtliche Vorschriften der Vereinigten Staaten für Schreibmaschinenbänder.* Vorschriften für verschiedene Arten von Schreibmaschinenbändern u. die dafür verwendeten Farben u. Angaben über ihre Beurteilung. (Department of commerce. Circular of the bureau of standards, **1924**. No. 186. 4 Seiten. Sep.) SÜVERN.

George K. Burgess, *Amtliche Vorschriften der Vereinigten Staaten für Bänder für Rechen- und Registriermaschinen.* Angaben über Herst. der *Bänder* u. ihre Prüfung. (Department of commerce. Circular of the bureau of standards, **1924**. No. 188. 4 Seiten, Sep.) SÜVERN.

Bruno Walther, *Ein Beitrag zur Tintenfabrikation.* Die Richtlinien für die Unters. von *Tinten* sind veraltet. Auch Tinten, die nicht zu den Eisengallusprodd. gehören, können hervorragende Echtheit aufweisen. Bei Aufstellung neuer Richtlinien ist folgendes zu berücksichtigen: 1. Fortfall der chem. Prüfung. 2. Prüfung nur einer Qualität, an die die physikal. Anforderung der Urkundentinte zu stellen sind. Daneben muß eine Prüfung der Schreibfedern eingeführt werden. (Chem.-Ztg. **49**. 17—18. Köln.) JUNG.

E. M. Davidson, New York, *Tinte.* Man mischt A., ein Alaun bildendes Salz ($Al_2[SO_4]_3$, $Cr_2[SO_4]_3$, $Fe_2[SO_4]_3$), eine organ. Säure (Oxalsäure) u. einen bas. Teerfarbstoff (Anilinpurpur, Anilin- oder Methylenblau). Der Tinte können Verdickungsmittel, wie eine Gummi arabicumlsg. zugesetzt werden. (**E. P. 217053** vom 18/6. 1923, ausg. 3/7. 1924.) KAUSCH.

Frederikke Jørgensen, Soeby, Dänemark, *Bohnermasse*, bestehend aus einem Gemisch von Wachs, Paraffin, Stearin, Kartoffelmehl, Salz u. Bzn. (**Dän. P. 31654** vom 28/6. 1922, ausg. 7/5. 1923.) FRANZ.

Viggo Valdemar Andresen, Kopenhagen, *Herstellung eines Härte- und Reinigungsmittels für Gegenstände aus Elfenbein und anderen Knochenmassen.* (**D. R. P. 388330** Kl. 39b vom 1/3. 1921, ausg. 11/1. 1924. Dän. Prior. 11/11. 1920. Zus. zu **D. R. P. 386339**; **C. 1924. I. 2614.** — C. **1924.** I. 2614.) FRANZ.

Hermann Koelsch, Nürnberg, *Herstellung eines mit Wasser anzurührenden Metallputzmittels* das ein Schleifmittel, z. B. Kieselkreide, u. ein Emulgierungsmittel, z. B. Seife enthält, dad. gek., daß dem Emulgierungsmittel ein Stoff zugesetzt wird,

der die Löslichkeit des Emulgierungsmittels in W. befördert. — Beispielsweise werden etwa 5 Teile *Methylhexalin* u. etwa 5 Teile *Ölsäure* gemischt, mit konz. NaOH verseift u. mit etwa 90 Teilen Kieselkreide verrieben. (**D. R. P. 393161** Kl. 22g vom 26/11. 1922; ausg. 29/3. 1924.) SCHALL.

Joseph Lalonde, Ottawa, Canada, *Poliermittel*, welches aus einer Mischung von Leinöl, CH_3·COOH, CH_2O_2, Antimonbutter, Weinessig u. Tripel besteht. (**Can. P. 238035** vom 23/4. 1923, ausg. 26/2. 1924.) OELKER.

Cora L. Olsen, Los Angeles, California, V. St. A., *Poliermittel* bestehend aus $^2/_3$ Kreide u. $^1/_3$ Na_3PO_4. (**Can. P. 238679** vom 13/3. 1923, ausg. 18/3. 1924.) FRANZ.

XXIV. Photographie.

Rotopulsor A.-G., Schaffhausen, Schweiz, und **Raphael Liesegang**, Frankfurt a. M., *Herstellung matter und halbmatter Gelatineschichten*, gek. durch Zusatz von Kautschuklatex zu der zu vergießenden Gelatinelsg. — Das Glänzen der Lichtbilder wird vermieden, ohne daß die Kraft des Bildes leidet. (**D. R. P. 402767** Kl. 57b vom 27/10. 1923, ausg. 18/9. 1924.) KÜHLING.

