

Chemisches Zentralblatt.

1925 Band I.

Nr. 10.

11. März.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Max Planck, *Vom Relativen zum Absoluten*. Vortrag. An der geschichtlichen Entw. der Begriffe At.-Gew., Energie, Entropie wird gezeigt, wie die anfangs relativen Werte absolute Bedeutung erhalten haben. (Naturwissenschaften 13. 53—59. Berlin.) JOSEPHY.

E. B. R. Prideaux, *Koordination und Konjugation*. Die gemischte Bindung, Definitionen und Regeln. Für die gemischte Bindung, der eine große Bedeutung zur Erklärung großer Klassen von Verbb. zukommt, wird folgendes Symbol . . . \rightarrow vorgeschlagen, der Pfeil zeigt in der Richtung + zu -. Die koordinierten Verbb. werden definiert als Verbb., die, in Übereinstimmung mit den Postulaten der Elektronentheorie der ehem. Bindung geschrieben, eine oder mehrere gemischte Bindungen enthalten. Ihre Struktur wird an einer Reihe von Verbb. beschrieben, die a) mehr Atome binden, als bei kovalenter Bindung zur B. stabiler Hüllen notwendig wäre (Verbb. der elektronegativen Elemente der höheren Gruppen untereinander), oder b) nicht genügend Valenzelektronen enthalten, um durch einfache kovalente Bindung ihre Hülle zu vervollständigen. Für die Berechnung der dem Zentralatom zugeteilten Elektronen werden Regeln aufgestellt, wobei es zweckmäßiger ist, vom unveränderten Atom u. nicht vom Ion auszugehen. Konjugierte Verbb. werden definiert als solche, in denen ein Metall mit zwei Atomen durch abwechselnde Kovalenzen u. gemischte Bindungen zu einem Ring oder durch abwechselnde Elektrovalenzen ohne Ringbildung im gewöhnlichen Sinne verbunden ist. Abwechslung der Polaritäten um den Ring herum oder längs der Kette ist nicht notwendig. (Chemistry and Ind. 44. 25—28.) ZANDER.

R. V. Williamson und **J. H. Mathews**, *Verlauf der Absorption und des Gleichgewichts von Kohlendioxyd in alkalischen Lösungen*. Der Absorptionsverlauf von CO_2 durch K_2CO_3 -Lsg. ist prakt. unabhängig von der Konz. der Absorptionslsg. Die Absorption wächst mit dem Steigen der Temp. bis zum Optimum von $70-75^\circ$, um dann wieder zu fallen. Bei den Verss. der Vff. ergab sich bei 70° eine Steigerung von 48% gegenüber 25° dem Gewichte nach, von 26% der Zeiteinheit nach, wenn die Sättigung bei 65% der möglichen Stärke abgebrochen wurde. Das Gleichgewicht zwischen K_2CO_3 , KHCO_3 , u. CO_2 berechnet sich am besten nach der Formel

$$\frac{C_{\text{K}_2\text{CO}_3} \times P_{\text{CO}_2}}{(C_{\text{KHCO}_3})^2} = K, \text{ wobei } P_{\text{CO}_2} = \text{Partialdruck von } \text{CO}_2 \text{ in der Gasphase.}$$

(Ind. and Engin. Chem. 16. 1157—61. 1924. Madison [Wis.])

GRIMME.

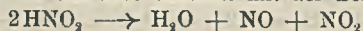
Bernhard Neumann und **Kurt Jacob**, *Die Gleichgewichtsverhältnisse bei der Methanbildung aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, bzw. Kohlendioxyd und Wasserstoff*. Die Gleichgewichte $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ wurden untersucht. Als Katalysator diente fein verteiltes red. Ni. Die Gase wurden in der nötigen Reinheit folgendermaßen erhalten: Bomben- H_2 wurde von O_2 durch alkal. Pyrogallol befreit, ebenso das aus H_2SO_4 u. Ameisensäure entwickelte CO . Beide wurden im Gasometer über alkal. Pyrogallol aufbewahrt. Bomben- CO_2 , durch glühendes Cu von O_2 gereinigt, wurde über konz. NaCl -Lsg., die mit Paraffinöl bedeckt war, aufgefangen. So ließ sich das Verhältnis $\text{CO}_2 : 4\text{H}_2$

konstant halten. CH_4 wurde mit 90,9% Reinheit aus Zinkmethyl dargestellt, durch Bromwasser von C_nH_{2n} , durch NaOH von CO_2 u. durch CuO bei 220° von H_2 befreit. Bei Verwendung von Asbest oder Bimsstein als Trägersubstanz wurde der Ni-Katalysator bald unwirksam, wahrscheinlich infolge B. von Ni-Silicat. Besser bewährten sich für niedrigere Temp. poröse Tonscherben, für höhere Temp. Magnesiarohre. Die Strömungsgeschwindigkeit der Gase war stets ziemlich gering. — I. Die Rk. $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ setzt bei ca. 180° ein, ist bei 288° quantitativ, die Methanausbeute bleibt bis 303° bei 100% konstant, sinkt dann ab, um bei 1050° fast 0 zu werden. Zwischen 450 u. 780° enthält das Endgas infolge von Nebenrkk. ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$, $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$) CO_2 in Mengen von 0,6 bis 4,4%. Die von MAYER u. HENSELING (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 166. 194. 326 [1919]) für 195° angegebenen Zahlen können, wie sich schon aus den N_2 -Werten ergibt, nicht richtig sein. II. Die Rk. $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ setzt bei 200° ein, die Methanausbeute erreicht bei 328° 95,3%, sinkt oberhalb 400° wieder ab u. ist bei 1020° vollkommen verschwunden. Auffallend ist, daß oberhalb 540° im Endgas CO auftritt, bei 840° zu 15,8% neben nur 7,1% CO_2 . Das CO dürfte durch umgekehrten Verlauf der oben angegebenen Nebenrkk. entstehen, außerdem nach $\text{Ni} + \text{CO}_2 = \text{NiO} + \text{CO}$. Es zeigte sich nämlich, daß das Ni oberflächlich oxydiert war, trotz völliger Abwesenheit von O_2 im Ausgangsgas. — III. Die Rk. $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ konnte oberhalb 330° verfolgt werden; sie war ziemlich genau die Umkehrung von I.—IV. Dagegen ließ sich die Rk. $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 4\text{H}_2$ nicht verifizieren, es entstanden größere Mengen CO neben sehr wenig CO_2 , es lag also wieder die Rk. III. vor. — Ein ausführlicher rechner. Teil beschäftigt sich mit der Ableitung der Rk.-Gleichgewichte aus den Bildungswärmen unter Berücksichtigung der Nebenrkk. Neben den eigenen Verss. werden auch solche von MAYER u. HENSELING (l. c.) über die Rk. II. thermodynam. ausgewertet. Auf ein näheres Eingehen auf den über 7 Seiten umfassenden theoret. Teil muß verzichtet werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 557—76. 1924. Breslau, Techn. Hochsch.) HERT.

W. Reinders und S. I. Vles, Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Sauerstoff und den Lösungen einiger anorganischer Salze. I. Die Oxydation von Nitriten. Messungen der Oxydationsgeschwindigkeit sind nur dann verwertbar, wenn die Geschwindigkeit, mit der der Sauerstoff ersetzt wird, groß ist im Verhältnis zur Geschwindigkeit des eigentlichen Verbrauchs bei der Rk. Die Versuchsanordnung war demgemäß von den Vff. ausgearbeitet worden. Das zunächst als wahrscheinlich abgeleitete Reaktionsschema:



erwies sich nach Berücksichtigung des Einflusses der O_2 -Konz. in dieser Form als nicht hinreichend. Vielmehr führten weitere Beobachtungen zu der Annahme, daß 1. eine Zers. der HNO_2 in wss. Lsg. statthat, die mit einer B. von NO verbunden ist, 2. eine Oxydation von NO zu NO_2 bzw. N_2O_3 , 3. eine Rk. von NO_2 mit W . Letztere Rk. $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ verläuft ungemein rasch, so daß die Geschwindigkeit durch die Oxydation des NO reguliert wird. HNO_2 reagiert dann mit NaNO_2 gemäß $2\text{HNO}_2 + 2\text{NaNO}_2 \rightarrow 2\text{HNO}_3 + 2\text{NaNO}$. Je nach der Konz. der vorhandenen Komponenten bzw. der Geschwindigkeit des zugeführten O_2 setzt dann der Rk.-Mechanismus mit der Zers. von:

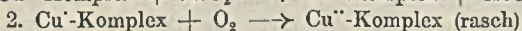
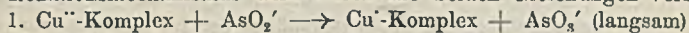


wieder ein u. so fort wie oben bereits ausgeführt wurde. Diese erste Rk. ist die langsamste u. bestimmt die Geschwindigkeit des Gesamtverlaufs. Auch die 2. Rk., die Oxydation von NO zu NO_2 , ist meßbar, jedoch schon sehr rasch, während die beiden nächsten Rk.-Stufen unmeßbar rasch ablaufen. — Für die Rk.-Geschwindigkeit kommt in erster Linie die Gleichung der ersten Rk.: $V = K_1 \cdot C^2_{\text{HNO}_2}$ in Betracht. Die O_2 -Konz. übt darauf einen nur unbedeutenden Einfluß aus. Der Ein-

fluß der Temp. äußert sich, bedingt durch die veränderte Löslichkeit des Sauerstoffs in der Weise, daß 10° Erhöhung der Temp. eine Erhöhung der Rk-Geschwindigkeit im Verhältnis 1:1,8 bewirken. Anorgan. Salze mit Ausnahme von Fe- u. Al-Salzen erwiesen sich nicht als katalyt. Reaktionsbeschleuniger. Es wurden Verss. mit NaCl, AgNO₃, CuSO₄, Au-Sol, Na₂SO₄ u. NaNO₃ unternommen. Bei den Fe- u. Al-Salzen dürfte die Katalyse durch die Hydrolyse dieser Salze hervorgerufen sein. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 1—28. Delft, Univ.) HORST.

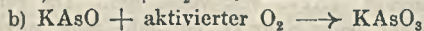
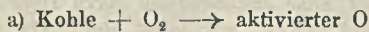
W. Reinders und S. I. Vles, *Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Sauerstoff und den Lösungen einiger anorganischer Salze. II. Die katalytische Oxydation von Arseniten.* (I. vgl. vorst. Ref.) Eine Oxydation von Arseniten findet ohne die Ggw. eines Katalysators nicht statt. In Ggw. von Alkalien sind Cu-Salze geeignet, die O₂-Absorption zu beschleunigen, indem ein seiner Zus. nach nicht aufgeklärter Komplex das Zwischenglied bildet. Die Verss. der Vff. erstreckten sich demnach auf die Unters. folgender die Oxydationsgeschwindigkeit beeinflussender Faktoren: 1. Konz. der Arsenite, 2. Menge des Katalysators, 3. Alkalität (H-Ionkonz.), 4. Sauerstoffdruck u. 5. die Temp. — Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei einem Überschuß an KOH der Arsenitkonz. proportional u. wächst in mehr als proportionalem Verhältnis mit der Cu-Konz. Die Abhängigkeit von der OH'-Konz. ist sehr groß (in neutraler Lsg. unmeßbar klein) u. erreicht bei 0,5-n. ein Maximum. Weiterer Zusatz von KOH vermindert dann wieder die Reaktionsgeschwindigkeit. Innerhalb gewisser Grenzen ist die Geschwindigkeit vom O₂-Druck unabhängig. Der letztere Umstand spricht für einen Reaktionsverlauf in mehreren Stufen über ein Zwischenglied. Zunächst wird der blaue Cuprikomplex in sehr rascher Rk. zu einem farblosen Cuprokomplex umgewandelt. Wird O₂ weiter zugeleitet, so setzt der umgekehrte Vorgang, die B. der blauen Komplexverb. wieder ein; bei abgestelltem Sauerstoffstrom wird die Verb. wieder farblos. Der Übergang des farblosen Komplexes in Cuprooxyd wird oft erst nach 12—24 Stdn. bemerkbar, beim Kochen sofort. Zusatz von Gelatine oder Glycerin verzögert oder verhindert die Bleichung der blauen Komplexverb.

Der Reaktionsmechanismus wird durch die beiden Gleichungen verständlich:



Die Geschwindigkeit der Rk. 1 ist für den Gesamtverlauf bestimmend, die der 2. Rk. ist sehr groß u. unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht meßbar zu verfolgen. Die Messung ist bei Vermeidung des Luftzutritts u. durch Zusatz von Glycerin möglich, wieweil letzteres verhindert, daß der gebildete Cuprikomplex durch Arsenit wieder zurückreduziert werden kann. Glycerin selbst ist ohne Einfluß auf die Oxydation. Die Oxydation ist mit einem O₂-Druck von $\frac{1}{6}$ at. bei 15° in wenigen Sekunden beendet. In normaler O₂-Atmosphäre u. bei Zimmertemp. ist sie von höherer Größenordnung.

Mit Kohle als Katalysator wird die Oxydation der Arsenite ebenfalls stark beschleunigt. Die Messungen sind nur in alkal. Lsg. möglich. Die Beziehungen sind dieselben wie bei Cu, doch ist die starke Abhängigkeit von der OH'-Konz. hier verschieden von der bei Cu-Salzen. Ein Maximum wie bei den Cu-Salzen wird hier nicht erreicht. Der Reaktionsmechanismus wird durch die Gleichungen dargestellt:



Rk. a) verläuft unmeßbar rasch, hingegen b) ist meßbar u. bestimmend für die Gesamtgeschwindigkeit. Mit der Temp. wächst die Geschwindigkeit zwischen 0 u. 30° nur wenig, bei höheren Temp. etwas rascher. Dies kann mit der bei verschiedenen Temp. wechselnden Absorptionskapazität der Kohle in Zusammenhang

gebracht werden. — Verss. mit anderen Katalysatoren, wie Ferri-, Cobalto-, Nickel-, Mercuri-, Stanni- u. Silbersalzen in Ggw. von Alkali waren negativ. Diese Salze ermöglichen nicht die B. eines reduzierbaren Komplexes bei einer für die Arsenite eben noch günstigen Alkalität. (Rec. trav. chim. Pay-Bas 44. 29—46. Delft, Univ.)

HORST.

Charles Moureu und Charles Dufraisse, Autoxydation und antioxygene Wirkung. XIII. *Untersuchungen über die Inaktivierung von Acrolein durch Hydrochinon. Versuche im Licht: die inaktivierende Wirkung des Hydrochinons genügt nicht, seine antioxygene Wirkung zu erklären.* (XII. vgl. S. 603.) Der Inhalt der vorliegenden u. der beiden nachstehend referierten Arbeiten deckt sich teilweise mit den l. c. gemachten Angaben (vgl. auch das dort angegebene Reaktionsschema). Nachzutragen ist folgendes: *Hydrochinon* verlangsamt (in Abwesenheit von O_2) auch im Lichte die Kondensation von *Acrolein* in *Disacryl* (*D*). Daß die antioxygene Wrkg. des *Hydrochinons* auf *Acrolein* nicht allein darauf zurückgeführt werden kann, daß die akt. Form des *Acroleins* (*A'*) wieder in die inakt. (*A*) (vgl. Schema, l. c.) verwandelt wird, ergibt sich aus folgendem: wird durch eine bestimmte Menge (*X*) *Hydrochinon* die B. von *D* um das *n*-fache vermindert, so muß mit derselben Menge *Hydrochinon*, falls *A'* in *A* zurückverwandelt wird, auch die Autoxydation (B. von *A* *O*) *n*-mal geringer werden; eine Forderung, die durch das Experiment nicht erfüllt wurde: in Ggw. von $\frac{1}{1000}$ *Hydrochinon* wurde die Rk. $A \rightarrow D$ um das 40fache, die Rk. $A \rightarrow AO$ aber um das 500fache vermindert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1564—72. 1924.)

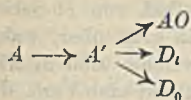
HABERLAND.

Charles Moureu, Charles Dufraisse und Marius Badoche, Autoxydation und antioxygene Wirkung. XIV. *Untersuchungen über die Aktivierung des Acroleins durch Licht.* (XIII. vgl. vorst. Ref.) Es ist schon früher (l. c.) gezeigt worden, daß (in Abwesenheit von *Hydrochinon*) die Autoxydation des *Acroleins* durch Licht deutlich aber nicht sehr erheblich beschleunigt wird. Die jetzt angestellten Verss. (App. sowie Kurven vgl. Original) ergaben, daß die B. von *AO* durch Sonnenlicht nur etwa doppelt so rasch als durch schwaches künstliches Licht erfolgt. Werden die Gefäße zeitweise verdunkelt, so wird auch die Autoxydation geringer, jedoch ist die Oxydationsgeschwindigkeit im Licht gegenüber der im Dunkeln nur etwa das 4fache. Unter der Annahme, daß das Licht die Rk. $A \rightarrow A'$ um diesen Wert beschleunigt, ergibt sich, da für die Rk. $A \rightarrow D$ der entsprechende Faktor 500000 ist, für die Umwandlung $A' \rightarrow D$ eine Beschleunigung von rund 100000. — Proben von *Acrolein*, die einige Sekunden belichtet worden waren u. dann sofort ins Dunkel kamen, zeigten gegenüber unbelichteten Proben nur eine geringe Beschleunigung der Autoxydation. — Unters. in verschiedenen Spektralbereichen zeigten, daß die Rk. $A \rightarrow D$ durch die am stärksten gebrochenen Strahlen bewirkt wird u. daß *Acrolein* in diesen Gebieten die stärkste Absorption zeigt. Im Gegensatz hierzu wird die Rk. $A \rightarrow AO$ durch bestimmte Strahlungen nicht oder nur ganz unbedeutend beeinflusst. Hieraus ist zu schließen, daß Licht an u. für sich auch die Aktivierung des *Acroleins* ($A \rightarrow A'$) nur in geringem Maße beeinflusst. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1572—91. 1924.)

HABERLAND.

Charles Moureu, Charles Dufraisse und Marius Badoche, Autoxydation und antioxygene Wirkung. XV. *Untersuchungen über die Aktivierung von Acrolein durch Sauerstoff und Licht und seine Inaktivierung durch Hydrochinon hinsichtlich seiner Kondensation zu Disacryl.* (XIV. vgl. vorst. Ref.) Da reines *Acrolein* sich im Dunkeln in Abwesenheit jeder Spur O_2 ein Jahr lang unverändert aufbewahren läßt, sollte versucht werden, die geringste Menge O_2 festzustellen, die die B. von *Disacryl* veranlaßt. Aus den im Original tabellar. zusammengestellten Versuchsergebnissen ist mit großer Wahrscheinlichkeit zu schließen, daß $\frac{1}{100000}$ O_2 schon die B. von *Disacryl* im Dunkeln hervorruft. Da Licht ebenfalls die B. von *D* be-

schleunigt, war anzunehmen, daß beide Faktoren gemeinsam ihre Wrkg. verstärken würden, die Verss. haben diese Annahme jedoch nicht bestätigt, sondern es zeigte sich eher eine antagonist. Wrkg. der beiden Faktoren, u. Vf. glauben aus den angestellten Verss. schließen zu müssen, daß O_2 dem Einfluß des Lichtes entgegenwirkt. — In Ggw. von Licht, O_2 u. Hydrochinon wird die B. von Disacryl um so geringer, je mehr O_2 vorhanden ist. Da jedoch Licht u. O_2 allein Disacryl bilden, nehmen Vf. an, daß das durch Licht gebildete Dicaacryl (D_1) sich von dem durch O_2 gebildeten (D_0) unterscheidet u. ändern das



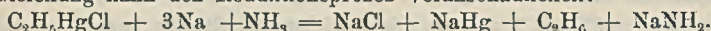
früher gegebene Schema um nach dem nebenstehenden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1591—1607. 1924. Paris, Collège de France.)

HABERLAND.

Charles A. Kraus und Herman F. Kurtz, *Die Reduktion von Metallen aus ihren Salzen mittels anderer Metalle in Lösung von flüssigem Ammoniak*. Die Theorie der Red. eines Metalls aus seinen Salzen durch elektropositivere Metalle in fl. NH_3 wird entwickelt. Die in fl. NH_3 l. Alkali- u. Erdalkalimetalle sind in der Lsg. unter B. positiver Metallionen u. negativer Elektronen ionisiert. Wird das Salz MX_m durch ein Metall N der positiven Wertigkeit n red., dann sind in der Lsg. die Ionen M^{m+} , N^{n+} , X^- u. e^- . Die Gleichungen für die herrschenden Gleichgewichte sind demnach: $(M^{m+})(X^-)^m = (K_1)(MX_m)$; $(N^{n+})(X^-)^n = (K_2)(NX_n)$; $(M^{m+})(e^-)^m = (K_3)(Me_m)$; $(N^{n+})(e^-)^n = (K_4)(Ne_n)$. Dabei sind K_1 , K_2 , K_3 u. K_4 die Funktionen des Massenwirkungsgesetzes, u. die Rk. hängt sowohl von ihnen als auch von den Löslichkeitsprodd. MX_m , NX_n , Me_m u. Ne_n ab. 7 verschiedene Fälle werden unterschieden. 1. Die Massenwirkungsfunktionen haben für alle Reaktionsteilnehmer annähernd den gleichen Wert, u. die Löslichkeit der Reaktionsteilnehmer ist hoch u. von derselben Größenordnung. In diesem Fall findet zwar Red. aber keine Fällung statt. Beispiel: $NaJ + K$. 2. Die Massenwirkungsfunktionen sind von derselben Größenordnung, aber das Löslichkeitsprod. von NX_n ist niedrig. In diesem Fall wird NX_n ausgefällt, u. die Lsg. enthält eine äquivalente Menge Me_m , Beispiel: $KNH_2 + Na$ u. K -Halogenide + Ca . 3. Das Löslichkeitsprod. des reduzierenden Metalls Ne_n ist niedrig, u. das Löslichkeitsprod. des Salzes NX_n auch. Wenn das Löslichkeitsprod. von NX_n klein genug ist, findet Red. statt. Beispiel: Na -Salze + Mg . 4. Das Löslichkeitsprod. von Ne_n ist sehr gering, u. die Ionen X^- werden durch Rk. der Ionen M^{m+} mit dem Salz NX_n aus der Lsg. entfernt. Diese Bedingungen werden am besten durch die Red. von KNH_2 durch metall. Al erläutert. Der Rk.: $Al^{+++} + 3NH_2^- = Al(NH_2)_3$ folgt sekundär die Rk. $Al(NH_2)_3 + KNH_2 = Al(NH_2)_2NHK \cdot NH_3$. Diese Rk. wird im einzelnen in einer späteren Arbeit von BERGSTROM behandelt werden. 5. Das Löslichkeitsprod. des red. Metalls Me_m ist niedrig, u. dieses ist nicht fähig als Anion zu existieren. Die Vollständigkeit der Ausfällung von Me_m hängt dann nur von seinem Löslichkeitsprod. ab. Beispiel: Red. von Ag -Salzen durch Na . 6. Das red. Metall kann mit dem negativen Elektron ein stabiles Anion bilden. Beispiel: Red. von $Sb(III)$ -Salzen durch Na . 7. Das red. Metall bildet ein komplexes Anion. Hier verläuft die Rk. je nach der Löslichkeit des komplexen Anions.

Experimentelles. Red. von Hg -Salzen durch Na . Die Verss. wurden mit HgJ_2 , $Hg(CN)_2$ u. HJ ausgeführt. Anfangs wird $NaHg$ gefällt, das aber in NH_3 unbeständig ist, u. sich unter B. von $NaHg_2$ zers.; durch Ca wurden die Hg -Salze zu Ca_2Hg_2 red. Bei der Red. von Cd -Salzen durch Na wird wahrscheinlich $NaCd$ gebildet. Die Verss. bereiteten wegen der geringen Löslichkeit von CdJ_2 u. $Cd(CN)_2$ Schwierigkeiten. Bei der Red. von $Zn(CN)_2$ durch Na wurde eine Verb. der Formel $NaZn_4$ erhalten, mit Ca entstand Ca_2Zn . Bei der Red. von Su -Salzen schlägt die Farbe der NH_3 -Lsg. langsam von blau (charakterist. für das freie Alkalimetall) über

grün in rot um, so daß der Endpunkt der Rk. nicht scharf beobachtet werden konnte. Das Verhältnis Na/Sn bis zur roten Färbung entspricht der Formel Na_3Sn . Wird ein Überschuß an SnJ_2 zugesetzt, so wird die rote Farbe erst intensiver, dann scheidet sich metall. Sn aus, u. die Lsg. wird farblos. Die bei der Red. mit Ca entstehende Verb. entspricht der Formel Ca_2Sn . Bei der Red. von Pb-Salzen durch Na geht die Farbe der NH_3 -Lsg. langsam von blau in grün über, wahrscheinlich wird anfangs n. Natriumplumbid Na_3Pb gebildet, welches sich in NH_3 unter B. einer Pb-reicheren Verb. zers. Durch Red. mit Ca entstand eine Verb. der Formel Ca_2Pb_3 . Die Red. von Sb- u. Bi-Salzen lieferte keine scharfen Endpunkte. Das Verhältnis Na/Sb lag bei 4,8, Na/Bi bei 3,3, beide Werte sind zu hoch. Mit Tl wurde eine Verb. Na_3Tl erhalten. Ag bildete mit Na keine Verb., bei der Red. mit Ca entstand CaAg , eine bisher unbekannte Verb. — Bei der Red. von Äthylmercurichlorid durch Na betrug bei der Entfärbung der Lsg. das Verhältnis Na/Hg ungefähr 2, abgesehen von der Na-Menge, die mit dem gesamten Cl NaCl bildet. Und zwar wird alles Hg des $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$ durch Na als Hydrargid gefällt, u. C_2H_6 wird frei, was nur durch die Teilnahme von NH_3 an der Rk. zu erklären ist. Folgende Gleichung kann den Reduktionsprozeß veranschaulichen:



NaHg zers. sich wie oben beschrieben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 43—60. Providence [Rhode Island], Brown Univ.)

JOSEPHY.

P. W. Bridgman, *Einige Eigenschaften einzelner Metallkristalle*. Vf. gibt eine kurze Zusammenfassung seiner Messungen der physikal. Eigenschaften einzelner Metallkristalle von Zn, Cd, Bi, Sb, Te u. Sn. Das in 5 Tabellen geordnete Zahlenmaterial bezieht sich auf elast. Konstanten bei Zimmertemp., lineare Kompressibilität bei 30 u. 75° unter Drucken bis zu 12000 kg/qcm, therm. Ausdehnung, spezif. elektr. Widerstand, Temperaturkoeffizient des Widerstandes u. Einfluß des Druckes auf den Widerstand bei verschiedenen Temp. (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 411—15. 1924. HARVARD-Univ.)

K. WOLF.

A. L. Clark, *Die Viscosität des Äthyläthers in der Nähe des kritischen Punktes*. Berichtigung früherer Unterss. (vgl. Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 9. 43). Die Viscosität des Ä. ändert sich in der Nähe des krit. Punktes nicht in der damals beschriebenen Weise; vielmehr ist das logarithm. Dekrement eine geradlinige Funktion der Temp. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 18. Sekt. III. 329—38. 1924. Kingston, Ont., Queen's Univ.)

ZANDER.

Ernst Cohen, Wihelma A. T. de Meester und A. L. Th. Moesveld, *Der Einfluß von Druck auf die Löslichkeit von Stoffen. V. Das System Naphthalin-Tetrachloräthan*. (Vgl. S. 462.) Vf. untersuchten die Löslichkeit von Naphthalin in $\text{CHCl}_3 \cdot \text{CHCl}_2$ bei 30,00° u. Drucken zwischen 0—1000 at. Ein Minimum in der Löslichkeitskurve, das auf Grund analoger Unterss. möglich erschien, konnte in diesem Druckintervall auch bei diesem System nicht festgestellt werden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 783—94. 1924. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.)

K. WOLF.

W. F. Seyer und Alan F. Gill, *Die gegenseitigen Löslichkeiten von Schwefeldioxyd und n-Hexan*. Der Gehalt an SO_2 betrug in den Gemischen der beiden Komponenten SO_2 u. n-Hexan bei: —31° 11,2%, —19° 15,9%, —3,2° 24,5%, 3° 30,7%, 7° 38,5%, 10° 59%, 9,8° 81,5%, 8,6° 92,7%, —20° 96,7%, —61° 99%. Der E. von reinem n-Hexan ist —93,7°, der des Eutekticums —96°, der von reinem SO_2 —72,8°. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 18. Sekt. III. 209—11. 1924.) ZAN.

Arrigo Mazzucchelli, *Das Perchloration als Katalysator bei der elektrolytischen Darstellung der Perschwefelsäure*. Die Ausbeuten bei der elektrolyt. Darst. der Perschwefelsäure werden in Ggw. der Perchlorsäure oder ihrer Salze erheblich gesteigert. Red. zu HCl findet nicht statt; es handelt sich demnach um eine katalyt.

Wrkg. KClO_4 u. NH_4ClO_4 wirken in annähernd gleichem Maße. (Gazz. chim. ital. 54. 1010—13. 1924. Rom, Univ.) ZANDER.

M. C. Boswell und C. H. Bayley, *Über den Mechanismus der Verhinderung der katalytischen Wirkung von Platinschwarz und teilweise reduziertem Nickeloxyd durch Chlor*. Verss. über Vergiftung durch Cl_2 bestätigen die von BOSWELL u. LAUGHLIN (vgl. Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 17. Sekt. III. 1; C. 1924. II. 425). entwickelten Vorstellungen über den molekularen Bau u. die Wirkungsweise von Pt- u. NiO-Katalysatoren. Wird teilweise reduziertes NiO mit Cl_2 behandelt, so wird dieses unter Verdrängung der äquivalenten Menge H' u. OH' adsorbiert, u. durch die Verletzung der Oberflächenhaut der im Innern gebundene O freigelegt. Bei Einw. von H_2 entstehen jetzt merkliche Mengen W., die vom Katalysator teilweise zur Regeneration der Oberflächenhaut festgehalten werden. Diese wird jedoch durch die gleichzeitig gebildete HCl wiederum verletzt, muß von neuem ergänzt werden usf. Die Menge des verbrauchten H_2 steigt daher bei wiederholtem Überleiten dauernd, bis so viel O aus dem Innern entfernt ist, daß die zerstörende Wrkg. der HCl die Geschwindigkeit der Regeneration überwiegt; die Oberflächenhaut verschwindet dann plötzlich unter erheblicher B. von W. Pt-Schwarz verhält sich ähnlich. Vf. erklären allgemein Vergiftung O-haltiger Katalysatoren dadurch, daß die durch sehr geringe Mengen des Katalysatorgiftes eingeleitete Zerstörung der wirksamen Oberflächenschicht durch seine Umsetzungsprodukte so lange fortgesetzt wird, bis auch der für die Ergänzung der Oberflächenschicht wesentliche O des inneren Kerns verbraucht ist. (Journ. Physical Chem. 29. 11—19. KRÜGER.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

E. Gehrcke, *Die Umwandlung von Quecksilber in Gold*. Vf. legt dar, wie sich vom Standpunkt der heutigen Atomtheorie aus eine Umwandlung von Hg in Au bzw. Ag (vgl. MIETHE u. STAMMREICH, Ztschr. f. angew. Ch. 38. 81 [1925]) erklären läßt. (Umschau 29. 61—63. Berlin, Physikal.-Techn. Reichsanst.) BEHRLE.

C. Davisson und L. H. Germer, *Die thermionische Arbeitsfunktion von mit Oxyden überzogenem Platin*. (Vgl. Physical Review [2] 20. 300; C. 1923. III. 1376.) Messungen der thermion. Arbeitsfunktion an reinem Pt, überzogen mit Oxyden von Ba u. Sr wurden nach zwei Methoden u. der früheren Versuchsanordnung für W durchgeführt. Nach der calorimetr. Methode ergab sich bei 1064°K die Arbeitsfunktion φ zu $1,79 \pm 0,3 \text{ V}$. Nach der Temperaturvariationsmethode ergab sich bei 1064°K bzw. 911°K für φ 1,79 bzw. 1,60 V. Die Messungen sind aber nicht genau genug um darüber zu entscheiden, ob ein Elektron im Innern des Metalls die thermale Energie $3 kT/2$ besitzt. Vf. diskutieren die verschiedenen Korrekturen u. möglichen Fehlerquellen. 2 Tabellen nebst entsprechenden graph. Darst. der Meßergebnisse ergänzen den Text. (Physical Review [2] 24. 666—82. 1924.) K. WOLF.

Leigh Page, *Die Bewegungsgleichung des Elektrons invariant unter der Lorentzschen Transformation*. Mathematisch. (Physical Review [2] 24. 627—30. 1924. Univ. of Chicago.) K. WOLF.

A. Vibert Douglas, *Mitteilung über Ionisationswolken in einer Expansionskammer*. An einigen photograph. Aufnahmen wird die Ionisationswrkg. in einer Expansionskammer beschrieben. Die Entladungen wurden durch LEYDENNER Flaschen oder eine Winshurstmaschine herbeigeführt. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 18. Sekt. 3. 133—36. 1924.) ZANDER.

K. T. Compton, Louis A. Turner und W. H. Mc Curdy, *Theorie und Versuche über die kannelierte Glühentladung in Quecksilberdampf*. 1. Theorie der Glühentladung in einem einatomigen Gas. Es wird gezeigt, daß im Falle paralleler ebener Elektroden mit einer heißen Kathode als Elektronenquelle, die

Spannungsverteilung u. Ionenkonz. in Crookeschem Dunkelraum, negativem Glühen, Faradayschem Dunkelraum u. positiver Säule, sich voraussagen lassen auf Grund der Raumladung, Ionisation u. Anregung des Gases. In der positiven Säule sind Feld u. Konz. so lange gleichförmig, als durch Elektronenstoß angeregte Atome in gewissen Schichten an der Diffusion zwischen den Schichten verhindert werden, während Kannelierungen durch period. Änderungen des Feldes u. der Konz. erhalten werden können. Die Theorie der Bogenentladung ist wesentlich die gleiche, da der Bogen nur das negative Glühen der längeren Glühentladung ist. 2. Glühentladung in Hg-Dampf. Vf. verifizierten eine Reihe von Aussagen obiger Theorie durch Verss. mit Hg-Dampf in Vakuumröhren mit heißen Kathoden. Die Spannungsverteilung u. Ionenkonz. wurden nach der Langmuirschen Methode untersucht; die Konz. der positiven Ionen in der positiven Säule erscheint zu groß. Dieses Resultat weist auf die Ggw. negativer Hg-Ionen hin. Die Verteilung der Elektronengeschwindigkeiten gehorcht dem Maxwellschen Gesetz, ausgenommen zwischen den Kannelierungen. Die Lichtemission scheint mehr mit der Anregung durch Elektronenstoß als mit Ionisation u. Rekombination zusammen zu hängen. Kannelierungen treten nicht auf in reinem Hg-Dampf, dagegen bei geringer Stromstärke oder wenn ein Stoff wie H₂ eingeführt wird, zwecks Entfernung der angeregten Atome. Angeregte Atome existieren in Kannelierungen, aber nicht in den Gebieten dazwischen, und sind zahlreicher, wenn die Menge H₂-Verunreinigung reduziert wird. Das Bandenspektrum von HgH steht in Zusammenhang mit der Wrkg. angeregter Hg-Atome auf H₂ u. wird als Folge unelast. Stöße in Kannelierungen emittiert. Skizzen einiger Versuchsanordnungen u. Kurvenbilder erläutern den Text. (Physical Review [2] 24. 597—615. 1924. Princeton Univ.) K. WOLF.

Henry A. Erikson, *Die Ionenbeweglichkeit aktiver Niederschläge von Aktinium*. Die von Vf. früher benutzte Methode für CO₂ u. Luft (vgl. Physical Review [2] 24: S. 333) ergab für die Ionenbeweglichkeit in dem aktiven Nd. von Ac folgendes: Es sind 2 positive Ionen vorhanden, mit einer Beweglichkeit von 4,35 cm/sek/Volt bzw. 1,55. Die erste ist größer als die monomolekularer Luftionen u. die zweite größer als die bimolekularer Luftionen. Diese Erscheinung wird dadurch erklärt, daß die rascheren Ionen Ac-Atome A u. B sind, u. daß das langsamere Ion gebildet wird, sobald das raschere Ion sich mit einem neutralen Mol. (wahrscheinlich Luft) verbindet. Ein Vergleich dieser Ergebnisse bei schweren Ionen mit denen für Luft- u. CO₂-Ionen zeigt, daß die Beweglichkeit eines Ions praktisch unabhängig ist von dessen Masse. (Physical Review [2] 24. 622—26. 1924. Univ. of Minnesota.) K. WOLF.

H. M. Terrill, *Absorption von Kathodenstrahlen in Aluminiumfolie*. Vf. überprüft die Messungen von WHIDDINGTON u. SCHONLAND (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 104. 235; C. 1924. I. 1147.) Homogene Strahlen von genau bekannter Geschwindigkeit wurden erzeugt, indem eine Coolidgekathode in einer Hochvakuumröhre montiert u. hochgespannter Gleichstrom angewandt wurde. Der Elektronenstrom passiert die Folie u. gelangt in einen Faradayzylinder, der mit einem Galvanometer verbunden ist. Ein bis drei Al-Folien von 0,00031 cm Dicke wurden mit Spannungen von 18—52 kV untersucht. Die Gültigkeit der Lenardschen Gleichung $I/I_0 = e^{-\alpha x}$, worin α = Dicke, wurde bestätigt. Innerhalb des Geschwindigkeitsbereiches von 8,09—12,23 · 10⁹ cm/sek, befriedigt α die von THOMSON abgeleitete angenäherte Beziehung $\alpha v^4 = 0,268 (10^{14})$, worin v die mittlere Geschwindigkeit vor u. nach Durchdringung der Folie. (Physical Review [2] 24. 616—21. 1924. Columbia Univ.) K. WOLF.

A. Larsson, M. Siegbahn und I. Waller, *Der experimentelle Nachweis der Brechung von Röntgenstrahlen. Vorläufige Notiz*. Vf. weisen eine ganz reguläre

Brechung der Röntgenstrahlen in einem Prisma (amorphen oder krystallinen) experimentell nach. Bei der Anordnung u. Durchführung dieses Vers. von LARSSON u. SIEGBRAHN, diente als Unterlage eine Überschlagsrechnung von WALLER, dahingehend, daß bei genügend kleinen Inzidenzwinkeln eine nachweisbare Ablenkung zu erreichen wäre. Bei Benutzung monochromat. Strahlungen ergibt sich dicht neben dem direkten Strahl ein Spektrum mit sehr scharfen Spektrallinien. Als Strahlenquelle diente eine Antikathode mit *Cu* u. *Fe*. Die Linien *Cu-K- α* u. *- β* u. *Fe-K- α* u. *- β* sind getrennt zu sehen. Auch der an der Vorderfläche des Prismas totalreflektierte Strahl ist scharf abgebildet. Das hier benutzte Verfahren genügt, um die anomale Dispersion messend zu verfolgen, wodurch eine Methode zur direkten Best. der Elektronenbesetzungszahlen der verschiedenen Niveaus gewonnen ist. (Naturwissenschaften 12. 1212—13. 1924. Upsala.) K. WOLF.

A. Sommerfeld, *Über die Intensität der Röntgenlinien*. Die Anwendung der „Summenregeln“ von BURGER u. DORGELO auf zusammengesetzte Dubletten ermöglicht [es, aus den einzelnen Niveaus die Intensität der Röntgenspektrallinien zu berechnen. Für die *K*-Serie ergibt sich $\alpha_1 : \alpha_2 = 2 : 1$. Für die *L*-Serie $\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 = 9 : 1 : 5$, $l : \eta = 2 : 1$, $\beta_3 : \beta_4 = 2 : 1$. Soweit diese Intensitätsverhältnisse experimentell gemessen sind, ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den aus der Summenregel berechneten Werten. (Ann. der Physik [4] 76. 284—91.) BECKER.

P. Jordan, *Zur Theorie der Quantenstrahlung*. Mathematisch. Vf. sucht den Beweis zu führen, daß die Annahme von Rückstößen strahlender Atome zur Ableitung eines therm. Gleichgewichts nicht notwendig ist. (Ztschr. f. Physik 30. 297—319. 1924. Göttingen.) BECKER.

C. Runge, *Zum Paschen-Backeffekt*. Mathemat. Ableitung, aus welcher gefolgert wird, daß die Abweichung der Sommerfeldschen Darstellung des Paschen-Backeffektes von VOIGTS Formeln nicht den Tatsachen entspricht u. daß in der Beobachtung KENTS (Astrophys. Journ. 40. 337 [1914]) der magnet. Aufspaltung von *Li* 6708 Å des Verh. der Komponente 7 mit den Anschauungen der Termzerlegung der Spektrallinien nicht vereinbar ist. (Ann. der Physik [4] 76. 266 bis 272.) BECKER.

A. Landé, *Über den quadratischen Zeemaneffekt*. Mathemat. Ableitung der in der Feldstärke quadrat. Glieder der magnet. Termenergie. Es zeigt sich Übereinstimmung dieser Berechnungen mit der Erfahrung an den a. Störungen der Zeemantypen in stärkeren Feldern. (Ztschr. f. Physik 30. 329—40. 1924. Tübingen.) BECKER.

A. Landé, *Zeemaneffekt bei Multipletts höherer Stufe*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. führt einige empir. Gesetzmäßigkeiten der Aufspaltungsfaktoren sowie zwei Methoden zu deren Berechnung an. Es hat den Anschein, als ob ein einfaches u. einheitliches Schema die Struktur u. den Zeemaneffekt der Multipletts höherer Ordnung beherrscht. (Ann. de Physik [4] 76. 273—83.) BECKER.

E. Back, *Über den Zeemaneffekt des Neons*. Vf. benutzt als Lichtquelle eine Gasentladung ohne Geißlerrohr, welche parallel zu den magnet. Kraftlinien gerichtet war. Der Gasdruck betrug 2—3 cm, die Feldstärke 38,580 Gauß, die Stromstärke der Lichtbogenentladung 300 Milliampère. Der verwendete Spektralapp. gestattet eine Dispersion von 1,3 Å pro mm. Zur Vereinfachung der Termanalyse sind die vorkommenden verschiedenen Linienaufspaltungen nach ihren qualitativen Merkmalen in charakterist. Grundtypen geordnet. Die Meßergebnisse, sowie die daraus berechneten Term aufspaltungsfaktoren u. inneren Quantenzahlen sind ausführlich in Tabellen angeführt. Es ergibt sich daraus, daß die Theorie der „rationalen Term aufspaltungsfaktor-Summen“ exakt bestätigt wird, u. daß über diese hinaus auch die Term aufspaltungsfaktoren der einzelnen Terme selbst sich

mit großer Wahrscheinlichkeit als rational ergeben. (Ann. der Physik [4] 76. 317—32.)