Jens Herman Christensen, Holte, Dänemark, *Herstellung wasserunlöslicher Mehrfarbenraster* unter Benutzung von in Alkoholen oder NH_3 gel. Verbb. bas. Farbstoffe mit Gerbsäure oder Molybdän-, Wolfram- oder Phosphorwolframsäure, dad. gek., daß die Emulsionierung in einer neutralen dicken Fl., z. B. einer Kautschuklsg., der auch eine Harzlsg. zugesetzt werden kann, vorgenommen wird, worauf die Farbkörperchen auf eine neutrale Unterlage, wie Glas, Nitrocellulose usw., aufgebracht u. eingetrocknet werden. — Durch die Verwendung neutraler Unterlagen wird die Herst. der Raster gegenüber den bekannten Verff. sehr vereinfacht. (**D. R. P. 403590** Kl. 57b vom 2/6. 1923, ausg. 29/9. 1924.) KÜHLING.

Polygraphische Gesellschaft, Laupen, Schweiz, *Herstellung von Negativen von Originalen, die ein Durchlichten nicht gestatten*, unter Verwendung von Kolloidhalogensilberemulsion, dad. gek., daß die von der Rückseite belichteten u. entwickelten Silberhaloidnegative von dem Schichtträger auf unpräpariertes durchscheinendes Papier ohne Verwendung eines Klebmittels abgezogen werden. — Die erhältlichen Negative lassen sich bei kurzer Belichtungszeit auf einen Druckträger kopieren u. gewährleisten getreue Wiedergabe. (**D. R. P. 403639** Kl. 57b vom 14/6. 1923, ausg. 2/10. 1924.) KÜHLING.

Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg, A.-G., Augsburg, *Abziehen der Bildschicht von Negativfolien*, 1. dad. gek., daß die Bildschicht durch 2 dünne Kollodiumschichten versteift wird, die durch die Bildschicht oder durch eine Kautschukschicht voneinander getrennt sind. — 2. dad. gek., daß auf eine Glasplatte zunächst eine dünne Kollodiumschicht, dann eine Kautschukschicht u. hierauf wieder eine dünne Kollodiumschicht aufgetragen wird, worauf die so gebildete Haut mit einem Ablösemittel behandelt u. die ebenfalls mit einem Ablösemittel behandelte Bildschicht von ihrer Unterlage abgezogen u. auf die Kollodiumschicht aufgequetscht wird oder umgekehrt. — Man kann auch auf 2 Glasplatten je eine Kollodiumschicht erzeugen, die von der Unterlage gel. Bildschicht auf eine der beiden Schichten u. die zweite Kollodiumschicht auf die Bildschicht aufbringen. (**D. R. P. 402765** Kl. 57b vom 22/12. 1922, ausg. 18/9. 1924.) KÜHLING.

Daylight Film Corporation, übert. von: **Robert John**, New York, *Mittel zum gleichzeitigen Entwickeln und Härten belichteter Emulsionen*. Durch den durchsichtigen Träger hindurch unter einem Negativ belichtete Emulsionen werden mit einer Entwicklerlsg. behandelt, welcher KJ u. gegebenenfalls etwas Na_2SO_3 zugesetzt ist, z. B. einer wss. Lsg., welche Pyrogallol, Metol, KJ, KBr, Na_2CO_3 u. Na_2SO_3 enthält. Es werden zu scharfe Kontraste vermieden. (**A. P. 1482613** vom 2/10. 1919, ausg. 5/2. 1924.) KÜHLING.

Daylight Film Corporation, übert. von: **Robert John**, New York, *Behandeln belichteter Silbersalzemulsionen.* Die auf einem durchsichtigen Träger angeordnete Emulsion wird unter einem Negativ belichtet, mit einer Lsg., welche keine härtenden Stoffe enthält, entwickelt, erschöpfend ausgewaschen u. von neuem, zweckmäßig von der Rückseite belichtet. Das Erzeugnis wird dann mit einer Lsg. behandelt, welche außer einem Entwickler ein Härtungsmittel, z. B. Pyrogallol, u. einen die Härtung verzögernden Stoff, z. B. Na_2SO_3, enthält, so daß bei rechtzeitiger Unterbrechung des Vorgangs nur die dem metall. Ag benachbarten Teile der Emulsion gehärtet worden. Nach Entfernen der nicht gehärteten Teile ergibt sich ein Erzeugnis, das innerhalb weniger Sekk. Farbstoffe aufnimmt u. diese sofort auf Druck-, z. B. Gelatineplatten überträgt. (**A. P. 1482615** vom 2/10. 1919, ausg. 5/2. 1924.) KÜ.

Daylight Film Corporation, übert. von: **Robert John**, New York, *Behandeln belichteter Silbersalzemulsionen.* Die belichtete Emulsion wird mit einem Entwickler behandelt, der keine härtenden Bestandteile enthält, fixiert u. dann mit einer Lsg., z. B. einer wss. Lsg., die $K_2Cr_2O_7$ u. HCl enthält, übergossen, welche das metall. Ag in ein lichtempfindliches Silbersalz zurückverwandelt. Hierauf wird von neuem belichtet u. mit einer Lsg. behandelt, welche neben einem Härtungsmittel einen Stoff enthält, der die Härtung verzögert. (**A. P. 1482616** vom 10/11. 1919, ausg. 5/2. 1924.) KÜHLING.

Papierfabriken Julius Glatz, Neidenfels, Rheinpfalz, *Kopierverfahren für Walzenkopiermaschinen mit Wasserbad*, dad. gek., daß ein nach Art der Trockenkopierpapiere getränktes Kopierpapier verwendet wird. — Das Verf. bietet gegenüber dem reinen Wasserbadverf. den Vorteil der besseren Kopierfähigkeit des vorgefeuchteten Papiers, gegenüber dem sogenannten Trockenkopierverf. den Vorteil, daß das vorgefeuchtete Papier nicht wertlos wird. (**D. R. P. 403491** Kl. 15k vom 22/11. 1921, ausg. 27/9. 1924.) KÜHLING.

F. Ullmann G. m. b. H., Zwickau i. Sa., *Herstellung von Chromatnegativen* als Kopiervorlage durch Reproduktion der Vorlagen im photographischen App. auf Chromat-Kolloidschichten, dad. gek., daß die lichtempfindliche Chromat-Kolloidschicht mit stark diffus reflektierenden Unterlagen hinterlegt wird. — Das Verf. gestattet, ohne Verwendung von Halogensilber Kopien in beliebiger Größe auf Metallplatten herzustellen. (**D. R. P. 404253** Kl. 57b vom 25/2. 1923, ausg. 14/10. 1924.) KÜHLING.

Carl Winkler, Bern, *Herstellung von Trägern mit lichtempfindlicher Schicht für Reflexkopien*, dad. gek., daß als Träger der lichtempfindlichen Schicht eine Folie verwendet wird, auf welche ein Gemisch aus verflüssigter Gelatine (Gummi oder Fischleim) mit citronensaurem Eisenoxydammon, $FeSO_4$, $FeCl_3$, oxalsaurem Eisenoxydammon, Mangan- oder Uransalzen in Verb. mit $Fe(CN)_6K_3$ oder $Fe(CN)_6K_4$ maschinell aufgetragen wird. — Die Folien werden aus Celluloid, Gelatine o. dgl. hergestellt. (**D. R. P. 404832** Kl. 57b vom 14/2. 1922, ausg. 21/10. 1924.) KÜ.

Friedrich Nagel, Düren, Rhld., *Verbesserung photographischer Kopien* durch ein auf die Glasseite des Negatives gelegtes Diapositiv, dad. gek., daß für die Diapositive, welche zum Ausgleichen von übermäßige Kontraste aufweisenden Negativen dienen, möglichst strukturloses Papier mit einer solchen Präparation verwendet wird, welche nur eine begrenzte Deckung ermöglicht. — Das Papier wirkt dabei als Mattscheibe. (**D. R. P. 405764** Kl. 57b vom 12/2. 1924, ausg. 7/11. 1924.) KÜHLING.

Ernst Doelker, Zürich, *Photographisches Reproduktionsverfahren.* Die alkoh. Lsg. eines in Alkali l. Harzes wird, z. B. mittels Chromate, gegebenenfalls unter Zusatz reduzierender Säuren oder Salze sensibilisiert, auf den Träger, z. B. eine Zinkplatte aufgebracht u. unter einem Negativ so lange (einige Minn.) belichtet, bis

die vom Licht getroffenen Stellen in verd. wss. bezw. alkoh. Alkalien unl. geworden sind. Hierauf wird mittels verd. Alkalien, Erdalkalien, KCN, Na_2S o. dgl. entwickelt u. die Unterlage entweder geätzt oder unmittelbar zum Druck verwendet. (**Oe. P. 97688** vom 19/6. 1922, ausg. 25/8. 1924. D. Prior. 29/7. 1921.) KÜHLING.