BECKER.

Harry Julius Emelóus und **William Eric Downey**, *Eine spektroskopische Untersuchung der leuchtenden Oxydation des Phosphors*. In einer Atmosphäre von ca. 80% O₂ u. 20% N₂ mit einer Flammentemp. von 800° zeigt brennender P ultraviolette Banden bei 2390, 2475, 2530, 2630 u. 3275 Å. Unter vermindertem Druck bei 125° emittiert er dieselben Banden, aber in schmalere Banden aufgelöst. Das Glimmspektrum entspricht dem Tieftemp.-Spektrum. Die breiten Banden des Glimmspektrums von PETRIKALN (Ztschr. f. Physik 22. 119; C. 1924. I. 2231) wurden nicht beobachtet, die Befunde stimmen mit den Messungen des Glimmspektrums von CENTNERSZWER u. PETRIKALN (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 235; C. 1912. II. 580) überein. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2491—95. 1924.) HERTER.

Hermann Schüler, *Über Feinstrukturen im ersten Li-Funkenspektrum*. Vf. vermisst das Funkenspektrum des Li. An den Linien 5485, 3714 u. 2934 Å des Li⁺ läßt sich eine Feinstruktur nachweisen, welche teilweise in das Serienschema des Li⁺ eingeordnet werden kann. Die Feinstruktur ist sehr mannigfaltig, so daß das Atommodell des Li⁺ keine befriedigende Deutung zuläßt. (Ann. der Physik [4] 76. 292—98. Potsdam.)

BECKER.

S. Goudsmit, *Termbestimmungen im Lanthanspektrum*. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 774—82. — C. 1924. II. 2384.) K. W.

R. J. Lang, *Die ultravioletten Funkenspektren einiger Elemente*. Vf. nimmt mittels eines Rowlandschen Gitters von 6273 Strich pro cm die Ultraviolettfunkenspektren zwischen 2000 u. 200 Å von C, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, As, Mo, Cd, Sn, Sb, Te, Ce, Pt, Au, Tl, Pb, Bi, U auf. Die Ergebnisse sind in Tabellen vollständig wiedergegeben. (Philos. Transact. Roy. Soc. London. Serie A. 224. 371—418. 1924. Univ. of Alberta.)

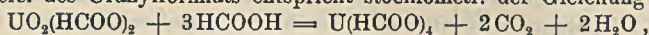
BECKER.

E. Kepianka und **L. Marchlewski**, *Die Absorption violetten Lichtes durch organische Substanzen*. V. (IV. vgl. MARCHLEWSKI u. MOROZ, Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 705; C. 1924. II. 1157.) Es wurden die Extinktionskoeffizienten für wss. Lsgg. von Benzoesäure, Phenol u. Gemischen von beiden im Ultraviolett bestimmt. Ergebnisse tabellar. u. graph. im Original. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1613—18. 1924. Krakau, Univ.)

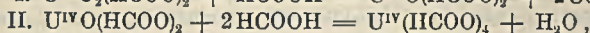
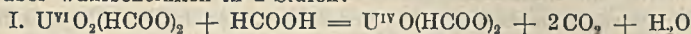
HABERLAND.

G. Berger, *Über den photokatalytischen Effekt der Neutralsalze*. Der katalyt. Einfluß auf die photochem. Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei Lichtrrk. untersucht, die in elektr. Hinsicht weit auseinanderliegen, so die Zers. des Uranylformiat, eine reine Ionenrk., ferner die Umwandlung des o-Nitrobenzaldehyds in o-Nitrobenzoesäure, eine einfache intramolekulare Umlagerung in einem ungeladenen System u. vor allem die Photolyse der komplexen Kobaltsalze, wobei durch geringe Änderung der Konst. der Wertigkeitstyp stark geändert werden konnte. Ein großer Salzeffekt war bei Ionenrk., hingegen ein kleiner bei neutralen Komponenten beobachtet worden. Bei Uranylformiat genügt eine Chloridkonz. von 0,03 g Äqu./l, um etwa 75%ig. Reaktionsverminderung hervorzurufen. Bei den Kobaltreaktionen wird auch durch die hundertfache Konz. kaum 25% des Effekts erreicht; noch weniger beim o-Nitrobenzaldehyd. Zwischen Uranylformiat u. Ederscher Lsg. besteht große Analogie. Der Unterschied des Effekts muß durch eine Verschiedenheit im elektr. Charakter der lichtempfindlichen Systeme begründet sein. Da BRÖNSTED für die Neutralsalzwirkg. bei Dunkelrrk. auf Grund der Aktivitätstheorie ähnliche Beziehungen nachgewiesen hat, liegt es nahe, daß beide Effekte ident. sind. Es wird dabei für Lichtrrk. die Annahme gemacht, daß auch hier der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang in der B. eines labilen krit. Komplexes besteht, was auf Grund der quantentheoret. Betrachtungen EINSTEINS in der Photochemie durchaus nicht unwahrscheinlich ist.

Die Zers. des Uranylformiats entspricht stöchiometr. der Gleichung:



verläuft aber wahrscheinlich in 2 Stufen:



wovon die erste geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Ionen $\text{UO}_2^{++} + \text{H}^+$ + 3(HCOO)⁻ → bilden wie bei der Ederschen Lsg. einen ungeladenen krit. Komplex. — Bei Licht- rkk. mit kleiner Salzwrgk., wie der Umwandlung des *o*-Nitrobenzaldehyds, findet die Rk. zwischen ungeladenen Komponenten statt. Für die Kobaltiake gilt ähnliches, doch liegen die Verhältnisse hier komplizierter. Bei den geladenen Komplexen sind nicht der Komplex als Ganzes, sondern nur die ungeladenen Teile als reagierende Komponente anzusehen. Quantitative Vergleiche sind hier nicht möglich. Dies trifft besonders für die Erklärung des Effektes bei höherer Salzkonz. u. der Verschiedenheiten bei den einzelnen Salztypen zu. Auch die Brönstedsche Formel ist für Dunkelrkk. nur bis zu einer Salzkonz. von ca. 0,2-n. geprüft. Das Minimum, dem die Aktivitätskoeffizienten mit wachsender Konz. zunächst zustreben, liegt bei den einwertigen Elektrolyten zwischen 0,5- u. 1-n.; bei KCl jedoch ist es bei 3-n. Konz. noch nicht erreicht. Auch innerhalb derselben Wertigkeitstypen werden große individuelle Abweichungen beobachtet. Außer dem reaktionsverlangsamenden Aktivitätseffekt wurde bei höherer Salzkonz. noch eine sek. Elektrolytwrgk. nachgewiesen, welche sich dem allgemeinen Effekt überlagert. Wird die Licht- rkk. als eine Erhebung der einen Komponente (Elektronengeber) in einen energiereicheren Quantenzustand u. als ein Übergang des angeregten Elektrons zur anderen reagierenden Komponente aufgefaßt, dann ist sie abhängig von der elektr. Beschaffenheit des Mediums. Bringt man zu einer Lsg. eines nicht-ionisierten lichtempfindlichen Stoffes einen starken Elektrolyten, dann wird die Beweglichkeit des Elektrons im angeregten Zustand herabgesetzt u. die Reaktionsgeschwindigkeit wird im allgemeinen verringert. Ist die lichtempfindliche Substanz selbst ionisiert, so wird bei positiven Komplexen eine Verminderung, bei negativen eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorgerufen. Diese sek. überlagernden Effekte liegen in der Richtung der beobachteten Abweichungen bei geladenen Komplexen. Auf die Bedeutung der Brönstedschen Aktivitätstheorie u. ihre Übertragung auf Licht- rkk. wird mit Hinsicht auf die Erforschung des Zusammenhangs zwischen chem. Reaktionsgeschwindigkeit u. Strahlung aufmerksam gemacht. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 47—67. Wageningen, Landw. Hochschule.)

HORST.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

J. Heyrovsky, *Anwendungen der Elektrolyse mit Quecksilber-Tropfkathoden*. (Vgl. Trans. Faraday Soc. 19. 692; C. 1924. II. 1775 u. S. 936.) Abscheidungs- potential von *Tl*⁺ an Hg-Tropfkathode aus u. *Tl*⁺-Lsgg. beträgt — 0,151 V, woraus sich die freie Energie der Amalgambildung zu 0,462 (V × Äquivalentladung) ergibt; für dreiwertiges *Jn* sind die Werte — 0,504 u. 0,156. Der übrige Inhalt ist schon in früheren Ref. wiedergegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1267—68. 1924.)

BIKERMAN.

F. v. Rautenfeld, *Berichtigung und Nachtrag zu meiner Abhandlung „Zur Elektrizitätsleitung in Krystallen“*. Die früheren (Ann. der Physik [4] 72. 617; C. 1924. I. 2498) Zahlenwerte werden korrigiert. Aus den neueren (S. 822) ergibt sich, daß die Leitfähigkeit von *NaCl*-Krystallen in allen Richtungen die nämliche ist. (Ann. der Physik [4] 75. 848—50. 1924. Würzburg, Univ.)

BIKERMAN.

Fred Fairbrother, *Untersuchungen über Elektromose*. Teil II. (I. vgl. FAIRBROTHER u. MASTIN, S. 1167). Die in der I. Mitteilung erwähnte Zusatzleit-

fähigkeit in Diaphragmen auf Grund der Oberflächenströme wurde weiter untersucht. Als Diaphragmen dienten Carborundum u. gepulvertes Jenaer Geräteglas. In Glas betrug die Zusatzleitfähigkeit oft mehrere %, war am größten in verd. Lsgg., am schwächsten in Lsgg. starker Säuren. Auch die früher als Norm angenommene $\frac{1}{10}$ -n.-KCl-Lsg. zeigt noch merkliche Zusatzleitfähigkeit, in $\frac{1}{100}$ -n. H_2SO_4 kann sie = 0 gesetzt werden. Der Wechselstromwiderstand von Carborundum-Elektrolyt-Gemischen hing von der Leitfähigkeit des Elektrolyten ab. In stark verd. Lsgg. war er von der Größenordnung des Carborundumwiderstandes. Der spezif. Widerstand von Carborundum wurde zu ca. $4 \times 10^4 \Omega$ gefunden. Auffällig war die sehr hohe Kapazität der Carborundumdiaphragmen, die auf eine Art „Diaphragmenpolarisation“ zurückzuführen ist. Dieses Phänomen wurde auch bei SiO_2 , Graphit u. Metallen beobachtet. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2495 bis 2501. 1924. Manchester, Univ.)

HERTER.

A. J. Sorensen, *Magnetische Eigenschaften dünner, durch Verdampfung erzeugter Häutchen aus ferromagnetischen Metallen*. Vf. untersuchte die magnet. Eigenschaften dünner Häutchen aus Fe, Ni, Co. Unter Anwendung der Verdampfungs-methode von STEINBERG (Physical Review [2] 21. 22. [1923]) wurden die Häutchen auf Sn- oder Al-Folie niedergeschlagen. Die Dicke der Häutchen variierte zwischen 20—300 μm . Die magnet. Eigenschaften wurden für Felder bis zu 139 Gauß untersucht. In Zusammenfassung ergibt sich: Das Maximum der Intensität der Magnetisierung ist von derselben Größenordnung wie die für das massive Metall. Die Magnetisierung ist unabhängig von der Kristallgröße u. der Schichtdicke. Für Fe u. Co ergibt sich eine hohe Remanenz; Ni ergab einen niedrigen Wert, der der Oxydation zugeschrieben wird. Dagegen hängt die Remanenz von der Kristallgröße aber nicht von der Schichtdicke ab. Die Coercitivität ist groß für alle 3 Metalle u. sinkt plötzlich auf niedrige Werte, wenn die Dicke einen krit. Wert überschreitet, der für Fe, Co u. Ni ca. 55, 70 bzw. 200 μm beträgt. Diese Ergebnisse scheinen der Kundtschen Folgerung zu widersprechen, daß die Hallsche EK. der Intensität der Magnetisierung proportional ist. Das Zahlenmaterial ist aus 2 Tabellen zu entnehmen. (Physical Review [2] 24. 658—65. 1924. Univ. of Iowa.)

K. WOLF.

Walther Gerlach, *Über die Richtungsquantelung im Magnetfeld*. II. *Experimentelle Untersuchungen über das Verhalten normaler Atome unter magnetischer Kraftwirkung*. (Vgl. S. 938.) Vf. beschreibt eine neue Versuchsanordnung zum Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld. Im Prinzip beruht sie darauf, daß ein Öfenchen als Strahlenquelle auf bestimmte Temp. erhitzt wird u. durch eine Öffnung des Atomstrahl austreten läßt. Dieser passiert zwei enge Blenden, wodurch er annähernd parallel gerichtet wird u. gelangt dann durch ein inhomogenes magnet. Feld, welches von den Polschuhen zweier Magneten gebildet wird. Am Ende des Feldes befindet sich eine Platte zum Auffangen des Atomstrahls. Die ganze Versuchsanordnung wird in ein evakuierbares Gefäß eingeschlossen. Schwierigkeiten macht bei manchen Metallen die Entw. der unsichtbaren Ndd. auf der Auffangplatte. Am leichtesten gelang dies bei Ag, Au, Cu. Diese wurden mit einer Lsg. entwickelt, welche auf 60—80 ccm einer 1%ig. Hydrochinonlsg. eine genügende Menge Gummiarabikum u. 1 ccm einer 1%ig. AgNO_3 -Lsg. enthielt. Dabei mußte auf peinlichste Sauberkeit des dest. W. geachtet werden, da sonst die Entw. ausblieb. Sn u. Ni lassen sich auf dieselbe Weise entwickeln. Dagegen gelingt dies bei Bi, Sb, Fe, Pb u. Tl schon schwieriger. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Atomstrahlen dieser Elemente an stark gekühlten Flächen niedergeschlagen werden müssen, wodurch sich auch Verunreinigungen mit kondensieren. Unsichtbare Tl-Ndd. lassen sich schon nicht mehr so entwickeln, daß der Ag-Nd. nur die Fläche des Tl-Nd. einnimmt. Sb u. Pb zeigten bei der Entw. Unregel-

mäßigkeiten, so daß bei diesen Metallen der Vers. solange andauern mußte, bis genügende Schichtdicken von Atomstrahl niedergeschlagen waren. — Aus der Aufspaltung des Atomstrahles im Magnetfeld s , welche mkr. gemessen werden kann, der Länge l des Feldes, dem Mol.-Gew. M , der abs. Temp. T des strahlenden Dampftraumes u. der Inhomogenität des Feldes $\partial \mathfrak{H} / \partial s$ in Gauß-cm⁻¹ ergibt sich das magnet. Moment:

$$M^1 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{s} \cdot \left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s} \right)_0 \cdot \frac{l^2}{3,5 RT} \left[1 + \frac{1}{12} \left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s} \right)_1 - \left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s} \right)_0 \cdot \frac{M l^2}{3,5 RT} \right]$$

Ein eindeutiges Resultat ergab sich bei Ag, Cu, Au, welche übereinstimmend das Verh. zeigten, welches die Richtungsquantelungstheorie von Atomen mit dem scheinbaren Moment von einem Magneton verlangt. Da diese Dämpfe einatomig sind, gehört das Moment zum Normalzustand. Tl zeigt eine geringe magnet. Beeinflussung, welche mit den Aussagen der erweiterten Richtungsquantelungstheorie u. dem spektr. bekannten Normalzustand übereinstimmt. Pb u. Sn erleiden mit Sicherheit keine Aufspaltung im Magnetfeld. Beide Atome sind im Normalzustand unmagnet. Bi- u. Sb-Dampf ist nicht mehr einatomig, sondern enthält auch Moll. Die Ergebnisse können in diesen beiden Fällen daher nicht einwandfrei gedeutet werden. Ni-Dampf ist wieder einatomig. Das Ni-Atom hat ein Moment von mehreren Einheiten. Es sind hier Aufspaltungen sicher nachgewiesen, welche 0 u. $\pm i$ Magnetonen (i etwa gleich 2) entsprechen. Es ist also in diesem Falle ein Multiplett durch Atomstrahlverss. nachgewiesen. Das Fe-Atom ist im Normalzustand unmagnet. Von Tl wurden keine eindeutigen Resultate erhalten. (Ann. der Physik [4] 76. 163—97. Frankfurt a. M., Univ.)

BECKER.

P. E. Verkade, H. Hartman und J. Coops Jr., *Über die molekulare Verbrennungswärme der einander folgenden Glieder homologer Reihen.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas. 43. 561; C. 1924. II. 1244.) Vff. deuten in dieser vorläufigen Mitteilung die Hauptlinien ihres Arbeitsprogrammes auf dem Gebiete der Verbrennungswärmen u. Glieder homologer Reihen an. Die Überprüfung der Verss. von STOHMANN u. seinen Mitarbeitern über die Verbrennungswärmen der Oxalsäurereihe (C₂ bis einschließlich C₁₀), die Vff. bis einschließlich die C₁₃-Säure fortsetzen, ergab folgende Resultate: Oxalsäure 60,2 (molekulare Verbrennungswärme in Cal₁₅), Malonsäure 206,5, Bernsteinsäure 357,1, Glutarsäure 514,9, Adipinsäure 669,0, Pimelinsäure 827,7, Korksäure 983,4, Azelainsäure 1141,7, Sebaccinsäure 1297,3, Nonandicarbonsäure 1455,6, Dekamethyldicarbonsäure 1610,7, Brassylsäure 1768,6. Vorstehende Verbrennungswärmen sind für eine isotherm. Rk. bei ca. 19,5° gültig. Die Verss. bestätigen die Schlußfolgerungen von STOHMANN. — Oxalsäure u. Malonsäure nehmen eine Sonderstellung ein. Anfangend bei Bernsteinsäure zeigt sich wie eine große u. eine kleine Zunahme der Verbrennungswärme einander regelmäßig abwechseln. Der Mittelwert dieser Zunahme beträgt 158,2 bzw. 155,1 Cal₁₅. Betrachtet man jedoch die geraden u. ungeraden Glieder als Reihen für sich, so ändern sich die Zunahmen der Verbrennungswärme in beiden Reihen nur wenig; ihre Mittelwerte sind 2156,7 bzw. 2156,7 Cal₁₅. Man kann also hier tatsächlich von 2 therm. homologen Reihen, die der Säuren mit gerader u. mit ungerader Gliednummer sprechen. Die eine Reihe ist um etwa 1,5 Cal₁₅ gegen die andere verschoben. Vff. heben ausdrücklich hervor, daß obige Mittelwerte der Zunahmen der Verbrennungswärme nur angegeben wurden zwecks Verdeutlichung der betrachteten Erscheinungen. Wenn auch in vielen Fällen eine äußerst merkwürdige Regelmäßigkeit in der Größe der Verbrennungswärmen organ. Verb. beobachtet wird, eine additive Größe ist die Verbrennungswärme selbstredend nicht. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 766—73. 1924. Rotterdam.)

K. WOLF.

O. Maass und L. J. Waldbauer, *Die spezifischen Wärmen und latenten Schmelzwärmen von Eis und einigen organischen Verbindungen*. Vff. messen die spezif. Wärmen u. latenten Verdampfungswärmen zwischen -180 u. 0° nach folgender Methode: 25 g der zu untersuchenden Verb. wurden in einen Platinbehälter von 20 cem Inhalt eingeschlossen. Mit Hilfe von Bädern, die auf eine beliebige Temp. des genannten Intervalls konstant gehalten werden konnten, wurde der Behälter mit Inhalt auf die gewünschte Temp. abgekühlt, dann schnell in ein adiabat. Calorimeter gebracht u. in üblicher Weise die Gesamtwärmemenge gemessen, die von der Anfangstemp. bis zur Endtemp. ($16,5^{\circ}$) aufgenommen wurde. Dieselben Messungen wurden an dem leeren Platingefäß ausgeführt u. durch Subtraktion wurde der Wärmegehalt pro g Substanz gefunden. Die Anfangstemp. wurden variiert u. die Ergebnisse in einer Kurve aufgetragen, deren 1. Ableitung die spezif. Wärmen ergibt. Wenn die Verb. unterhalb von $16,5^{\circ}$ schmilzt, liefert die Kurve direkt die latente Schmelzwärme. Die Messungen wurden ausgeführt an *W., Bzl., Methylalkohol, Aceton, Phenol, p-Xylol, Naphthalin* u. *Benzophenon*. Für Eis wird die Abhängigkeit der spezif. Wärme c von der Temp. durch die empir. Gleichung $c = 0,485 + 0,000914 t - 0,00000546 t^2$ für tiefe Temp. (von $-41,8^{\circ}$ an abwärts) wiedergegeben. Die berechneten Werte werden mit denen anderer Forscher verglichen. Vff. erhalten für 0° den Wert 0,485 während er von NERNST zu 0,622 berechnet wurde, die extrem hohen Werte von NERNST in der Nähe des F. führen die Vff. auf Spuren von Verunreinigungen zurück. Die latente Schmelzwärme des Eises wird zu 79,42 cal. berechnet. Die latente Schmelzwärme von Methylalkohol (F. -97°) ergab sich zu 16,40 cal., von Bzl. (F. $5,49^{\circ}$) 30,56 cal., die Gefrierpunktskonstante (molekulare Gefrierpunkterniedrigung $\times 100$) 5025,5 (nach NERNST 4900). Die latente Schmelzwärme von Aceton (F. $-94,6^{\circ}$) ist 19,60 cal. Die spezif. Wärmen dieser Verbb. bei verschiedenen Temp. sind in Tabellen u. Kurven wiedergegeben. Die mittleren spezif. Wärmen im Temperaturintervall $-183,6$ bis $-78,2^{\circ}$ sind von p-Xylol 0,201, Phenol 0,167, Benzophenon 0,140, Naphthalin 0,140. Ein Vergleich der Molekularwärmen der organ. Verbb. zeigt deutlich eine Abhängigkeit von der Konst. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1—9. Montreal [Can.] MC GILL Univ.)