Eugen Albert, München, *Photographisches Reproduktionsverfahren*, dad. gek., daß einem in einem Entwickler nicht l. Vehikelkörper ein zweiter, im Entwickler ll. Farbkörper zugeführt wird, der durch Beize u. Licht seine leichte Lösbarkeit im Entwickler verliert. — Außer für Kopierzwecke ist das Verf. auch für andere photograph. Zwecke, z. B. direkte Aufnahmen, verwendbar. (**D. R. P. 404833** Kl. 57b vom 9/5. 1923, ausg. 21/10. 1924.) KÜHLING.

Oliver King, London, *Herstellung von Zinnchloriddoppelverbindungen des 2,4-Diamino-1-oxybenzols.* 2,4-Dinitro-1-oxybenzol wird mit Fe-freier HCl u. Sn behandelt. Nach Beendigung der heftigen Rk. wird noch kurze Zeit bis zur völligen Lsg. des Sn erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lsg. filtriert u. mit konz. HCl versetzt, wobei das $SnCl_2$-Doppelsalz des 2,4-Diamino-1-oxybenzols ausfällt; man filtriert den Nd. ab, wäscht mit HCl aus, löst in möglichst wenig W., leitet überschüssiges SO_2 in die Lsg. u. erwärmt kurze Zeit. Auf Zugabe von konz. HCl fällt aus der Lsg. ein aus dem *Chlorhydrat, Sulfit* u. *$SnCl_2$-Doppelsalz* des *2,4-Diamino-1-oxybenzols* bestehendes Gemisch als schneeweißes Pulver aus. Das Prod. findet als *photograph. Entwickler.* techn. Verwendung. (**E. P. 196672** vom 24/1. 1922, ausg. 24/5. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Daylight Film Corporation, übert. von: **Robert John.** New York, *Behandlung von Negativen für Druckzwecke.* Die belichtete Emulsion, vorzugsweise eine durch den Träger hindurch belichtete Silberemulsion, wird mit einem nicht härtendem Mittel entwickelt u. fixiert. Die Schicht wird dann mit der Mischung eines härtenden u. eines die härtende Wirkung des ersteren verzögernden Mittels behandelt, z. B. einer Mischung von Lsgg. von $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4. Hierdurch gelingt es den Vorgang so zu beeinflussen, daß nur die dem metall. Ag benachbarten Teile der Emulsion unl. gemacht werden. Die l. gebliebenen Teile werden darauf in üblicher Weise, z. B. mittels sd. W. entfernt. Die Erzeugnisse lassen sich sehr rasch färben. (**A. P. 1482612** vom 2/10. 1919, ausg. 5/2. 1924.) KÜHLING.

Raphael Eduard Liesegang, Frankfurt a. M., *Herstellung entwicklerhaltiger Silberhaloidschichten*, bei welchen die B. gerbend wirkender Oxydationsprodd. der Entwicklersubstanzen bei genügender Haltbarkeit der Schichten ermöglicht ist, dad. gek., daß die Schichten mit Mischungen von Entwicklungssubstanzen u. Säuren oder sauren Salzen, mit Ausnahme jener der SO_2, durchsetzt werden. — Als Zusatz kann z. B. eine Lsg. von Brenzcatechin in verd. Weinsäure dienen. (**D. R. P. 403585** Kl. 57b vom 20/11. 1923, ausg. 29/9. 1924.) KÜHLING.

Graphikus-Gesellschaft m. b. H., Hamburg, *Selentonbad für photographische Silberbilder*, bestehend aus in BaS-Lsgg. gel. Se. — 2. Herst. des Bades nach Anspruch 1, dad. gek., daß ein Gemenge von BaS u. Se durch wiederholtes Schütteln oder Kochen in W. gel. wird. — 3. dad. gek., daß den Bädern NH_3 zugesetzt wird. — Die Bäder sind nicht zersetzlich, ätzen nicht u. sind fast geruchlos. (**D. R. P. 403588** Kl. 57b vom 15/2. 1924, ausg. 30/9. 1924.) KÜHLING.

Ludwig Preiß, München, *Herstellung von in der Aufsicht sichtbaren Photographien in natürlichen Farben nach dem Dreifarbenverfahren* auf Papier oder anderen Bildträgern, 1. dad. gek., daß die Teilnegative auf Celluloid-, Acetylcellulose- o. dgl. -filme kopiert, in ein anderes anfärbbares Metallbild umgewandelt u. in blau, rot u. gelb eingefärbt werden u. daß die Teilbilder dann nacheinander auf eine gewachste Papierunterlage übertragen werden, wobei bei jedem einzelnen Bild nach Übertragung die Celluloidschicht durch Lösungsmm. losgelöst, die Gelatineschicht

auf der Oberfläche aufgelockert wird u. endlich die 3 Bilder erwärmt werden, so daß sie, ohne zu schmelzen, fest aneinander u. auf der Unterlage haften. — 2. dad. gek., daß zur Verb. der Gelatineschichten Alkalisilicatlsgg. unter eventueller Zugabe von pflanzlichem oder tier. Leim verwendet werden. — Da die Celluloid- usw. -schicht durchsichtig ist, lassen sich die Teilbilder sehr genau übereinander legen. (**D. R. PP. 406707** vom 8/12. 1923 u. **406708** [Zus. Pat.] Kl. 57b vom 25/3. 1924, ausg. 25/11. 1924.) KÜHLING.

Eduard Sueß und **Franz Lejeune**, Wien, *Photographisches Dreifarbenverfahren, insbesondere für Kinematographie,* 1. dad. gek., daß die Teilbilder hinter jeweils etwa $^1/_3$ des Spektrums verschluckenden Lichtbildern (bläulichrot, gelb, grünlichblau) gewonnen u. die danach hergestellten Positivkopien derart projiziert werden, daß die Lichter weiß, die Schatten in der Gegenfarbe der Farbe des Aufnahmefilters jeweils erscheinen. — 2. dad. gek., daß die bildbildende Substanz der Diapositive jeweils die Gegenfarbe des betreffenden Aufnahmefilters aufweist. — 3. dad. gek., daß die schwarzweißen Diapositive mit weißem Licht projiziert werden u. gleichzeitig der Projektionsschirm mit Licht in der Gegenfarbe des Aufnahmefilters beleuchtet wird. — 4. Vorr. zur Projektion der Teilbilder nach Anspruch 3, dad. gek., daß von der Projektionslichtquelle seitlich ein Lichtbündel abgezweigt u. mittels eines Spiegels auf den Projektionsschirm geworfen wird, wobei in den Weg des Lichtkegels eine mit Lichtfiltersektoren versehene Drehblende eingeschaltet ist, die von der Verdunklungsblende mit dem dritten Teil der Drehzahl der letzteren angetrieben wird. (**D. R. P. 403591** Kl. 57b vom 19/6. 1923, ausg. 4/10. 1924. Oe. Prior. 12/12. 1922.) KÜHLING.

Mariano de Sperati, Turin, *Behandlung von Druckplatten.* Halogensilbergelatineplatten werden belichtet, entwickelt u. fixiert, gegebenenfalls mit NH_3 u. $HgCl_2$ behandelt, wobei das Ag ganz oder teilweise durch Hg ersetzt wird, mit Alkalibichromatlsg. sensibilisiert, von der Rückseite belichtet, ausgewaschen u. dann mit Stoffen, vorzugsweise einer Lsg. von J in KJ behandelt, welche das Ag bezw. Hg in hell gefärbte Verbb. — AgJ bezw. HgJ — verwandeln. Das Auftragen der Fettfarbe auf diese Platte in dem Zweck angepaßten Mengen wird durch die helle Färbung der Bilder sehr erleichtert. (**A. P. 1508089** vom 2/11. 1922, ausg. 9/9. 1924.) KÜHLING.

Compagnie d'Exploitation des Procédés de Photographie en Couleurs Louis Dufay, Versailles, *Herstellung von farbigen photographischen Aufsichtsbildern.* (**D. R. P. 405154** Kl. 57b vom 26/11. 1922, ausg. 27/10. 1924. F. Prior. 19/5. 1922. — C. **1924**. I. 1616.) KÜHLING.

Brewster Film Corporation, New York, *Umwandlung von Silberbildern in Farbstoffbilder.* (**D. R. P. 405962** Kl. 57b vom 25/2. 1916, ausg. 11/11. 1924. A. Prior. 26/2. 1915. — C. **1924**. I. 1616.) KÜHLING.