JOSEPHY.

M. Czerny und G. Hettner, *Messungen der thermischen Gleitung von Gasen*. Vff. erbringen den Nachweis für die Existenz einer therm. Gleitung in Gasen, indem sie ein Gas zwischen zwei parallelen Metallplatten durchströmen lassen. Eine der Platten befindet sich auf konstanter Temp., während an der anderen in der Strömungsrichtung des Gases ein Temperaturgefälle besteht. Es entsteht dann eine therm. Gleitströmung parallel zu den Platten. Durch das Temperaturgefälle der einen Platte hat die Strömung ihre größte Geschwindigkeit an der Oberfläche dieser Platte, wodurch diese einen Impuls entgegen der Stromrichtung erhält. Nach der Platte mit konstanter Temp. nimmt die Strömungsgeschwindigkeit ab u. überträgt auf diese einen Impuls in der Stromrichtung. Die auf die Platten ausgeübten Tangentialkräfte sind aus den Konstanten des Gases, der Temp. u. dem Abstand der beiden Platten zu berechnen. Andererseits wurde die Tangentialkraft mittels einer von den Vff. angegebenen Versuchsanordnung an *Luft, He* u. *H₂* gemessen. Es ergab sich in der Größenordnung eine Übereinstimmung zwischen den gemessenen u. berechneten Werten. Dem Absolutwert nach waren die beobachteten Werte zu hoch. Die Messungen ergeben eine strenge Proportionalität zwischen dem Radiometereffekt (der Tangentialkraft) u. dem Gasdruck. (Ztschr. f. Physik 30. 258—67. 1924. Berlin.)

BECKER.

A₂. Kolloidchemie. Capillarchemie.

H. R. Kruyt und Conmar Robinson, *Lyophile Kolloide und das Gesetz von*

Poisseeuille. Vf. gelangen nach Diskussion der Arbeiten von HESS, FREUNDLICH u. SCHALEK, SZEGVARI, OSTWALD, u. auf Grund ihrer Verss. mit $\frac{1}{4}\%$ ig. *Gelatinosol* in einem abgeänderten Viscosimeter von HESS, zur Schlußfolgerung, daß aus rein primären Teilchen bestehende Sole immer dem Poisseuilleschen Gesetz gehorchen, aber daß Abweichungen erst auftreten, wenn die primären Teilchen sich zu größeren Aggregaten vereinigt haben, — sei es infolge einer Temperaturgelatinierung, sei es infolge langsamer oder rascher Ausflockung. Während das frische V_2O_5 -Sol dem Poisseuilleschen Gesetz gehorcht, zeigen alte Sole erhebliche Abweichungen. In diesen Solen, die Doppelbrechung aufweisen, (wie die von Na-Stearat) sind sehr lange nadelförmige Teilchen. Vf. stellen daher die Tatsache fest, daß die Abweichungen vom Poisseuilleschen Gesetz erst in Erscheinung treten in Ggw. zusammengesetzter Teilchen. Über die diesbezügliche Erklärung kann man verschiedener Ansicht sein. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 735—40. 1924. Utrecht, van't Hoff-Labor.) K. WOLF.

L. Dede und **Th. Walther**, *Die Darstellung kolloidaler Elemente durch photochemische Zersetzung ihrer gasförmigen Hydride. I. Die Darstellung des kolloiden Arsens.* Wird *Arsenwasserstoff* durch Einw. von kurzwelligen Strahlen unter W. zerlegt, so entsteht kolloides *Arsen*. Verd. Lsgg. sind gelb, konzentriertere rot bis rotbraun, stärker konz. blau bis blauviolett. Nur die blauen Lsgg. sind schlechter haltbar, verd. Lsgg. halten sich einige Monate. Mit der Zeit tritt eine Aufhellung durch Oxydation des kolloiden *As* zu As_2O_3 ein. Gegen Zusatz von Elektrolyten sind die Lsgg. in der Kälte unempfindlich. Die salzsaure Lsg. scheidet beim Kochen *As* aus, die alkal. zeigt Aufhellung durch Oxydation. Der aus reinem Zn_3As_2 mit 3-n. HCl entwickelte AsH_3 , wird durch mit W. gefüllte Quarzzyylinder geleitet, die mittels Quarzlampe bestrahlt werden. Nach 10 Minuten tritt Gelbfärbung ein, die bei längerer Bestrahlung intensiver wird. Konz. der blauen Lsgg. ca. 0,37%, der roten 0,22%, der gelben 0,09% *As*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 99—102. Nauheim, Inst. f. Quellenforsch.) LASCH.

H. Freundlich und **F. Oppenheimer**, *Über die Krystallisationsgeschwindigkeit unterkühlter wässriger Sole.* Die Krystallisationsgeschwindigkeit des W. wird durch kolloid gel. Stoffe, deren Teilchen nicht kugelig sind, erhöht, während kugelige Teilchen ebenso wie echt gel. Stoffe die Krystallisationsgeschwindigkeit erniedrigen. Zuerst wurde von BRAUN (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 1168; WALTON u. BRAUN 38. 317. 1161; C. 1919. I. 75. 1917. I. 363) für Fe_2O_3 -Sole eine Erhöhung der Krystallisationsgeschwindigkeit festgestellt. Dieses Sol hat blättchenförmige Teilchen. V_2O_5 -Sole haben stäbchenförmige Teilchen, die im frischen Sol noch nicht vorhanden sind. Dem entsprechend nimmt die Erhöhung der Krystallisationsgeschwindigkeit mit dem Alter des Soles zu. Im Ganzen wurden 22 Sole bzw. Emulsionen u. Suspensionen bei Temp. zwischen -3 u. -7° untersucht u. obige Gesetzmäßigkeit festgestellt. Andere Eigenschaften der Sole, wie Größe der Teilchen, hydrophober oder hydrophiler Charakter haben auf die Krystallisationsgeschwindigkeit keinen Einfluß. Die Erhöhung der Krystallisationsgeschwindigkeit erklärt sich wahrscheinlich daraus, daß die den kugeligen Teilchen benachbarten Wassermoleküle sich an diesen mit bevorzugter Richtung anlagern u. sich die Krystallisation an diesen gerichteten Molekülen rascher fortpflanzt als an ungeordneten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 143—48. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. physikal. Chemie.) LASCH.

N. K. Adam, *Die Struktur von Oberflächenhäuten auf Wasser.* Vf. bespricht seine aus den experimentellen Ergebnissen früherer Arbeiten (vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 103. 687; C. 1923. III. 1294) gewonnenen Vorstellungen über die Anordnung u. die Kraftfelder der Molekeln in dünnen Oberflächenhäuten auf W. Die KW-stoffketten stehen untereinander parallel u. senkrecht zur W.-Oberfläche,

u. die polare Endgruppe ist gegen das W. gerichtet; die Dicke des Häutchens (26 Å.) entspricht bei Stearinsäure der röntgenometr. ermittelten Länge der Molekel. Bei kleinen seitlich ausgeübten Drucken sind die Endgruppen dicht gepackt, aber die KW-stoffketten berühren sich nicht; die unteren Teile der Kompressionskurven sind daher für jede Körperklasse charakterist. u. von dem Querschnitt der betreffenden Endgruppen abhängig. Bei größeren Drucke passen sich die Endgruppen in Einbuchtungen der KW-stoffketten ein, die sich unmittelbar aneinanderlegen. Der obere Teil der Kompressionskurve ist daher für die höheren Glieder verschiedener homologer Reihen gleich u. entspricht der Kompressibilität u. dem Querschnitt (20,7 Å.) dicht gepackter KW-stoffketten; der Packungswechsel bei Druckänderung ist reversibel. Bei Körpern, deren Endgruppen zu groß oder zu unsymmetr. sind, um sich in die KW-stoffketten einpassen zu können (Nitrile, α -Bromfettsäuren u. a.), ist die molekulare Anordnung druckbeständig. Bei Phenolen mit langen Seitenketten z. B. sind wahrscheinlich die Bzl.-Ringe dicht in einer Ebene gepackt u. die Seitenketten vertikal nach oben, die OH-Gruppen gegen das W. gerichtet; der unter dieser Annahme berechnete Ringquerschnitt des Bzl. (23,8 Å.) stimmt mit dem röntgenometr. ermittelten (23,3 Å.) überein. Die Erhöhung des Endgruppenquerschnitts durch Einführung einer Doppelbindung in α -Stelle zur COOH-Gruppe beruht anscheinend auf einer Knickung der Kette, die die Packung erschwert. Substituierte Harnstoffe (z. B. Octadecylharnstoffe u. Hexadecylacetanilid) existieren in zwei Packungen mit bestimmten Übergangstemp.

Die Anziehungskräfte zwischen den polaren Endgruppen u. der Wasseroberfläche sind sehr erheblich, da sich manche Häute auf 30 dyn/cm zusammenpressen lassen; Substitutionen, die die Anziehungskraft vermindern (Methylierung von *p*-Hexadecylphenol), setzen die Stabilität des Häutchens herab. Bei genügender Drucksteigerung falten sich nebeneinanderliegende Molekeln zu Doppelschichten auf, bei denen die KW-stoffketten nebeneinander u. die polaren Endgruppen sich gegenüberliegen; aus derartigen Doppelschichten bestehen wahrscheinlich auch die Schuppen, in denen diese Verb. kristallisieren. Die Struktur gedehnter Häutchen ähnelt derjenigen zweidimensionaler Gase. Die Molekeln sind gleichfalls senkrecht zur Wasseroberfläche orientiert; die seitliche Anziehung wächst mit steigender Kettenlänge u. wird durch Doppelbindungen vom Typus der Oleinsäure stärker erniedrigt als durch solche der Elaidinsäure.

Vf. erklärt mit seiner Auffassung einige bekannte Phänomene. Der Querschnitt eines einwertigen Metallatoms ist größer als der einer KW-stoffkette, derjenige eines zweiwertigen Metallatoms kleiner als der Querschnitt zweier Ketten. Die durch Aneinanderlagerung mehrerer Molekeln fettsaurer Salze gebildeten Aggregate sind bei den Alkalisifen an der polaren, wasseranziehenden Seite, bei den Ca-Seifen an der KW-stoffseite, die KW-stoffverb. anzieht, konvex, schmiegen sich also im ersten Falle der Oberfläche von Öltröpfen in W., im zweiten Falle derjenigen von Wassertropfen in Öl an, unter jeweiliger Erhöhung der Stabilität der Emulsionen. Daraus folgt auch die Neigung der Alkalisifen zur B. kolloidaler Lsgg. in W., u. die Möglichkeit der B. kolloidaler Lsgg. der Ca-Seifen in Bzl. u. Öl. Die reinigende Wrkg. der Seifen kommt dadurch zustande, daß die Seifenmolekeln an der KW-stoffseite die Schmutzteile, an der polaren Seite Wassermolekeln festhalten u. so eine Anziehung zwischen Schmutzstoff u. W. vermitteln. (Journ. Physical Chem. 29. 87—101. Sheffield, Univ.)

KRÜGER.

Rames C. Ray, Die Adsorption von Stickstoffdioxid durch Silicagel. Die Frage, ob bei Adsorptionen durch Silicagel chem. Rkk. mit dem im Gel enthaltenen W. maßgebend sind, wird durch Verss. an N_2O_4 geprüft. Die Darst. von reinem N_2O_4 aus H_2SO_4 , HNO_3 u. As_2O_3 wird beschrieben; F. $-10,2^\circ$, Kp. $22,4^\circ$. Das Silicagel wurde durch dreistd. Erhitzen auf 200° unter Luftdurchleiten aktiviert u. gegeben-

falls durch stärkeres Erhitzen entwässert. Die Adsorptionsisothermen bei 15, 57, 80 u. 100° u. bei N₂O₄-Drucken von 11—49 mm Hg befriedigen außer bei Annäherung an die Sättigungsdrucke die Gleichung von FREUNDLICH u. sind für Gele mit 6,8—4,7% W. prakt. gleich; bei höher erhitzten, wasserärmeren Gelen ist die N₂O₄-Aufnahme infolge Abnahme des Porenvol. durch teilweises Schmelzen geringer. Bei der Adsorption des N₂O₄ gehen ca. 18% des im Gel enthaltenen W. in HNO₃ über; die Adsorptionsfähigkeit erleidet dabei keine wesentliche Einbuße. Das nicht in HNO₃ übergeführte N₂O₄ kann aus dem Gel durch h. Luft wieder ausgetrieben werden. (Journ. Physical Chem. 29. 74—86. London, Univ.) KRÜGER.

W. A. Patrick und D. C. Jones, *Studien über Adsorption aus Lösungen vom Standpunkt der Capillarität*. I. Vf. untersuchen die Adsorption organ. Fl. aus Gemischen durch Silicagel an folgenden Systemen: Ameisensäure aus Nitrobenzol bzw. Toluol; Essigsäure aus CS₂, CCl₄, Toluol, Nitrobenzol, (F = 60 — 70°), Petroleum; (F = 270 — 290°) n-Buttersäure aus PAc., Petroleum, Toluol; Bzl. aus Petroleum; Nitrobenzol aus Petroleum; Benzoesäure aus Bzl., Chlf., CCl₄, Petroleum; J aus CCl₄ bzw. Petroleum. Die Ergebnisse können nach der Gibbs'schen Theorie nicht erklärt werden. Die Adsorption ist trotz der geringen Oberflächenspannung der Lösungsm. erheblich — bis 35% des Gelgewichts, — u. die adsorbierten Mengen eines Stoffes stehen in keiner Beziehung zu der Oberflächenspannung des Lösungsm. Dagegen steigt die Adsorption aus verschiedenen Lösungsm. durchweg in der Reihenfolge, wie die Löslichkeit des gel. Stoffes abnimmt. Die Adsorptionsisotherme für das System Bzl.-Petroleum weist auf eine chem. Rk. zwischen Bzl. u. Silicagel. Vf. nehmen folgenden Verlauf des Adsorptionsvorganges an: vorzugsweise Benetzung des Gels durch geringe Mengen einer der beiden Fl. unter B. stark konkaver Oberflächen verminderten Dampfdrucks u. verminderter Löslichkeit in den V-förmigen Capillarräumen des Gels; daher weitere Entmischung, bis die in der Lsg. vorhandene Menge der durch die Oberflächenkrümmung gegebenen Löslichkeit entspricht. Die gegenseitige Mischbarkeit zweier Fl. hängt also von der Gestalt der Grenzfläche ab. (Journ. Physical Chem. 29. 1—10. John Hopkins Univ.) KRÜGER.

Wilder D. Bancroft, *Entfernung von Gashäuten*. Vf. stellt verschiedene Phänomene zusammen, bei denen adsorbierte W.- u. Gashäute eine Rolle spielen. Die Tropfen zerstäubter Flüssigkeitsstrahlen vereinigen sich bei Wrkg. schwacher elektr. Ladungen, da durch auftretende Ladungsdifferenzen ein Ladungsaustausch zwischen den Teilchen unter Durchbrechung einer auf ihrer Oberfläche verdichteten u. die Vereinigung hindernden Lufthaut stattfindet; bei stärkerer Elektrisierung dagegen tritt infolge der gegenseitigen Abstoßung gleicher Ladungen Zerstreuung der Teilchen ein. Ähnliche Beobachtungen machte Vf. beim Eintritt von Dampfstrahlen in kalte Luft. Sind die Dampfpartikeln elektr. geladen, so erfolgt die Kondensation in wesentlich dichter Form (Vermehrung der Teilchenzahl unter Abnahme der Teilchengröße wegen der elektr. Abstoßung); die „dichte Kondensation“ tritt auch bei Erniedrigung der Lufttemp. unter ca. 10° auf. Vf. nimmt an, daß die W.-Tröpfchen von einer Haut verdichteter Luft umgeben sind, die eine Berührung beim Zusammenstoß verhindert u. bei Steigerung der Temp. durch die lebhaftere Bewegung von W.-Molekeln im Dampfzustand zerstört wird; oberhalb einer gewissen Temp. (ca. 70°) ist daher keine Zerstreuung von W.-Strahlen durch Elektrisierung möglich. Die bei Entladungen aus metall. Spitzen bisweilen beobachteten Verzögerungserscheinungen, die beim Stromdurchgang durch halbkugelförmige, aus den Enden feiner Röhren hervorragende W.-Tröpfchen allgemein auftreten, sind gleichfalls auf das Vorhandensein schlechtleitender Oberflächenschichten aus W.- bzw. Gasmolekeln zurückzuführen. (Journ. Physical Chem. 29. 20—33. Cornell Univ.) KRÜGER.

B. Anorganische Chemie.

A. Gutbier, *Aus der älteren Literatur über Ruthenium*. Vf. gibt eine Zusammenstellung der Rkk. des Ru, wie sie sich bei C. CLAUS in den „Beiträgen zur Chemie der Platinmetalle“ befindet. (Dorpat [1854] Verlag von E. I. KAROW.) (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **141**. 309—11. 1924. Jena, Univ.) JOSEPHY.

J. W. Bain, *Die Doppelsalze aus Kalium- und Natriumcarbonat*. Aus der Analyse zweier gesätt. Lsgg. von K_2CO_3 u. Na_2CO_3 ergab sich für die feste Phase anscheinend die Zus. $14Na_2CO_3$ zu $1K_2CO_3$. Aus den Schwierigkeiten, das Gleichgewicht zwischen der festen Phase u. der Lsg. zu erreichen, schließt Vf. jedoch, daß ein Doppelsalz wahrscheinlich überhaupt nicht existiert. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **18**. Sekt. III. 273—74. 1924.) ZANDER.

Charles R. Bury, *Das System Zinksulfat-Wasser*. $ZnSO_4$ wurde mit W. in V-förmigen Gefäßen eingeschmolzen, im Thermostaten erst maschinell, dann vorsichtig mit der Hand gerührt, so daß die feste Phase ganz in dem einen Schenkel sich befand. Sie wurde im Dampfbad gewichtskonstant getrocknet u. als $ZnSO_4 \cdot H_2O$ gewogen. Die Löslichkeit des Hexahydrats wurde von $11-61^\circ$ bestimmt. Zwischen 40 u. 50° besteht Übereinstimmung mit den Werten von CALLENDAR u. BARNES (Proc. Royal Soc. London **62**. 147 [1897]), zwischen 25 u. 39° mit denen von COHEN (Ztschr. f. physik. Ch. **34**. 179 [1900]). Unterhalb 25° hat dieser Autor augenscheinlich das Heptahydrat in den Händen gehabt. Das Hexahydrat geht unterhalb 11° spontan u. irreversibel in das monokline Heptahydrat über, bei ca. 60° in ein anderes Hydrat, wahrscheinlich das Monohydrat; ein großer Teil davon bleibt in milchiger Suspension, die sich nur sehr schwer absetzt. Das monokline Heptahydrat entsteht am besten durch Krystallisation der übersätt. Lsg. bei -10° . Die Löslichkeit bei $7-23^\circ$ entspricht den von COHEN für das Hexahydrat angegebenen Werten. Es ist bei allen Temp. gegen die rhomb. Form instabil; ein Übergangspunkt liegt bei $24,8 \pm 0,3^\circ$, wo es im Gleichgewicht mit dem Hexahydrat ist. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 2538—41. 1924. Aberystwyth, Univ.) HERTER.

Kuverji Gosai Naik und **Mahadeo Dattatraya Avasare**, *Absorption der Halogene durch Mercurosalze*. Teil I. *Bildung und Eigenschaften einiger Komplexverbindungen des Quecksilbers*. Kurzes Referat bereits nach Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 2769; C. **1924**. I. 2677. In vorliegender Arbeit sind die Darstellungsweisen u. Eigenschaften der komplexen Halogenoquecksilberverb. ausführlich beschrieben. (Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. **1**. 75—80. 1924. Baroda [Indien], Coll.) JOSEPHY.

Alfred Stansfield und **W. V. Faith**, *Die Konstitution von Nickel-Kupfer-Sulfiden*. In Schmelzen von Gemischen von Ni u. Cu wurde S bis zur Sättigung eingetragen. Die Analysen der so erhaltenen Sulfide sind in Tabellen zusammengestellt; aus ihnen ist zu ersehen, daß stets soviel S aufgenommen ist, als zur B. der Sulfide Cu_2S u. Ni_3S_2 notwendig war. Die Sulfide bilden eine gegenseitige Lsg. u. trennen sich beim Erstarren; das eutekt. Gemisch enthält ca. $22,5\%$ Cu_2S . Beim Abkühlen der Schmelzen findet bei ca. 545° (mit Ausnahme von reinem Cu_2S) eine Wärmeentwicklung statt, was einer Umwandlung des Ni_3S_2 entspricht. Das Eutekticum hat F. 745° . (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **18**. Sekt. 3. 325—28. 1924. Montreal, MC GILL-Univ.) ZANDER.