Franz Rolan, Hannover, *Photographische Herstellung naturfarbiger Bilder,* dad. gek., daß eine Aufnahme auf 2 vereinigten lichtempfindlichen Schichten, von denen die erste ihre Höchstempfindlichkeit im gelben Teil des Spektrums, die zweite ihre Höchstempfindlichkeit im blauen Teil des Spektrums hat, benutzt wird, um die dritte Grundfarbdeckung zu erhalten u. daß im Positivprozeß durch Kombination je zweier Grundfarbdeckungen immer die dritte natürliche Farbe kopiert wird. (**D. R. P. 406174** Kl. 57b vom 8/4. 1924, ausg. 17/11. 1924.) KÜ.

Willy Vorbach, Berlin, *Verfahren, im Licht gehärtete Kolloidschichten für bestimmte Anilinfarbstoffe empfänglich zu machen, die sonst diese nicht anfärben, zwecks Herstellung von ein- und mehrfarbigen Papierbildern und Diapositiven.* Einer mit Chromaten lichtempfindlich zu machenden Kolloidschicht werden nichtlösliche, fein verteilte Stoffe, wie Kohle, Schlemmkreide, Harze usw. zugesetzt. (**Schwz. P. 104117** vom 26/2. 1923, ausg. 1/4. 1924. D. Prior. 16/3. 1922.) OELKER.

Uvachrom-Akt.-Ges. für Farbenphotographie, München, *Herstellung von Farbstoffbildern aus Kupferbildern.* (**D. R. P. 403428** Kl. 57b vom 4/12. 1918, ausg. 27/9. 1924. — C. **1921**. IV. 1052. [F. P. 520111].) KÜHLING.

Goerz Photochemische Werke G. m. b. H., Zehlendorf, Wanseebahn (Erfinder: **Hans Tappen** und **Rudolf Oertel**, Berlin-Lichterfelde), *Unterlage für photographische Filme*, 1. bestehend aus zwei verschiedenen fest miteinander verschmolzenen Nitrocellulosefolien, von denen die eine insofern eine wesentlich andere Zus. als die andere hat, als die Art u. die Menge den verschiedenen Folien zugesetzten Weichmachungsmittels verschieden ist; 2. dad. gek., daß zur Herst. der die Unterlagen bildenden beiden Folien zwei verschiedenartige Nitrocellulosen verwendet werden, von denen die eine eine wesentlich geringere Viscosität (z. B. entsprechend einer 30%ig. kleineren Viscositätssekundenzahl) besitzt als die andere; 3. daß die Nitrocellulose höherer Viscosität, aus welcher die eine Folie gebildet wird, eine Viscosität besitzt, welche durch eine Viscositätssekundenzahl gekennzeichnet ist, die, bezogen auf eine 15%ig. Lsg. in A.-A. 1:1 in 20 mm Viscosimeterrohr nach COCHIUS bei 18°, nicht unter 30 liegt. — Man erspart an Campher u. Lösungsmm., ferner ist die elektr. Erregbarkeit vermindert. (**D. R. P. 404108** Kl. 39b vom 15/12. 1922, ausg. 13/10. 1924.) FRANZ.

Hans Stallhofer, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren, Emulsionsschichten unbrauchbar gewordener Filme und photographischer Platten wieder aufnahmefähig zu machen*, dad. gek., daß die Emulsionsschichten zuerst in HNO_3 gebadet, dann gewaschen u. danach mit KBr-Lsg. behandelt werden. — Das Verf. ist verwendbar für Filme u. Platten, die belichtet u. gegebenenfalls entwickelt, aber nicht fixiert sind. (**D. R. P. 403824** Kl. 57b vom 5/7. 1923, ausg. 4/10. 1924.) KÜHLING.

Maurice Leboucher, Frankreich, *Rasche Herstellung von Lichtbildern.* Das Negativ wird in üblicher Weise entwickelt, u. in ein Säurebad, z. B. 2%ig. Essigsäure getaucht. In dasselbe Bad wird der zur Herst. des Positivs dienende lichtempfindliche Stoff getaucht u. danach mit der Schichtseite nach oben auf eine Platte gelegt. Hierauf legt man das entwickelte feuchte Negativ mit der Schichtseite nach unten darüber, rollt Luftblasen aus, belichtet kurze Zeit mit Sonnen- oder künstlichem Licht, fixiert u. taucht schließlich in ein Alaunbad. (**F. P. 574655** vom 7/3. 1923, ausg. 17/7. 1924.) KÜHLING.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 9. Februar 1925.