A. Gutbier und **W. Niemann**, *Zur Frage der „isomeren Kaliumpentachlororutheniate“*. Vf. haben das von HOWE (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 547 [1904]) beschriebene Kaliumaquochlororuthenat dargestellt u. es durch Erwärmen auf 180 bis 200° in die wasserfreie Verb. $K_2[RuCl_5]$ übergeführt, die von AOYAMA (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **138**. 249; C. **1924**. II. 2134) „ β -Kaliumpentachlororuthenit“ genannt worden ist; doch wichen die Eigenschaften des von Vf. dargestellten

Präparates vollständig von denen ab, die AOYAMA dem β -Salz zuschreibt, sie stimmen vielmehr mit denen überein, die AOYAMA dem „ γ -Kaliumpentachlororuthenit“ zuschreibt. Die Lsg. des entwässerten Salzes reagiert nur dann wie das Howesche Aquosalz, wenn jenes mehrere Stdn. lang unter der Einw. von HCl gestanden hat, oder wenn seine Lsg. in verd. HCl aufgekocht worden ist. Vf. sieht keine Gründe für die Existenz eines γ -Salzes. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 141. 312—16. 1924. Jena, Univ.) JOSEPHY.

D. Organische Chemie.

Tiffeneau und A. Orehow, *Über die Wanderungsfähigkeit organischer Radikale*. Teil I. *Einführung*. (Vgl. S. 381.) Von allen organ. Rkk., bei denen Umlagerungs- bzw. Wanderungserscheinungen festgestellt worden sind, eignen sich die Pinacolin- u. Semipinacolinumlagerungen am besten dazu, die Wanderungsfähigkeit organ. Radikale zu prüfen. Aus den in der chem. Literatur veröffentlichten experimentellen Ergebnissen lassen sich bzgl. der Wanderungsfähigkeit vorerst nur wenige Tatsachen verwerten. Von arom. Radikalen läßt sich folgende Reihenfolge der Wanderungsfähigkeit aufstellen: $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ u. $p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4 > \text{C}_6\text{H}_5 > p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br} > p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl} > o\text{-(m)-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ u. $o\text{-(m)-C}_6\text{H}_4\text{Br}$; bei aliph. Radikalen ergibt sich die Reihenfolge C_4H_9 u. $\text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{C}_3\text{H}_7$; ob in diesen Fällen die Radikale mit einer geraden Anzahl von C-Atomen stets größere Wanderungsfähigkeit besitzen als die mit ungeraden C-Atomen müssen weitere Unters. zeigen. Bzgl. der Wanderungsfähigkeit gemischter Radikale (z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$) läßt sich feststellen, daß die Reihenfolge $\text{Ar} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 > \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ gilt. Die Ursachen der verschiedenen Wanderungsfähigkeit der Radikale sind noch nicht klar erkannt. Größeres oder geringeres Mol.-Gew. des Radikals steht in keiner festen Beziehung zur Wanderungsfähigkeit. Versucht man die Haftfestigkeit der Radikale zur Wanderungsfähigkeit in Beziehung zu bringen, so ergibt sich, daß die am festesten sitzenden cycl. Radikale am leichtesten wandern. Beim Vergleich der cycl. Radikale unter sich findet man ebenfalls die auffällige Tatsache, daß die Radikale, die die größte Haftfestigkeit besitzen auch die wanderungsfähigsten sind. Bzgl. der aliph. u. gemischten Radikale kann man feststellen, daß die Wanderungsfähigkeit der Haftfestigkeit umgekehrt proportional ist; für letztere gilt die Reihenfolge (vgl. oben) $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_7 > \text{C}_3\text{H}_9 > \text{C}_4\text{H}_9 > \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$, woraus sich ergibt, daß CH_3 u. C_2H_7 aus der Reihe fallen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1639—53. 1924. Hôpital Boucicaut.) HAB.

Swarts, *Die organischen Fluorverbindungen*. Zusammenfassender Vortrag. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1533—63. 1924. Gent.) HABERLAND.

Dussol, *Elektrolytische Darstellung von Dijodacetylen und Dijodoform*. Die Darst. der Verb. geschieht auf folgende Weise: 10 g KJ + 300 ccm mit Acetylen gesätt. W. werden in einem mit Zu- u. Ableitungsrohr für C_2H_2 versehenen Gefäß (Abb. im Original) mittels Pt-Elektroden 4 Stdn. mit 0,5 Amp. elektrolysiert. Die Kathode befindet sich in einer am Boden durchlöchernten oder mit Pergamentpapier verschlossenen porösen Zelle; das sich abscheidende *Dijodacetylen*, JC: CJ , ist weiß, von durchdringendem Geruch, F. ca. 80°. Zur Gewinnung von *Dijodoform*, $\text{J}_2\text{C: CJ}_2$, wird das vorige nicht isoliert, sondern durch Zugabe von HCl zum Elektrolyten werden die während der Elektrolyse nach: $3\text{NaOJ} = 2\text{NaJ} + \text{NaJO}_2$ gebildeten Prodd. zersetzt, die sich ihrerseits umsetzen nach: $\text{JO}_2\text{H} + 5\text{HJ} = 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{J}_2$; das frei gewordene J bildet mit vorigem *Dijodoform*, F. 190—191°. Stromausbeute 85%. Diese Verb. bildet sich sogleich, wenn eine J-KJ-Lsg. zur Elektrolyse angewandt wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1618—29. 1924. Toulouse, Fac. des Sciences.) HABERLAND.

Alex. McKenzie und Thomas Martin Aitken Tudhope, *Versuche über die Waldensche Umkehrung*. Teil XI. *Substitution der Hydroxylgruppe bei den sekun-*

dären Octylalkoholen durch Halogen. (X. vgl. McKENZIE u. WALKER, Journ. Chem. Soc. London 107. 1685; C. 1916. I. 361.) Veranlaßt durch die Mitteilung von LEVENE u. MIKESKA (Journ. Biol. Chem. 59. 473; C. 1924. II. 1172), teilen Vff. die Ergebnisse ihrer bisherigen Verss. mit. Die von jenen beobachtete Drehungsänderung bei Einw. von SOCl_2 auf opt.-akt. Sek. Octylalkohole wird bestätigt u. auch mit SOBr_2 erhalten, wie sie auch von PICKARD u. KENYON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1592; C. 1912. II. 113) mit HCl oder HBr festgestellt ist. *d*-2-Chloroctan wurde von höherem Drehungsvermögen, $[\alpha]_D^{20} = +33,7^\circ$, erhalten als von den bisherigen Untersuchern, ohne daß schon Gewähr für opt. Reinheit gegeben ist, die Br-Verb. dagegen von niedrigerem als bei PICKARD u. KENYON. Einw. von Ag-Acetat auf das *d*-Chloroctan lieferte einen linksdrehenden, offenbar aber teilweise racemisierten Essigsäureester. (Journ. Biol. Chem. 62. 551—56. 1924. Dundee [Schottland], Univ. of St. Andrews.) SPIEGEL.

A. Verley, Über die Konstitution des natürlichen Methylheptenons. (Antwort an Herrn V. Grignard.) Bzgl. des Befundes von GRIGNARD, DOEUVRE u. ESCOURROU (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 669; C. 1924. I. 750) daß das aus Citral erhaltene Methylheptenon hauptsächlich aus der β -Form besteht, bemerkt Vf., daß die diese Ansicht bedingenden unterschiedlichen experimentellen Ergebnisse wahrscheinlich darauf zurückzuführen sind, daß GRIGNARD mit einem Citral anderen Ursprungs gearbeitet hat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1653—55. 1924.) HABERLAND.

E. G. B. Ardagh, A. D. Barbour, G. E. McClellan und E. W. Mc Bride, Destillation von Calciumacetat. Die B. von Aceton durch Erhitzen von Ca-Acetat findet erst oberhalb 400° statt. Die besten Ausbeuten erhält man von 430 — 490° , wenn stets dafür Sorge getragen wird, daß das gebildete Aceton sofort fortgeführt wird. Je höher die Temp., desto größer der Acetonverlust beim Verbleiben desselben in der Retorte. Wahrscheinlich tritt Polymerisation ein. Zum Abtreiben der Acetonämpfe benutzt man mit Vorteil N oder CO_2 , Luft ist ungeeignet. Reines, wasserfreies Ca-Acetat stellt man her durch Sättigung von reiner Essigsäure mit CaCO_3 u. Erhitzen des Prod. auf 150° 24 Stdn. lang in einem Strome von trockenem N . (Ind. and Engin. Chem. 16. 1133—39. 1924. Toronto [Can.]) GRI.

W. H. Hatcher und G. W. Holden, Wasserstoffperoxyd als Oxydationsmittel in saurer Lösung. II. (Vgl. HATCHER, Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 17. Sekt. 3. 119; C. 1924. II. 457.) Bei der Rk. zwischen Oxalsäure u. H_2O_2 bildet sich nur CO_2 u. W ., kein CO ; die Rk. ist monomolekular. Der Verlauf der Rk. wird bei verschiedenen Temp. u. unter Zusatz von Mineralsäuren gemessen. — Na-Formiat wird durch H_2O_2 in neutraler Lsg. nicht angegriffen, wirkt aber zersetzend auf H_2O_2 -Lsgg. Bei der Oxydation der Ameisensäure mit H_2O_2 bildet sich anscheinend Perameisensäure HCOOOH . Der Verlauf der Rk. wird wie bei der Oxalsäure (Einfluß der Temp., der Konz. u. des Zusatzes von Mineralsäuren) untersucht. Die Rk. ist monomolekular. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 18. Sekt. III. 231—46. 1924. Montreal, Mc GILL-Univ.) ZANDER.

P. Karrer und B. Joos, Polysaccharide. XXX. Zur Kenntnis des „Isolichenins“. (XXIX. vgl. S. 656.) Entgegen der Angabe von PRINGSHEIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1581; C. 1924. II. 2245), wonach das Isolichenin quantitativ zu Maltose aufgespalten werden konnte, wird nachgewiesen, daß dieses Polysaccharid ein Gemisch verschiedener Kohlenhydrate ist. Durch Fehlingsche Lsg. bei alkal. Rk. gelingt die Trennung in eine unl. Cu-Verb. (A) u. eine l. (B). Die Reinigung von A u. B erfolgt durch Umfällen in wss. salzsaurer Lsg. mit A. A ist in w. W. ll., reduziert Fehlingsche Lsg. nicht, gibt mit J keine Stärkerk. $[\alpha]_D = +88^\circ$. Die Unters. der mit 5%ig. HCl erhaltenen Hydrolyseprodd. von A ergab die Anwesenheit von etwa 21% Mannose, 35% Galaktose, 45% andere Kohlenhydrate, hauptsächlich Glucose. Fraktion B: ll. in k. W., reduziert Fehlingsche Lsg. spurenweise

u. färbt sich mit J-Lsg. schwach blau. $[\alpha]_D = +148^\circ$. Die Substanz ist nicht einheitlich. Nach 2-std. Hydrolyse mit 5%ig. HCl ließ sich titrimetr. die Anwesenheit von 90,2% Galaktose feststellen. Beim Abbau des *Glykogens* mit Glycerin bei 190° konnte das von PRINGSHEIM (l. c.) beschriebene *Trihexosan* nicht nachgewiesen werden. Ferner wird darauf hingewiesen, daß die als Abbauprodukt der Stärke beschriebene *Triamylöse* (vgl. PRINGSHEIM, Die Polysaccharide, II. Aufl., 168 [1923]) ident. ist mit der β -*Hexamylöse* (vgl. hierzu KARRER u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta 5. 181; C. 1922. III. 601). (Ztschr. f. physiol. Ch. 141. 311—15. 1924. Zürich, Univ.)

GUGGENHEIM.

K. Hess, *Neue Ergebnisse der Celluloseforschung*. X. Mitteilung über *Cellulose*. (IX. vgl. WELTZIEN u. NAKAMURA, S. 949.) Der hauptsächlichste Inhalt des Vortrages ist bereits früher referiert worden (vgl. HESS, WELTZIEN u. MESSMER, LIEBIGS Ann. 435. 1; C. 1924. I. 751); die Drehwerte verschiedener Cellulosen in Kupferamminlg. ermöglichen nach der letztgenannten Arbeit eine Entscheidung darüber, ob diese Cellulosen ident. sind oder nicht. Als Ergänzung der früheren Unterss. wurden Holz- u. Baumwollcellulose^{lsgg.} untersucht u. dabei festgestellt, daß beide Cellulosearten chem. ident. sind. Desgleichen wurden verschiedene *Celluloseacetate* (Tabelle im Original) nach dem Verseifen in SCHWEIZERS Reagens bzgl. ihrer Drehung untersucht; die erhaltenen Werte zeigen geringfügige Abweichungen, die die Annahme einer grundsätzlichen Verschiedenheit der Präparate nicht zulassen. Durch besondere Reinigungsmethoden gelingt es, die Unterschiede gut auszugleichen. Reine Acetylcellulose bildet mit $C_2H_5Cl_4$ eine gut krystallisierende Doppelverb. (Abb. im Original), die alle Eigenschaften der Acetylcellulose zeigt; Zers. bei 250 bis 260°, $\alpha - 20^\circ$ (in Chlf. oder $C_2H_5Cl_4$); diese Doppelverb. mit ident. Eigenschaften bildet sich aus allen Acetylcellulosen verschiedenster Herkunft; Unterschiede, die die ursprünglichen Acetylcellulosen zeigen, müssen auf geringfügige Verunreinigungen zurückgeführt werden. — Die Tatsache, daß aus verschiedenen l. Cellulosen nach Auflösen in Kupferamminlg. u. Ausfällen Präparate erhalten werden, die kein einheitliches Verh. bzgl. ihrer Löslichkeit zeigen, daß verseifte Acetylcellulosen sich ebenso verhalten, u. daß diese verschiedenen Cellulosen mit Kupferamminlg. molekular durchreagieren (die Lsgg. sind keine echten Lsgg.) findet eine Erklärung in dem gleichartigen Verh. gewisser Silikate. Die unl. Alkali-aluminiumsilikate (künstliche Permutite, natürliche Zeolithe) vermögen sich trotz ihres festen Zustandes mit der in den sie umgebenden Lsgg. befindlichen Kationenart ins Gleichgewicht zu setzen (vgl. FREUNDLICH, Kolloidchemie u. Biologie 1924. S. 11), die Verb. reagieren so, als ob sie vollkommen gel. sind. Man kann nun die kolloidal in Schweizer-Lsg. gel. Cellulose als kolloidal gel. Permutoid auffassen, das unabhängig vom Dispersitätsgrad mit Cu molekular stets nach der gleichen Massenwirkungsbeziehung durchreagiert. Die Kräfte, die zwischen den $C_6H_{10}O_5$ -Molekülen wirksam sind, müssen auf eine Art Gitterkräfte zurückgeführt werden, die durch geringfügige Verunreinigungen, die auch durch Drehwertsbest. nicht erkennbar sind, beeinflußt werden u. Unlöslichkeit oder Krystallisationsvermögen bedingen.

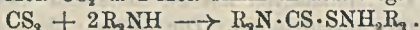
Hydrocellulose u. *Oxycellulose* liefern Cu-Zahlen, die der von Cellulose A gleichkommen; der überwiegend größte Teil der sogenannten Oxycellulose ist durch Säurewrkg. entstandene Cellulose A. — Zwecks Prüfung der von KARRER vertretenen Ansicht über die Identität von *Lichenin* mit Cellulose bzw. Hydrocellulose wurde mittels Cl_2 u. Na_2SO_3 aus *Cetraria islandica* Lichenin dargestellt; das erhaltene Prod. war prakt. frei von Asche u. SiO_2 u. hatte in Schweizer-Lsg. $\alpha^{20} - 2,34^\circ \pm 0,01$ (4 Äquivalente $C_6H_{10}O_5 + 10$ Mol $Cu(OH)_2$). Die Drehwertskurven (Abb. im Original) zeigen, daß Lichenin u. Cellulose nicht struktident. sind. Lichenin läßt sich, wie schon KARRER gezeigt hat, in Cellobiose überführen. Die von KARRER festgestellte

Übereinstimmung des Drehwerts von *Licheninacetat* ($[\alpha]_D - 23,8^\circ$) mit Celluloseacetat ($[\alpha]_D - 24^\circ$) läßt sich nach den Unterss. des Vfs. nicht aufrecht erhalten; reinste Licheninacetatpräparate des Vfs. hatten $[\alpha]_D - 32^\circ$, u. die Verseifungsprodd. erwiesen sich noch als erheblich verunreinigt. Vf. ist der Ansicht, daß nach dem Verlaufe der Drehwertkurven in Schweizer-Lsg. Lichenin möglicherweise ein Gemisch mehrerer Komponenten ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 993—1003. 1924. Berlin-Dahlem.)
HABERLAND.

J. W. Bain und **G. F. Kay**, *Die Einwirkung von Hitze auf Cellulose*. Nach dem trockenen Erhitzen war die *Cellulose* (Baumwolle) gelb bis braun gefärbt je nach der Temp. u. der Dauer des Erhitzens. Nach dem Auskochen mit W. wurde der Extrakt auf dem Wasserbade bis zu einem dicken Sirup eingedampft. Beim Verd. mit W. blieb ein unl. Rückstand zurück, nach dem Wiederverdampfen wurde ein schwach saurer dunkelbrauner Sirup erhalten. Mit Phenylhydrazin wurde ein gelbes Osazon (F. 202—203°) erhalten (Nadeln), das offenbar mit *Glucosazon* (F. 204°) ident. war. Die extrahierte Cellulose kann von neuem erhitzt werden u. liefert dann wieder den gleichen Extrakt, 30 g Cellulose gaben nach 3 Stdn. bei 230° 1,31% Extrakt, beim zweiten Male (1 Stde. bei 230°) 1,8%. — Beim mehrmaligen Erhitzen mit W. unter Druck auf 190—200° (er. 6 Stdn.) wurde wieder ein dicker Sirup erhalten, der Fehlingsche Lsg. stark reduzierte; ein Osazon konnte jedoch nicht erhalten werden. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 18. Sekt. III. 269—72. 1924.)
ZANDER.

B. Flürscheim, *Theorie der Substitution in aromatischen Verbindungen*. Polemik gegen die letzten Publikationen von LAPWORTH u. ROBINSON. Die „negativen“ Atome substituieren in arom. Aminen u. Phenolen nie in m-Stellung; die induzierten Polaritäten haben demnach nichts mit dem Substitutionsprozeß zu tun. (Chemistry and Ind. 44. 33—34.)
ZANDER.

G. Stafford Whitby und **G. Laurence Matheson**, *Einige Schwermetallsalze von disubstituierten Dithiocarbaminsäuren*. Im Gegensatz zu den Salzen der monosubstituierten Dithiocarbaminsäuren zeichnen sich die Schwermetallsalze der disubstituierten durch große Beständigkeit aus. Parallel damit geht ihre Einw. auf die Vulkanisation des Kautschuks; der letzteren Klasse von Verb. gehört eine ganze Reihe der wirksamsten bekannten Vulkanisationsbeschleuniger an. Die Salze wurden durch Einw. von wasserl. Schwermetallsalzen (Acetaten) auf die Kondensationsprodd. von CS_2 mit Aminen gewonnen. — Von den wasserunl. Basen wurden die NH_4 -Dithiocarbamate (Amin + CS_2 in ammoniakal. A.) mit den Schwermetallsalzen umgesetzt. Die disubstituierten NH_4 -Salze der Dithiocarbaminsäuren werden aus 1 Mol. CS_2 u. 2 Mol. Amin in äth. Lsg. erhalten:



Pentamethyldithiocarbaminsäure, $C_5H_{10}N \cdot CSSH$, Zn-Salz F. 232°, Cd-Salz F. 257°, Ni-Salz F. 295,5°. — *Diäthylidithiocarbaminsäure*, $(C_2H_5)_2N \cdot CSSH$, Zn-Salz F. 180°, Cd-Salz F. 251° (Zers.), Ni-Salz F. 236°. — *Dipropyldithiocarbaminsäure*, $(C_3H_7)_2N \cdot CSSH$, Zn-Salz F. 114°, Cd-Salz F. 160,5°, Ni-Salz F. 135,5°. — *Phenylmethyldithiocarbaminsäure*, $(C_6H_5)(CH_3)N \cdot CSSH$, Zn-Salz F. 254°, Cd-Salz F. 295° (Zers.), Ni-Salz F. ca. 300° (Zers.). — *Phenyläthylidithiocarbaminsäure*, $(C_6H_5)(C_2H_5)_2N \cdot CSSH$, Zn-Salz F. 208°, Cd-Salz F. 281°, Ni-Salz F. 271°. — *Phenyl-i-amyldithiocarbaminsäure*, $(C_6H_5)(C_8H_{11})N \cdot CSSH$, Zn-Salz F. 247°, Cd-Salz F. 222°, Ni-Salz F. 196°. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 18. Sekt. 3. 111—14. 1924. Montreal. Mc GILL-Univ.)
ZANDER.

G. Charrier und **A. Berretta**, *Oxydation von o-Chinonen*. Die Oxydation der *o-Chinone* durch verd. alkal. Lsgg. von $KMnO_4$ wird als Additionsrk., analog derjenigen an Äthylenbindungen, aufgefaßt.

$n_D^{17} = 1,448$; aus ersterem wird durch Erhitzen in A. mit Zn-Staub γ -Hepten, C_7H_{14} , erhalten, Kp. 97–98°, $D_4^{17} 0,690$, $n_D^{17} = 1,393$. — Aus *Önanthol* + PCl_5 wurden erhalten: *Heptin*, Ag-Verb. $C_7H_{11}Ag, AgNO_3$, u. die l. c. angegebenen Chloride. — Aus *Acetophenon* + PCl_5 wurde das *Monochlorid* neben wenig *Dichlorid* erhalten; aus *Propiophenon* + PCl_5 wurden isoliert; das *Monochlorid*, Kp. 90 bis 91°, wenig *Dichlorid*, Kp. 120° u. Kp. 75–80° eine flüchtige styrolartig riechende Verb., die kein Hg-Deriv. lieferte. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1629–38. 1924. École n. sup.)

HABERLAND.

Charles De Witt Hurd und **Henry J. Brownstein**, *Umlagerung von Diphenyl-p-tolylacetylhydroxamsäure*. (Vgl. HURD, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1472; C. 1923. III. 1458.) Die genannte Säure bezw. ihre Derivv. lagern sich in *Diphenyl-p-tolylmethyl-i-cyanat*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2NCO$, um. Die B. dieses i-Cyanats ist ein weiterer Beweis für die früher (vgl. JONES u. HURD, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2422; C. 1922. III. 509) aufgestellte Hypothese, daß die Umlagerung um so leichter erfolgt, wenn das in der Hydroxamsäure befindliche Radikal (in diesem Falle p-Tolyldiphenylmethyl) in freiem Zustande (vgl. GOMBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1633 [1904]) existenzfähig ist.

Versuche. *Diphenyl-p-tolylacetylchlorid*, aus der Säure + $SOCl_2$, F. 89–90°. *Diphenyl-p-tolylacetylhydroxamsäure*, $C_{21}H_{19}O_2N$, aus voriger in PAe. durch Zugabe von NH_2OH ; wird von unverändertem NH_4OH u. dessen Chlorhydrat durch Lösen in CCl_4 getrennt; hieraus weiße Krystalle, F. 146,5°, l. in Ä., Essigester, Chlf., A. u. Bzl., unl. in W. u. Lg.; alkoh. Lsg. + $FeCl_3$ gibt Rotfärbung; *Acetylerster*, $C_{23}H_{21}O_3N$, aus Lg.-Bzl. F. 135°, wl. in Lg. u. W., sonst ll. in organ. Mitteln; wird eine alkoh. Lsg. dieses Esters mit alkoh. KOH u. danach mit viel Lg. versetzt, so fällt eine geringe Menge des K-Salzes des Esters gelatinös aus; aus dem Filtrat wird durch Eindampfen ein Gemisch des unten genannten Urethans u. i-Cyanats erhalten. — Das Na-Salz des Acetylersters, dargestellt durch Mischen alkoh. Lsgg. des Esters mit C_2H_5ONa u. Zugabe von Ä. — PAe. füllt ebenfalls gelatinös aus; wird der Nd. in wenig W. gel., so entsteht unter Gasentw. ein Öl, das nach einiger Zeit erstarrt, F. 60–68°, u. das vielleicht das i-Cyanat ist; dieses Prod. gibt in konz. H_2SO_4 eine gelbe Lsg., aus der durch W.-Zusatz ein weißer Nd. ausfällt. — Das nach Entfernen des gelatinösen Nd. erhaltene Filtrat wird eingedampft u. der Rückstand mit Ä. behandelt; hierin unl. war *Diphenyl-p-tolylmethylurethan*, $C_{23}H_{23}O_2N$, F. 116–118°, Erweichen bei 114°; die äth. Lsg. enthielt *Diphenyl-p-tolylmethyl-i-cyanat*, identifiziert durch Umsetzen mit $C_6H_5NH_2$ zu *Phenyldiphenyl-p-tolylmethylharnstoff*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Ä. F. 213–215°, unl. in W. u. Lg., wl. in Ä., A. u. Bzl., ll. in Essigester. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 174–78. Evanston [Ill.], Univ.)

HABERLAND.

Marcel Delépine, *Strukturbeziehungen zwischen den Pinenen und den daraus hervorgehenden Terpincolen und Limonenen*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1655–58. 1924. — C. 1925. I. 373.)

HABERLAND.

H. Rupe, *Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen*. XVII. **E. Kopp**, *Die anomale Rotationsdispersion bei Ketonen*. (XVI. vgl. RUPE u. GLENZ, LIEBIGS Ann. 436. 184; C. 1924. I. 2688.) *Bornylencarbonsäure* (I) u. *Methylencamphercarbonsäure* (II) zeigen n. Rotationsdispersion; die $[\alpha]_D$ -Werte von II sind infolge der opt. wirksamen Konjugation der Doppelbindung höher als die von I. Das Reduktionsprod. von I, *Camphancarbonsäure* (III), dreht infolge Verschwindens der Doppelbindung bedeutend schwächer; bei III ist durch die Red. in α -Stellung ein neues a. C-Atom entstanden; bezeichnet man dieses mit B. u. den ursprünglichen opt.-akt. Komplex mit A, so können die Formen (+ A + B) u. (+ A – B) auftreten; auf letztere kann die Abnahme der Rotation ebenfalls zurückzuführen sein. — *Borneolcarbon-*

nylenäthylketon, (3-Propionylbornylen) $C_{13}H_{20}O$ (IV, R = C_2H_5), durch Zugabe von 54 g Bornylencarbonsäurechlorid in 56 ccm Bzl. zu 18 g Zinkäthyl in 50 ccm Bzl. (CO_2 -Atmosphäre, nach Einsetzen der Rk. Kühlung durch Kältemischung); nach $\frac{1}{2}$ -std. Stehen wird auf Eis gegossen u. die mit Ä. verd. Benzolschicht nach Waschen mit W. u. Na_2CO_3 mit Wasserdampf dest.; Reinigung durch Wasserdampfdest. des Semicarbazons in Ggw. von Oxalsäure; leichtbewegliches Öl, Geruch erinnert an Campher u. Bornylacetat, Kp_{10} 112,5°, D_{20}^{20} 0,9501, $[\alpha]_D^{20} = 148,51^\circ$ (in Substanz, $l = 0,5$); Semicarbazon, $C_{14}H_{23}ON_3$, aus A. weißes Pulver, F. 207—208°; Oxim, $C_{13}H_{21}ON$, aus A. Nadelchen, F. 107°, mit Wasserdampf etwas flüchtig. — α -Bornylenmethylketon (3-Acetylbornylen), $C_{12}H_{18}O$ (IV, R = CH_3), Kp_{11} 103° (nach Reinigung über das Semicarbazon), färbt sich nach einigen Wochen schwach gelblich, Geruch stärker campherartig als Äthylderiv., D_{20}^{20} 0,9561, $[\alpha]_D^{20} = 148,66^\circ$ (in Substanz, $l = 0,5$); Hydrobromid, $C_{12}H_{19}OBr$, nach zweimaliger Dest. bei Kp_{10} 87 bis 94° erhaltenes Prod. bildet aus A. weiße Nadeln, F. 63,5°; bei längerem Aufbewahren allmähliche Zers.; Semicarbazon, $C_{13}H_{21}ON_3$, aus A. weiße prismat. Nadeln, F. 217°; Oxim, $C_{12}H_{19}ON$, aus A. weiße Blättchen oder prismat. Nadeln, F. 100°; Phenylhydrazon aus A. gelbe Nadeln, F. 99°, nach kurzer Zeit zu brauner M. zerfließend; Benzalverb. $C_{13}H_{22}O$ (V), $Kp_{11,5}$ 216—218°, erstarrt erst nach langem Stehen; aus A. gelbliche Nadelchen, bei langsamem Krystallisieren hellgelbe, stark lichtbrechende Krystalle, F. 77,5°, $[\alpha]_D^{20} = 175,50^\circ$ ($l = 1$, 9,9509% ig. alkoh. Lsg.). Bei Darst. der Ketone IV werden anscheinend dimolekulare Nebenprodd. erhalten, die mit Wasserdampf nicht flüchtig sind; gelbbraune klebrige M., Kp_{12} 214—220°. Das aus dem Methylketon stammende Prod. liefert mit Phenylhydrazin weiße Blättchen, F. 185°, das aus dem Äthylketon stammende Prod., analog behandelt, F. 181°; Lsg. der Substanzen in Chlf. mit Br_2 behandelt, nimmt 1 Mol. Br auf. — 3-Camphan-carbonsäure (III), Darst. nach RUFÉ u. BRIN (Helv. chim. Acta 7. 546; C. 1924. II. 33); $[\alpha]_D^{20} = 56,00^\circ$ ($p = 8,065\%$, in A., $l = 1$); Äthylester, Kp_{10} 110°, D_{20}^{20} 0,9875, $[\alpha]_D^{20} = 58,92^\circ$ (in Substanz, $l = 0,5$), $[\alpha]_D^{20} = 59,03^\circ$ (in Bzl., $p = 9,091\%$, $l = 1$). — α -Camphyläthylketon (3-Propionylcamphan), $C_{13}H_{22}O$, Darst. analog IV; Kp_{11} 113°, Geruch cineol- oder campherartig, an faulende Pilze erinnernd; D_{20}^{20} 0,9448, $[\alpha]_D^{20} = 39,86^\circ$ (in Substanz, $l = 0,5$); Semicarbazon $C_{14}H_{25}ON_3$, aus A. (worin wl.) weißes Pulver, F. 222°; Oxim, $C_{13}H_{23}ON$, aus A. Prismen, F. 92,5°. — α -Camphylmethylketon (3-Acetylcamphan), $C_{12}H_{20}O$, Darst. analog vorigem mittels Zinkmethyl; nach Wasserdampfdest. Kp_{10} 100—100,5°, Geruch ähnlich aber stärker als voriges; das dünnflüssige Öl erstarrt in der Kälte allmählich zu Nadeln; aus A. + W. (durch Kältemischung gekühlt) Nadeln, F. 23—24°; läßt sich auf 20° unterkühlen, hierbei D_{20}^{20} 0,9493, $[\alpha]_D^{20} = 9,89^\circ$ ($l = 0,5$); auf Grund polarimetr. Messungen bei verschiedenen Wellenlängen berechnen Vf., daß das nur durch Dest. gereinigte Keton ein Gemisch von 28,6% der Form (+ A + B) u. 71,4% (+ A—B) ist. — Semicarbazon, $C_{13}H_{23}ON_3$, aus sd. A. weißes Pulver, F. 236°; aus Eg. F. 233° (wohl infolge teilweiser Verseifung); Oxim, $C_{12}H_{21}ON$, aus A. weiße Blättchen, F. 95,5°. Durch Hydrieren von IV (R = CH_3) in A. in Ggw. von Ni-Katalysator erhaltenes Keton hat Kp_{10} 97—103°, bei ca. -14° zu derben Nadeln oder Platten erstarrend; nach Umkrystallisieren aus verd. A. Kp_{10} 100,5—100,7°, F. 25°, D_{20}^{20} 0,9539, $[\alpha]_D^{20} = 82,14^\circ$ ($l = 0,5$); Semicarbazon, $C_{13}H_{23}ON_3$, weißes Pulver, F. 228°; Oxim, $C_{12}H_{21}ON$, aus A. weiße Blättchen, F. 112—113°; dieses Keton ist ein Gemisch von 67,09% (+ A + B) u. 32,91% (+ A—B); aus der Mutterlauge dieses Ketons wurde ein nach der Vakuumdest. bei tieferer Temp. erstarrendes Keton erhalten, das bei Zimmertemp. fl. blieb: D_{20}^{20} 0,954; $[\alpha]_D^{20} = 58,35^\circ$ ($l = 0,2$); Benzylidenverb. der Camphanmethylketone, $C_{19}H_{34}O$ (VI), aus den nach beiden Methoden erhaltenen Ketonen dargestellt; aus verd. A. weiße, zugespitzte Blättchen, F. 100°; $[\alpha]_D^{20} = 78^\circ$ (aus dem mit Zinkmethyl erhaltenen Keton; in

Bzl., $p = 10$, $l = 1$); $[\alpha]_D^{20} = 77,59^\circ$ (aus dem durch Red. von IV erhaltenen Keton; in Bzl., $p = 10\%$, $l = 1$).

Als Ergänzung zu einer früheren Arbeit von RUPE u. BRIN (l. c.) werden anhangsweise die opt. Daten für *Camphancarbinol* u. *Methylencamphan* gegeben: ersteres: D_D^{20} , 0,9601, $[\alpha]_D^{20} = 15,66^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = 19,73^\circ$, $[\alpha]_{Hg}^{20} = 23,21$, $[\alpha]_F^{20} = 29,86^\circ$ (in Substanz, $l = 0,5$); letzteres $\alpha_D^{20} = -0,08$, $\alpha_D^{20} = 0,11$, $\alpha_{Hg}^{20} = -0,10$, $\alpha_F^{20} = -0,15$. (LIEBIGS Ann. 440. 215—41. 1924.) HABERLAND.

A. Douglas Macallum und **G. Stafford Whitby**, *Bemerkung über die Molekularrefraktion von natürlichem und von Methylkautschuk*. Eine äth. Lsg. von Kautschuk wurde auf eine mit einer Zuckerschicht bedeckte Metallfolie getropft, bis ein Film von genügender Dicke entstanden war, der auf ein Drahtgestell aufgespannt wurde. Nachdem der Zucker herausgelöst war, wurde die Platte zuerst einige Stdn. an der Luft, dann im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 getrocknet. Die Mol.-Refr. wurde mit dem Abbéschen Refraktometer bestimmt. Die Messungen wurden a) an gereinigtem Kautschuk (Extraktion mit Aceton, Füllung mit A. aus benzol. Lsg.) u. b) an smoked sheet vorgenommen.

	n_D^{20}	D_D^{20}	M_D	V_m^{20}
a)	1,5219	0,9237	22,46	
b)	1,5208	0,9217	22,44	73,8

Die Mol.-Refr. für C_6H_8 mit einer doppelten Bindung berechnet sich zu 22,6; nach den vorliegenden Ergebnissen ist demnach im Kautschuk pro C_6H_8 -Einheit eine doppelte Bindung enthalten. — Dieselben Messungen wurden am synthet. *Methylkautschuk* vorgenommen. *Dimethylbutadien* (Kp. 69—70°, $n_D^{20} = 1,4376$) wurde durch zweiwöchiges Erhitzen auf 100° polymerisiert; der Kautschuk wurde mit A. aus der benzol. Lsg. gefällt u. im Vakuumexsiccator getrocknet. Die erhaltenen Werte waren: $n_D^{20} = 1,525$, D_D^{20} , 0,9292, $M_D = 27,03$, $V_m^{20} = 88,23$. Berechnet wird die Mol.-Refr. für C_6H_{10} mit einer doppelten Bindung zu 27,2. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 18. Sekt. 3. 191—93. 1924. Montreal, Mc GILL-Univ.) ZANDER.

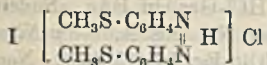
J. Böeseken und **J. S. Petrus Blumberger**, *Die Einwirkung von Jod in Chloroformlösung auf einige Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe*. (Vgl. BÖESEKEN u. GELISSEN, S. 47.) Bei längerem Stehen verbindet sich das J in Lsg. von Chlf. mit der Doppelbindung eines ungesätt. KW-stoffs, wie an der Erniedrigung des Titers der J-Lsg. beobachtet worden war. Während der kurzen Dauer einer Titration kommt eine Korrektur kaum in Frage. Zur Erklärung dieses Vorgangs nehmen Vf. an, daß J auf Chlf. im Sinne der Gleichung $CHCl_3 + J_2 \rightarrow CHCl_2J + ClJ$ unter B. von Chlorjod einwirkt, das dann weiterhin an δ -Phenyl- β -butylen angelagert wird: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_2 + ClJ \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CHCl \cdot CH_2$. Auch ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß schon geringe Mengen des in 1. Rk. gebildeten ClJ katalyt. auf die Jodierung des ungesätt. KW-stoffs wirken. In den Beispielen des *Styrols*, *Allylbenzols*, α -, β - u. γ -Phenylbutylens u. *Stilbens* wurden vergleichende Messungen der Geschwindigkeit der Jodierung vorgenommen. Die Nähe des Benzolkerns mindert die Geschwindigkeit, so daß Stilben nicht mehr jodiert wird. Demnach müssen auch die gebildeten Mengen ClJ nach der ersten Rk. nur sehr gering sein u. dürften wesentlich nur katalyt. einwirken. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 96—98. Delft, Techn. Hochsch.) HORST.

K. Brand, *Zur Kenntnis der Halochromie bei Triphenylmethan- und Azoverbindungen*. Gleichzeitig X. Mitt.: *Über Thiophenole und die farbvertiefende Wirkung der Alkylmercaptogruppen*. (Nach Versuchen mit: O. Stallmann, W. Groebe und H. Stein). (IX. vgl. BRAND u. STEIN, Journ. f. prakt. Ch. 108. 19; C. 1924. II. 1589.) Um die farbvertiefende Wrkg. der Methylmercaptogruppe mit der der OCH_3 - u. $N(CH_3)_2$ -Gruppen zu vergleichen, wurden die Molarextinktionen der halochromen Salzlsgg. nachstehend genannter Verb. spektrograph. bestimmt. Die Ergebnisse

sind graph. im Original veröffentlicht, u. es ergibt sich hieraus folgendes: bei *o*- u. *p*-Nitrophenylmethylsulfid tritt die bathochrome Wrkg. der SCH₃-Gruppe gegenüber der OCH₃-Gruppe in den entsprechenden Anisolen deutlich hervor; die Lsgg. der Nitroanisole sowohl als auch die der Nitrophenylmethylsulfide in Eg. oder A. geben auf Zusatz von konz. HCl oder H₂SO₄ halochrome Lsgg. — Bei den Azoxyanisolen u. Azoxyphenylmethylsulfiden bewirkt die Anwesenheit von SCH₃ in letzteren gleichfalls eine tiefere Färbung; Halochromie konnte bei beiden Azoxyderiv. nicht festgestellt werden, sie scheinen durch Eg.-H₂SO₄ oder HCl chem. verändert zu werden, indem die entsprechenden Azoverbb. entstehen. — Bei Azoanisolen u. Azophenylmethylsulfiden kommt die auxochrome Wrkg. der OCH₃ u. SCH₃-Gruppe in den halochromen Salzlsgg. gegenüber Azobenzol sehr deutlich zum Ausdruck. Das Absorptionsmaximum des letzteren in Eg.-HCl liegt im Ultraviolett, das von *o,o'*-Anisol liegt bei λ 490, das des *p,p'*-Deriv. bei λ 500; entsprechend der stärker farbvertiefenden Wrkg. der SCH₃-Gruppe liegen die Absorptionsmaxima der analogen SCH₃-Deriv. in Eg.-HCl bei λ 620 bzw. λ 577. Die Molarextinktion wird bei den *o*-substituierten Deriv. weniger als bei den *p*-substituierten erhöht; die Farbe wird durch *o*-Substitution mehr als durch *p*-Substitution vertieft. — Bei *o*-Methoxytriphenylcarboniumsalzen genügt der Eintritt einer zum zentralen C *o*-ständigen OCH₃-Gruppe, um ein Absorptionsmaximum im sichtbaren Spektrum hervorzurufen (alle Unterss. in Eg.-HCl); tritt eine weitere OCH₃-Gruppe *o*-ständig in einen zweiten Ring, so bewirkt dies erhebliche Steigerung der Molarextinktion u. erneute Farbvertiefung: *o,o'*-Dimethoxytriphenylcarboniumchlorid besitzt zwei Absorptionsmaxima: bei λ 577 u. 495. Wird schließlich auch die dritte C₆H₅-Gruppe *o*-ständig durch OCH₃ substituiert, so steigt die Mol.-Extinktion nicht mehr, jedoch wird das vorige Maximum bei λ 495 nach dem von 577 hin verschoben; das Maximum 577 ist entweder nach Ultrarot gewandert, oder hat sich mit dem zweiten vereinigt. Erheblich stärker bathochrom wird Substitution durch die SCH₃-Gruppe auch in allen diesen Fällen (Einzelheiten vgl. Original). — 2-Methylmercapto-5-chlor-, sowie 2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlor- u. 2,2',2''-Trimethyltrimercapto-5,5',5''-trichlortriphenylcarboniumperchloratlsgg. zeigten Absorptionskurven, die denen der entsprechenden Cl-freien Verbb. nahezu gleich waren; die Molarextinktion ist bei den Cl-haltigen Deriv. geringer, die Farbintensität geht mit der Zahl der Cl-Atome zurück. Die hyperchrome Wrkg. eines zum zentralen C-Atom *m*-ständigen Cl ist größer als die hyperchrome Wrkg. einer *o*-ständigen SCH₃-Gruppe. Die Lsgg. folgen dem Beerschen Gesetz. — Die Farbintensität von Lsgg. der *o*-Äthylmercaptotriphenylcarboniumsulfate ist bedeutend geringer als die der entsprechenden Methylmercaptoderiv. — Die Molarextinktionen der *p*-Methoxy- u. *p*-Methylmercapto-triphenylcarboniumchloride sind mehrfach größer als die der entsprechenden *o*-Verbb., diese übertreffen die *p*-Deriv. aber an Farbtiefe. Die bathochrome Wrkg. der SCH₃-Gruppe entspricht der der N(CH₃)₂-Gruppe, bei beiden ist sie größer als bei OCH₃. Malachitgrün u. Krystallviolett unterscheiden sich von den analog konstituierten Methylmercaptoverbb. sowohl bzgl. der Absorptionskurven als auch der Molarextinktion nur wenig. Weitgehende Übereinstimmung mit den N(CH₃)₂-Deriv. zeigen auch die entsprechenden *p*-Methoxytriphenylcarboniumsalze bzgl. der Absorptionskurven. Es zeigt sich demnach eine enge opt. Verwandtschaft zwischen echten bas. Triphenylmethanfarbstoffen u. Triphenylcarboniumsalzen ohne eigentliche Farbstoffeigenschaften.

Betrachtet man die Änderungen, die im Triphenylcarboniumchlorid durch Einführung auxochromer Gruppen entstehen, so ergibt sich, daß diese nicht sprunghaft, sondern stetig eintreten; aus diesem Grunde kann man annehmen, daß vom Triphenylcarboniumchlorid bis hinauf zum Krystallviolett die farbigen Triphenylmethan-deriv. alle ein gleiches Chromogen u. demnach auch gleiche Konst. besitzen.

Diese Konst. wird am besten ausgedrückt durch die einfache Komplexformel $[Ar_3C]X$; alle Triphenylcarboniumsalze haben das gleiche Chromogen $[Ar_3C]^+$, das durch Art, Zahl u. Stellung eintretender Gruppen beeinflusst wird; Verss. die Struktur des Komplexes $[Ar_3C]^+$ aufzulösen, sind einstweilen noch überflüssig, da alle Einzelheiten bzgl. der Beziehungen zwischen opt. Eigenschaften u. Molekülbau uns heute noch unbekannt sind. Den opt. Eigenschaften der halochromen Salze der Azoverbb. entspricht ebenfalls die Komplexformel (z. B. I) am besten. — Es wurde schließlich noch die Beständigkeit der Triarylcarboniumsalze



gegen Hydrolyse (durch A.) nach dem Verf. von BAEYER u. VILLIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3013 [1902]) festgestellt. Untersucht wurden; a) *o*-Methylmercaptotriphenylcarboniumchloride, -Sulfate, u. -Perchlorate, b) *o*-Methoxytriphenylcarboniumchloride, c) *o*-Äthylmercaptotriphenylcarboniumchloride u. Sulfate, d) 2-Methylmercaptotriphenylcarboniumsulfate u. -Perchlorate. Die für die Verb. a—c gefundenen Werte stimmen mit den nach dem Bayerischen Potenzgesetz berechneten leidlich gut überein; die Beständigkeit steigt in der Reihenfolge: $SC_2H_5 < SCH_3 < OCH_3$ (Tabellen im Original); bei d) versagt das Potenzgesetz vollständig; die Beständigkeit sinkt mit steigender Zahl der Cl-Atome u. liegt zum Teil erheblich unter der des nicht substituierten Triphenylcarboniumsalzes. Bei e) *p*-Methylmercaptotriphenylcarboniumchloriden weichen die nach dem Potenzgesetz berechneten von den gefundenen Beständigkeitswerten ebenfalls ab; setzt man die Beständigkeit des Triphenylcarboniumchlorids = 1, so ergibt sich für die ein-, zwei- u. dreifachen *p*-SCH₃-substituierten Derivv. e) folgende Beständigkeitsreihe: $(1 + n)$, $(1 + n)^2$, $(1 + n)^{2^2}$, analog für die f-Verbb. $(1 + n)$, $(1 + n)^5$ u. $(1 + n)^{5^2}$. Die SCH₃-Verbb. sind auch in diesem Falle weniger beständig als die OCH₃-Derivv. — Opt. Eigenschaften u. Beständigkeit gegen Hydrolyse stehen bei den untersuchten Triphenylcarboniumsalzen in keinem unmittelbaren Zusammenhang, nur innerhalb der meisten Reihen gleich substituiertes Triphenylcarboniumsalze verlaufen Farbtiefe u. Beständigkeit gegen Hydrolyse parallel. Die Beständigkeit der komplexen Triarylcarboniumsalze wird wesentlich von den um das Zentral-C-Atom gruppierten Arylresten u. deren Substituenten bestimmt; Halogen setzt die Beständigkeit herab, durch SCH₃, OCH₃ u. N(CH₃)₂ wird sie in eben genannter Reihenfolge vergrößert; in *p*-Stellung ist die Wrkg. größer als in *o*-Stellung. Auch die Ergebnisse der Unters. der Triphenylcarboniumsalze bzgl. ihrer Hydrolysebeständigkeit erlauben nicht, Derivv. wie z. B. Malachitgrün oder Krystallviolett eine von den anderen Verb. abweichende Konst. zu erteilen. (Journ. f. prakt. Ch. 109. 1—40. Gießen, Univ.)

HABERLAND.

R. D. Desai, *Jod als Katalysator für Reaktionen, die sich unter Eliminierung von Halogenwasserstoff vollziehen*. Auf die Beobachtung hin, daß CCl₄ mit (C₆H₅)₂NH ohne weiteres nicht reagiert, während in Ggw. von Spuren Jod Anilinblau gebildet wird, hat Vf. eine systemat. Unters. über die katalyt. Wrkg. des J in Angriff genommen.

Werden 2 Mol. Anilin u. 1 Mol. Benzylchlorid miteinander erwärmt u. dann in üblicher Weise aufgearbeitet, so erhält man Benzylanilin. Die Wrkg. von J ist hier schon recht bemerkbar, denn ohne J betrug z. B. bei 10 Min. langem Erwärmen auf 50° die Ausbeute 27%, mit J (1% vom Anilin) dagegen 49%. — Bei der Darst. von Dibenzylanilin aus 1 Mol. Anilin u. 2 Mol. C₆H₅CH₂Cl ist Zusatz von 2 Mol. wasserfreiem Na-Acetat von Vorteil; es ist nicht durch Alkalicarbonat ersetzbar. Die katalyt. Wrkg. des J (1% vom Anilin) ist erheblich, denn beim Erhitzen auf 97° war die Ausbeute mit J schon in 3 Stdn. völlig, ohne J erst in 7 Stdn. annähernd quantitativ. Unter anderen Bedingungen bildet sich mehr oder weniger Benzylanilin, das vom Dibenzylanilin am besten durch Überführung in die NO-Verb.

getrennt wird. — *Diphenylamin* u. $C_6H_5CH_2Cl$ (mol. Mengen) reagieren bei 105—110° träge miteinander, denn nach 8 Stdn. beträgt die Ausbeute an *Benzyl*diphenylamin, $C_{18}H_{17}N$, erst 30%. Vorteilhaft ist auch hier der Zusatz von 1 Mol. Na-Acetat. Fügt man außerdem J (0,5% vom $(C_6H_5)_2NH$ hinzu, so erzielt man in 8—10 Stdn. 90—94% Ausbeute (Rohprod.). Nadeln aus A., F. 88—88,5°, wl. in k. A., Eg., sonst ll. Färbt sich an der Luft grün, in konz. H_2SO_4 mit einem Tropfen HNO_3 oder HNO_2 blutrot. Chlorhydrat, $C_{19}H_{17}N$, HCl, mit HCl-Gas in Pae., Nadeln, hygroskop. Chlorplatinat, $2C_{19}H_{17}N$, H_2PtCl_6 , orangegelber Nd. aus A. — *p-Nitroverb.*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Mit HNO_3 (D. 1,52) in Eg. bei 15—20°. Nach Extraktion mit k. Aceton gelbe Nadeln aus Aceton, F. 163°. Die Stellung des NO_2 ergibt sich aus dem folgenden. — Das isomere [*p-Nitrobenzyl*]-diphenylamin, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5)_2$, entsteht aus $(C_6H_5)_2NH$, *p*-Nitrobenzylchlorid, Na-Acetat (mol. Mengen) u. einer Spur J (95—100°, 12 Stdn.). Gelbe Platten aus A., F. 93,5°, ll. außer in Pae. — [*p-Aminobenzyl*]-diphenylamin, $C_{19}H_{18}N_2$. Mit Zn-Staub u. alkoh. HCl. Viscoses Öl. — *Acetylverb.*, $C_{21}H_{20}ON_2$. Nadeln aus 50%ig. A., F. 165—166°. — *Benzoylverb.*, $C_{26}H_{22}ON_2$. Nadeln aus A., F. 136—137°. — *Benzylphenyl-p-phenylen-diamin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Aus obiger NO_2 -Verb. (F. 163°) mit Zn-Staub u. sd. alkoh. HCl über das Zn-Doppelsalz (Nadeln, F. 215—220°). Mkr. bräunliche Platten, F. 100—101°. Das Chlorhydrat färbt sich mit $FeCl_3$ grün, mit $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 purpurrot. — *Acetylverb.*, $C_{21}H_{20}ON_2$. Nadeln aus Ä. oder verd. A., F. 201°. — *Benzoylverb.*, $C_{26}H_{22}ON_2$. Mkr. Nadeln aus A., F. 245—246°. — Durch Erhitzen mit konz. HCl (Rohr, 170—175°, 6 Stdn.) wird die Base gespalten in $C_6H_5CH_2Cl$ u. *p-Aminodiphenylamin*, das durch seine Acetylverb., F. 158°, identifiziert wurde. —

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \left\langle \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4 \end{matrix} \right\rangle S$ *Benzylthiodiphenylamin*, $C_{19}H_{16}NS$ (nebenst.). Aus 1 Mol. *Benzyl*diphenylamin u. 2,5 Atomen S (220—225°, 8 Stdn.). Das mit 90%ig. A. extrahierte Prod. bildet mkr. gelbe Platten, F. 90,5—91°, ll. H_2SO_4 -Lsg. rotbraun, Färbung mit $FeCl_3$ in alkoh. HCl blaßrot. — *Sulfon*, $C_{19}H_{16}O_2NS$. Mit $KMnO_4$ in Aceton + Eg. Nadeln aus A., F. 211—212°, unl. in Pae. Wird auch durch Benzylieren von Thiodiphenylamin in Toluol u. nachfolgende Oxydation erhalten.

Werden mol. Mengen CCl_4 u. $(C_6H_5)_2NH$ mehrere Stdn. auf 100—105° erhitzt, so tritt keine Rk. ein, während sich in Ggw. von 0,1% J *Triphenylpararosanilin* bildet. Immerhin betrug die Ausbeute bei 20-std. Erhitzen auf 97° mit 0,2% J nur 9%. — $C_6H_5CH_2Cl$ u. $C_6H_5N(C_2H_5)_2$ reagieren bei 100° in Ggw. von Na-Acetat u. J nicht miteinander, bei 150—160° bildet sich Benzylacetat. Daher wurden 2 Mol. $C_6H_5N(C_2H_5)_2$ u. 1 Mol. $C_6H_5CH_2Cl$ mit J (1% vom $C_6H_5N(C_2H_5)_2$) 20 Stdn. auf 148 bis 150° erhitzt u. das bei der Aufarbeitung resultierende Basengemisch der fraktionierten Vakuumdest. unterworfen. Hauptprod. ist *Äthylbenzylanilin*, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, Kp.₀ 163—164°. Chlorplatinat, mkr. orangefarbene Platten. Pikrat, gelbe Prismen, F. 113—114°. (Letzteres wurde in seinen kristallograph. Eigenschaften mit Vergleichssubstanz identifiziert.) — Mit $C_6H_5N(CH_3)_2$ entsteht analog *Methylbenzylamin*, Kp.₈ 162—163°, $D_{26,5}^{26,5}$ 1,0421, $n_D^{29,5}$ = 1,6006. Pikrat, F. 128 bis 128,5° (nicht 103—103,5° oder 109°, wie in der Literatur angegeben). — Halogenbenzole u. Anilin bezw. Acetanilid reagieren in Ggw. von J bei 135—255° nicht miteinander. (Journ. of the Indian Inst. of Science 7. 235—51. Bangalore, Indian Institute of Science.)

LINDENBAUM.

Walter C. Holmes und Edward F. Snyder, *Die spektrophotometrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration und der scheinbaren Dissoziationskonstanten von Indikatoren. II. Thymolblau.* (I. vgl. HOLMES, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 627; C. 1924. I. 2454.) Aus den im Original veröffentlichten Tabellen ergibt sich für den Indicator in alkal. bezw. saurer Lsg. $K = 8,91$ bezw. 1,5. Im alkal. Bereich verläuft die Dissoziation gleichmäßig, im sauren Bereich ist sie n.

bis die „Mittelform“ (gelb) besteht (p_H 4,5—6), bei stärker sauren Lsgg. tritt merkliche Verzögerung der Dissoziation ein. Bzgl. der Best. von p_H aus den spektrophotometr. Messungen, s. Tabellen im Original. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 221—26.)

HABERLAND.

Walter C. Holmes und Edward F. Snyder, *Die spektrophotometrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration und der scheinbaren Dissoziationskonstanten von Indicatoren*. III. Bromkresolgrün. (II. vgl. vorst. Ref.) Eine reine Probe von Bromkresolgrün (Tetrabrom-*m*-kresolsulfon-phthalein) hatte in alkal. Lsg. $K = 4,68$, berechnet auf Grund spektrophotometr. Unterss. (Tabelle im Original). (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 226—29. Washington, U. S. Dep. of Agriculture.) HA.

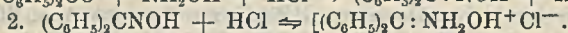
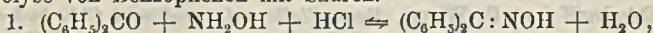
W. R. Orndorff und C. Wang, *Pyrogallolbenzein und sein Chlorhydrat*. (Vorl. Mitteilung.) Der zuerst von DOEBNER u. FÖRSTER (LIEBIGS Ann. 257. 61. [1890]) durch Erhitzen von Pyrogallol + Benzotrichlorid dargestellte Farbstoff entspricht nicht der Formel $C_{88}H_{24}O_{11} + 5H_2O$, sondern der Zus. $C_{10}H_{12}O_6$. Darst.: 2 Mol. Pyrogallol + 1 Mol. Benzotrichlorid werden auf sd. Wasserbad bis zu beendeter HCl-Entw. erhitzt, danach wird bei derselben Temp. das mit einer Vakuumpumpe verbundene Gefäß weitere 4 Stdn. erhitzt. Nach Zugabe von W. wird das gebildete Chlorhydrat des Farbstoffs durch Kochen mit W. hydrolysiert u. *Pyrogallolbenzein* aus A. u. Bzl. umkrystallisiert; dunkelgrüne Krystalle, die bei ca. 200° anfangen sich zu zersetzen. Beim Umkrystallisieren aus CH_3OH werden Krystalle mit $3H_2O$ erhalten, die Krystallwasser bei 120° abgeben. Chlorhydrat aus CH_3OH umkrystallisiert: $C_{10}H_{12}O_6 + HCl + 3H_2O$, das Krystallwasser (u. etwas HCl) wird bei 110° abgegeben. Wasserfrei wird das Chlorhydrat erhalten durch Einleiten von HCl in eine A.-Bzl.-Lsg. des Farbstoffs; es ist sehr hygroskop.; kein F. bis 300°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 290—92. Ithaca [N. Y.], Cornell-Univ.) HA.

L. Elion, *Die Einwirkung von Salpetersäure auf Benzophenonderivate*. Wie aus dem Vers. der Nitrierung von 4-Amino-3,5-dibrombenzophenon, der zu 4-Nitro-2,6-dibromphenylnitramin führte (vgl. S. 63), hervorgeht, sind die Br-Atome an der leichten Spaltung des Mol. verantwortlich. Eine Bestätigung dieser Anschauung ist vorliegender Vers. der Einw. von HNO_3 auf *N,N'*-Tetramethyl-diamino-4,4'-tetrabrom-3,5,3',5'-benzophenon (bromiertes Michlers Keton), das bedeutend energischer von HNO_3 angegriffen wird als das nicht bromierte *Michlersche Keton*. Kocht man ersteres kurze Zeit mit konz. HNO_3 , so entstehen unter Abspaltung von CO_2 aus 1 Mol. des bromierten Ketons 2 Moll. Nitro-4-dibrom-2,6-phenylmethylnitramin. Bei gewöhnlicher Temp. tritt keine Spaltung ein; es bildet sich dann nur *N,N'*-Dimethyldinitramino-4,4'-tetrabrom-3,5,3',5'-benzophenon, wohl das Zwischenprod. der ersteren Spaltungsrk., wenn man mit konz. HNO_3 kocht. — *N,N'*-Tetramethyldiamino-4,4'-tetrabrombenzophenon, $C_{17}H_{10}ON_2Br_4$, aus Michlers Keton in konz. HCl gel. mit berechneter Menge Bromwasser; Nd. aus Eg. umkrystallisieren, schwach gelbe Blättchen vom F. 165°. — Nitro-4-dibrom-2,6-phenylmethylnitramin, $C_7H_5O_4N_3Br_2$, aus A. Blättchen vom F. 91°. — *N,N'*-Dimethyldinitramino-4,4'-tetrabrom-3,5,3',5'-benzophenon, $C_{15}H_{10}O_5N_4Br_4$, aus HNO_3 umkrystallisiert Zers. 235°, unl. in A. u. Pac., l. in Bzl. u. Chlf. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 99—102. Utrecht, Univ.)

HORST.

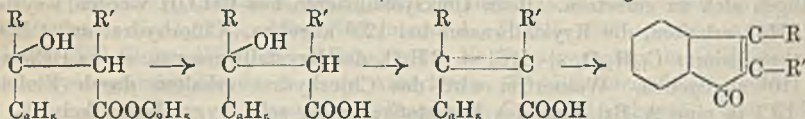
Arthur Lachmann, *Die Beckmannsche Umlagerung*. II. (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1477; C. 1924. II. 1188.) Bei der B. von Benzophenonoxim bestehen im Reaktionsgemisch die beiden Gleichgewichte 1. u. 2., u. zwar wird bei Zunahme von HCl das Gleichgewicht in 1. nach links, in alkal. Medium dagegen nach rechts verschoben; da, wie l. c. gezeigt worden ist, freies Benzophenonoxim keine Beckmannsche Umlagerung erleidet, andererseits der Umlagerung auch keine Dehydratation vorausgeht, muß ein System, das die Komponenten von 1. enthält, auch in Ggw. von W. Benzanilid bilden; die Verss. des Vfs. haben dies bestätigt.

(Tabelle des prozentual gebildeten Anilids unter verschiedenen Bedingungen vgl. Original.) Da Benzanilid jedoch auch hydrolysiert wird, finden sich unter den schließlichen Reaktionsprodd. *Anilin u. Benzoesäure*, denen vielfach noch *Phenol* beigemischt ist. Dieses bildet sich dadurch, daß Hydroxylamin teilweise in HNO_2 zers. wird u. HNO_2 sich mit Anilin zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ umsetzt. — Vf. ist der Ansicht, daß die von KUHARA (Mem. Coll. Sci. Imp. Kyoto Univ. 3. 1. [1917]) gegebene Erklärung, wonach die Umlagerung durch eine Schwächung der Bindung zwischen N u. OH bedingt wird, den Tatsachen am besten entspricht. — Die Umlagerung findet auch bei niedrigen Temp. (95°) statt. — Benzoesäure bildet sich nicht bei der Hydrolyse von Benzophenon mit Säuren.



(Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 260—65. Berkeley [Calif.], Univ.) HABERLAND.

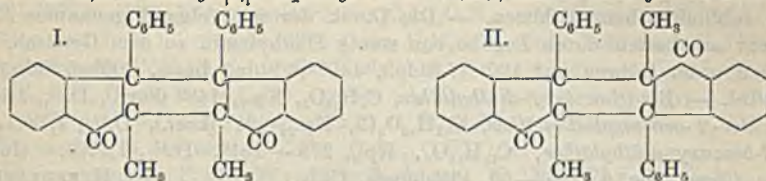
Remo de Fazi, Studien über die Indone. VI. u. VII. Mitt. VI. Über die Darstellungsmethoden der Indone. (V. vgl. Gazz. chim. ital. 54. 85; C. 1924. I. 2356.) Nach Besprechung der schon bekannten Darstellungsmethoden der Indone beschreibt Vf. eine neue, die auf der Einw. von konz. H_2SO_4 auf substituierte β -Phenylmilchsäureester beruht. Letztere werden nach SCHROETER u. WÜLFING (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1090; C. 1904. I. 1261) dargestellt.



α -Methyl- β -phenylindon, aus α -Methyl- β -diphenylmilchsäureäthylester u. konz. H_2SO_4 in der Kälte, orangefarbene Krystalle aus A., F. $87-87,5^\circ$, Ausbeute 95% der Theorie. — α -Äthyl- β -phenylindon, aus α -Äthyl- β -diphenylmilchsäureester. Die Methode ist auf alle α -substituierten β -Phenylmilchsäureester anwendbar, während sich die α -nichtsubstituierten Ester in Truxone (vgl. Gazz. chim. ital. 49. 253; C. 1920. III. 244) umwandeln. α, β -Diphenylindon, aus α, β, β -Triphenylmilchsäureäthylester.

VII. Konstitution und Synthesen der Truxone. Aus dem α -Methyl- β -phenylindon entstehen bei Bestrahlung mit Sonnenlicht zwei Dimethyldiphenyltruxone, bei Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen einer Quecksilberdampfquarzlampe ebenfalls zwei Dimethyldiphenyltruxone, von denen jedoch nur eins mit einem der ersten beiden identisch ist. Insgesamt treten also drei isomere Formen auf; theoretisch sind vier möglich. Ebenso sind von Diphenyltruxon (vgl. Gazz. chim. ital. 49. I. 242; C. 1919. III. 952) vier stereoisomere Formen möglich. Das bei $251-252^\circ$ schm. Isomere verwandelt sich bei Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen in eine gelbe Verb. (F. $184-185^\circ$), die auch die Eigenschaften der Truxone besitzt. Das andere Isomere schm. bei 224° . Nach den bisherigen Unterss. ist es wahrscheinlich, daß die Indone, die nur einen Substituenten in α - oder β -Stellung enthalten, leicht in die entsprechenden Truxone übergehen, während die zwei Alkyl oder Phenylgruppen in α - u. β -Stellung enthaltenden Indone einen gewissen Widerstand gegen die Truxonbildung aufweisen. Durch konz. H_2SO_4 werden letztere leicht in die entsprechenden Indone zurückgespalten, während sich die ersteren in diesem Falle indifferent verhalten. Dementsprechend verhalten sich auch die Indone; die nicht in beiden Stellungen substituierten sind so wenig stabil, daß sie sich schon bei ihrer B. in die entsprechenden Truxone umwandeln, die dann auch gegen H_2SO_4 beständig sind. Durch Festlegung der Ketogruppe durch Überführung der Indone in Oxime oder Phenylhydrazone verschwindet die Fähigkeit der Truxonbildung durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht.

Versuche. α -Methyl- β -phenylindon (vgl. VI. Mitteilung) wurde mehrere Tage lang täglich 4—6 Stdn. der Einw. ultravioletter Strahlen ausgesetzt. Die sich auscheidenden gelben Krystalle wurden schließlich aus A. u. Bzl. umkrystallisiert, hierbei wurden weiße Krystalle, F. 307—308°, erhalten, aus dem Filtrat unverändertes Ausgangsmaterial u. das andere Isomere, die durch A. getrennt wurden; zweites Isomere, kanariengelbe Nadeln, F. 259—260°. Die Analyse ergab für beide $C_{21}H_{24}O_2$; die eine Verb. ist demnach das α, α' -Dimethyl- β, β' -diphenyltruxon (I), die andere das α, α' -Dimethyl- β, β' -diphenyl-*i*-truxon (II); bisher steht jedoch noch nicht



fest, welches das *n.* u. welches das *i*-Deriv. ist. Cl u. Br werden nicht mehr addiert, durch konz. H_2SO_4 erfolgt Rückbildung des α -Methyl- β -phenylindons. Die farblose Verb. (F. 307°) wird durch 6-std. Bestrahlung mit Sonnenlicht gelb gefärbt, beim Aufbewahren im Dunkeln geht die Färbung wieder stark zurück, durch wenige Min. dauerndes Erhitzen auf 150° wird sie wieder vollständig farblos. Bei längerem Erhitzen bis zum F. erfolgt Spaltung zum α -Methyl- β -phenylindon. Durch ultraviolettes Licht erfolgt nach wenigen Min. Gelbfärbung, die aber nach 24 Stdn. im Sonnenlicht wieder verschwindet. Dieselbe Verb. (F. 307—308°) wurde auch aus α -Methyl- β -phenylindon durch Einw. von Sonnenlicht (10 Tage) erhalten; daneben bildete sich eine andere gelbe Verb., F. 174—176°, die möglicherweise ein drittes Isomeres der Dimethyldiphenyltruxone darstellt. — Das α -Methyl- β -phenylindonoxim, F. 198—200°, wird durch ultraviolette Strahlen nicht verändert, beim α -Methyl- β -phenylindonphenylhydrazon erfolgt auch keine Truxonbildung, aber anscheinend Umlagerung zum *i*-Phenylhydrazon. — Das β, β' -Diphenyltruxon, $C_{20}H_{22}O_2$, F. 251 bis 252°, wurde durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf β -Diphenylmilchsäureäthylester dargestellt. Durch Einw. von ultravioletten Strahlen auf dieses Truxon wurde ein neues Isomeres, F. 184—185°, dargestellt, gelbe Nadeln aus A. + W., ll. in Bzl., Chlf. u. A., l. in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe. (Gazz. chim. ital. 54. 996 bis 1000. 1000—9. 1924. Rom, Scuola Ingegneria.) ZANDER.

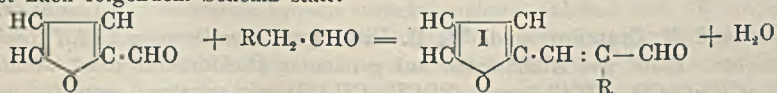
C. S. Marvel, F. L. Kingsbury und F. E. Smith, Identifizierung von Aminen. II. *m*-Nitrobenzolsulfonamide. (I. vgl. MARVEL u. SMITH, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2696; C. 1924. I. 1915.) Die nachstehend beschriebenen Sulfonamide wurden dargestellt durch Umsetzen von *m*-Nitrobenzolsulfonylchlorid mit den entsprechenden Aminen. Da die aus den primären Aminen erhaltenen Derivv. l. in Alkali sind, eignen sich die Derivv. zur Trennung primärer von sek. Aminen. Dargestellt wurden folgende *m*-Nitrobenzolsulfonamide aus: Diäthylamin, F. 66°. — Di-*n*-butylamin, F. 61°. — Methylanilin, F. 100°. — Äthylanilin, F. 100,5°. — *n*-Propylanilin, F. 111,5°. — *n*-Butylanilin, F. 78,5°. — α -Naphthylamin, F. 166,5°. — β -Naphthylamin, F. 165,5°. — *o*-Chloranilin, F. 153°. — *p*-Chloranilin, F. 119,5°. — *p*-Bromanilin, F. 120,5°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 166—57. Urbana [Ill.], Univ.) HABERLAND.

Leonard H. Cretcher und W. H. Pittenger, Synthesen mit β, β' -Dichlordiäthyläther. Einw. von Alkoholaten auf genannten Dichloräther führt zu Äthern $ROCH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ bezw. $(ROCH_2 \cdot CH_2)_2O$; mit primären arom. Aminen entstehen Morpholine $RN(CH_2 \cdot CH_2)_2O$, mit den Na-Salzen organ. Säuren die Ester $ROCO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ bezw. $(ROCOCH_2CH_2)_2O$. — Folgende Verb. wurden dargestellt: β -Chlor- β' -methoxydiäthyläther, $C_6H_{11}O_3Cl$, Kp.₇₄₄ 169° (korr.),

D.¹⁵₁₅ 1,0562, l. in A. u. Ä., wl. in W. — *Bis*-(β -methoxy)-diäthyläther, C₈H₁₄O₃, Kp.₇₃₆ 161,5°, D.¹⁵₁₅ 0,9514. — *Bis*-(β -äthoxy)-diäthyläther, C₈H₁₈O₃, Kp.₇₃₇ 187°, D.¹⁵₁₅ 0,9149. — *Bis*-(β -propoxy)-diäthyläther, C₁₀H₂₂O₃, Kp.₇₃₇ 219°, D.¹⁵₁₅ 0,8877. — *Bis*-(β -butoxy)-diäthyläther, C₁₂H₂₆O₃, Kp.₇₄₁ 250—252°, D.¹⁵₁₅ 0,8847. Die vier letztgenannten Äther sind l. in A. u. Ä., die Löslichkeit in W. nimmt mit steigendem Mol.-Gew. ab, die Verbb. sind in k. W. leichter l. als in h. W. — *4-p-Tolylmorpholin*, C₁₁H₁₅ON, Kp.₃₀ 167° (korr.), F. 51° (aus A.). — *4- β -Naphthylmorpholin*, C₁₄H₁₅ON, Kp.₃₀ 239° (korr.), F. 90°. — *4- α -Naphthylmorpholin*, C₁₄H₁₅ON, F. 83°, sublimiert beim Erhitzen. — Die Darst. der nachfolgend genannten Ester geschieht am besten durch Zugabe von wenig Diäthylamin zu dem Gemisch, das im Ölbad unter Rühren auf 190° (7 Stdn.), 140° (3 Stdn.) bzw. 200° (5 Stdn.) erhitzt wird. — *Bis*-(β -acetoxy)-diäthyläther, C₈H₁₄O₅, Kp.₂₆ 148° (korr.), D.¹⁵₁₅ 1,1078. — β -Chlor- β' -benzoxydiäthyläther, C₁₁H₁₃O₃Cl, Kp.₂₆ 191° (korr.), D.¹⁵₁₅ 1,1841. — *Bis*-(β -benzoxy)-diäthyläther, C₁₈H₁₈O₅, Kp.₂₁ 279—281°, D.¹⁵₁₅ 1,1701. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 163—66. Pittsburgh, Univ.) HABERLAND.

Phuldeo Sahay Varma und Dattatreya Anant Kulkarni, *Nitrierung mittels einer Mischung von Nitrosulfon- und rauchender Salpetersäure*. Durch Einleiten von SO₂ in rauchende HNO₃ (D. 1,502) wurde eine 40—50%ig. Nitrosulfonsäure hergestellt u. die Mischung (in den meisten Fällen bei 30°) zur Nitrierung benutzt, wobei sich ergab, daß dieses Gemisch, da es sehr gut dehydratisierend wirkt, sich zur Nitrierung besser eignet als HNO₃ + H₂SO₄. Als Reaktionsprodd. wurden erhalten: aus Bzl. Nitrobenzol; Krystalle von Nitrosulfonsäure sind ohne Wrkg. auf Bzl.; die beste Ausbeute an Nitrobenzol wird erhalten, wenn 1 Teil Bzl. mit ca. 4 Teilen des Gemischs behandelt wird; bei gelindem Erwärmen wird auch Dinitrobenzol gebildet; die B. des Dinitroderiv. wird durch Ggw. von wenig J begünstigt. — Aus 25 g Toluol wurden erhalten: 12 g o-, 10 g o + m- u. 5 g p-Nitrotoluol. — m-Xylol lieferte 4-Nitro-m-xylol, Kp. 235—238°. — Aus Mesitylen: Nitromesitylen; aus Naphthalin: α -Nitronaphthalin; Anthracen verkohlte u. gab geringe Menge Anthrachinon; Chlor-, Brom- u. Jodbenzol gaben die entsprechenden p-Nitroderivv. Aus 7 g o-Nitrophenol + 12 g Nitriergemisch wurde 2,5-Dinitrophenol, C₆H₄O₅N₂, F. 103—104°, erhalten; aus 9 g o-Nitrophenol + 36 g Nitriergemisch wurde ein Gemisch von 2,5-Dinitrophenol, 2,4,5-Trinitrophenol, C₆H₃O₇N₃, F. 94—96° u. noch nicht identifizierten Prodd. mit F. 85—86° u. 78—82° (aus A.) erhalten. Phenol selbst wird sofort verkohlt. — Aus p-Nitroanilin (in Aceton) u. dem Gemisch wurden erhalten: 2,4-Dinitroanilin u. 2,4,6-Trinitroanilin, F. 186—188°; aus Benzaldehyd (5 g) + 7 g Nitriergemisch: Benzoesäure, mit 20 g Nitriergemisch m-Nitrobenzoesäure; aus Salicylsäure: 5-Nitrosalicylsäure, F. 224—225°; aus m-Kresotinsäure: 6-Nitro-m-kresotinsäure, F. 216—217°; aus p-Kresotinsäure (in Aceton): 3-Nitro-p-kresotinsäure; aus o-Kresotinsäure (in Aceton): 5-Nitro-o-kresotinsäure, F. 195—198°; aus Benzanilid (in Aceton): Nitrobenzanilid, F. 156°. Anilin, Mono- u. Dimethylanilin (auch in Ggw. von Lösungsm.) wurden verkohlt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 143—47. Benares [Ind.], Hindu-Univ.) HABERLAND.

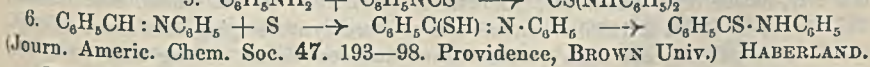
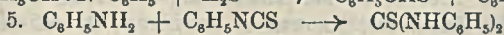
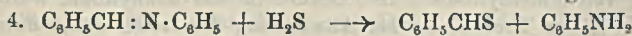
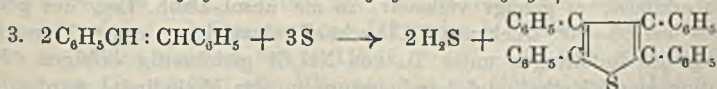
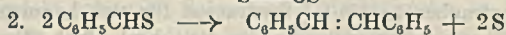
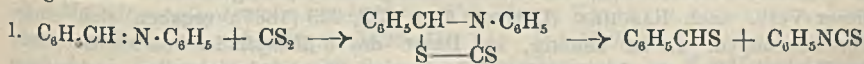
D. Iwanow, *Kondensation von Furfurol mit aliphatischen Aldehyden*. Die Kondensation des Furfurols mit aliphat. Aldehyden der allgemeinen Form R·CH₂·CHO findet nach folgendem Schema statt:



Die Umsetzungen wurden durchgeführt, indem 1½ Mol. Furfurol + 2 Mol. Aldehyd + 30 g (NaOH 20%ig. Lsg.) unter allmählicher Zugabe von 1 kg Eis 5 Stdn. geschüttelt wurden; danach wird mit Essigsäure (nicht mit Mineralsäuren,

die den Furfurolring öffnen) neutralisiert u. das Kondensationsprod. mit Ä. extrahiert. Dargestellt wurden: α -Furfurylidenäthanal (I, R = H), weiße Krystalle, F. 51,5°, Kp.₁₀ 97°, Geruch zimmtartig; Semicarbazon, weiße Krystalle. F. 219,5° (Block Maquenne), 0,588 g sind l. in 100 ccm A. (22°); Oxim, C₇H₇O₂N, weiße Nadeln, F. 110—111°; Phenylhydrazon, C₁₃H₁₃ON₂, goldgelbe Krystalle, F. 125—126°; der Aldehyd gibt eine feste Disulfidverb.; Hydrierung in äth. Lsg. (Pt-Mohr) führt zu einem unangenehm riechenden Alkohol. — 1-(α -Furfuryliden)-propanal, C₈H₇O₂ (I, R = CH₃), gelbes, stark lichtbrechendes Öl, Kp. 227—228° (korr.), Kp.₁₁ 100°, Kp. 155°, D.^{13.5} 1,1022, n_D^{13.5} = 1,613; Semicarbazon, C₉H₁₁O₂N₃, weiße Krystalle, F. 250,5—251,5°, 0,1644 g sind l. in 100 ccm A. (22°); Oxim, C₈H₉O₂N, weiße Blättchen, F. 108—109°; Phenylhydrazon, C₁₁H₁₄O₂N₂, gelbe Nadelchen, F. 143—144°. — 1-(α -Furfuryliden)-butanal, C₉H₁₀O₂ (I, R = C₂H₅), gelbes Öl, Kp. 234—235° (korr.), Kp.₁₄ 112—113°, D.¹⁰ 1,065, n_D¹⁰ = 1,595; Semicarbazon, C₁₀H₁₃O₂N₃, weiße Krystalle, F. 220—221°; 0,537 g sind l. in 100 ccm A. (22°); Oxim, C₉H₁₁O₂N, anfangs ölig, nach einigen Wochen erstarrend, F. 67—68°; Phenylhydrazon, C₁₅H₁₆ON₂, gelbe Nadeln, F. 97 bis 97,5°; eine Disulfidverb. konnte aus diesem Aldehyd nicht erhalten werden. — 1-(α -Furfuryliden)pentanal, C₁₀H₁₂O₂ (I, R = C₃H₇), Farbe u. Geruch wie die vorigen Deriv.; Kp. 245—246° (korr.), Kp.₁₄ 120—121°, D.²³ 1,0299, n_D²³ = 1,5744; Semicarbazon, C₁₁H₁₅O₂N₃, weiße Krystalle, F. 176—177°; 2,504 g sind l. in 100 ccm A. (22°); Oxim, C₁₀H₁₃O₂N, aus PAc. weiße Nadeln, F. 75,5—77°; Phenylhydrazon, goldgelbe Nadeln, F. 81—82°, leicht zersetzlich; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 147°; eine Disulfidverb. entstand nicht. — 1-(α -Furfuryliden)heptanal, C₁₂H₁₆O (I, R = CH₃(CH₂)₄), Kp. 275—276° (korr.), Kp.₁₁ 135—136,5°, D.¹⁴ 0,9761, n_D¹⁴ = 1,534; Semicarbazon, C₁₃H₁₉O₂N₃, weiße Krystalle, F. 134°; 4,014 g sind l. in 100 ccm A. (22°); Oxim, ölig; Phenylhydrazon, gelbe Krystalle, wenig beständig, an Luft schwarz werdend, F. 80—81,5°; eine Disulfidverb. bildet sich nicht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1658—65. 1924. Nancy, Fac. des Sc.) HABERLAND.

Lucius A. Bigelow, Die Reaktion zwischen Benzalanilin und Schwefelkohlenstoff bei hoher Temperatur und hohem Druck. In einem Eisenautoklaven wurden 100 g Benzalanilin + 100 g CS₂ auf 230° erhitzt; die Feststellung der Druck-Temp.-Kurve ergab, daß eine Rk. zwischen beiden Komponenten bei 170° u. 19 at beginnt. 2-std. Belassen des Gemisches unter diesen Bedingungen führte zur B. folgender Reaktionsprod.: Phenylsenföl, Thiocarbanilid, Stilben, Thiobenzanilid, aus A. gelbe Tafeln, bei 95—97° erweichend, F. 98°, u. Tetraphenylthiophen, aus Bzl. weißes Krystallpulver, F. 183—184°. Die B. dieser Verb. hat vermutlich nach folgenden Rkk. stattgefunden:



(Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 193—98. Providence, BROWN UNIV.) HABERLAND.

Henry Gilman und Russell M. Pickens, Die Beziehung einiger aromatischer Typen zur physiologischen Wirkung. Lokalanästhetica, die den Furan-, Thiophen- und Pyrrolkern enthalten. Auf Grund der anästhesierenden Wrkg. von Novocain (β -Diäthylaminoäthylester der p-Aminobenzoesäure) u. der arom. Eigenschaften, die die drei genannten heterocycl. Ringe zeigen, haben Vf. die β -Diäthylamino-

äthylester der 2-Furan-, 2-Thiophen- u. 2-Pyrrolcarbonsäure, sowie der 2-Furanacrylsäure u. Phenylpropionsäure synthetisiert u. bzgl. ihrer physiol. Eigenschaften (vgl. unten) geprüft. Die entsprechenden Ester der Benzolsulfon- u. Benzolsulfinsäuren konnten nicht dargestellt werden; beim Vers. zur Darst. des Diäthylaminoäthylesters der letzteren Säure wurden erhalten Phenyldisulfid u. s. Äthylen-diphenyldisulfon, $(C_6H_5SO_2CH_2)_2$, indem der Sulfinsäureester, $C_6H_5SO_2CH_2 \cdot CH_2N(C_2H_5)_2$ wahrscheinlich Zers. erlitt.

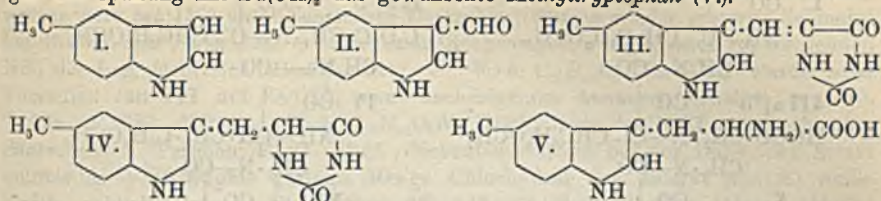
Versuche. a) Chlorhydrat des β -Diäthylaminoäthylesters der 2-Furancarbonsäure, $C_{11}H_{18}O_3NCl$, aus Brenzschleimsäurechlorid in Bzl. + β -Diäthylaminoäthylalkohol; aus h. A. Prismen, F. 127°. — b) Chlorhydrat des β -Diäthylaminoäthylesters der 2-Thiophencarbonsäure, $C_{11}H_{18}O_2NSCl$, F. 106°. — β -Diäthylaminoäthylester der 2-Pyrrolcarbonsäure, hellgelbes, aminartig riechendes Öl, das beim Stehen rot wird; Kp.₀ 165—167°; c) Chlorhydrat, $C_{11}H_{18}O_2N_2Cl$, aus h. A. schwach fleischfarbene Krystalle, F. 129°. — d) Chlorhydrat des β -Diäthylaminoäthylesters der 2-Furanacrylsäure, $C_{15}H_{20}O_3NCl$, aus h. A. gelbliche Nadeln, F. 137—138°. — e) Chlorhydrat des β -Diäthylaminoäthylesters der Phenylpropionsäure, $C_{15}H_{20}O_2NCl$, aus h. A. F. 163°. — Durch Einw. des substituierten Aminoalkohols auf Benzolsulfonylchlorid wurde in einigen Fällen eine aus A. in Blättchen krystallisierende weiße Verb. mit F. 275° erhalten, die nicht weiter untersucht wurde. Einw. von Diäthylamin auf den β -Chloräthylester der Benzolsulfonsäure führte zu s. Tetraäthyl-diaminoäthan, synthet. darstellbar aus Äthylenbromid + Diäthylamin; Chlorhydrat, $C_{10}H_{20}N_2Cl_2$, F. 187°; Chloroplatinat, $C_{10}H_{20}N_2PtCl_6$, F. 234°; Chloraurat, F. 198°. — Benzylester der 2-Furancarbonsäure, $C_{12}H_{10}O_3$, hellgelbes Öl, Kp.₁₈ 179 bis 181°, $n^{20} = 1,5550$, D.₂₀ 1,1632. — Benzylester der 2-Furanacrylsäure, $C_{14}H_{12}O_3$, hellgelb, F. 42—43°, Kp.₁₂ 201—203°, l. in Ä., Bzl., Aceton u. h. A.

Bzgl. der physiol. Wrkg. ergab sich folgendes: Bezeichnet man die anästhesierende Wrkg. einer Cocainchlorhydratlsg. mit 10, so entspricht eine gleich starke Lsg. von d dem Werte 3, von c = 2, von b = 1, a hat noch eben merkbare Wrkg. u. Diäthylaminoäthylacetat ist ohne Wrkg. Im Gegensatz hierzu wirkt eine Lsg., die 0,0001 g e enthält, nicht anästhesierend, sondern bewirkt einen etwa 15 Min. lang anhaltenden bienenstichartigen Schmerz. Die beiden letztgenannten Benzylester sind anscheinend ohne Wrkg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 245—54. Ames [Iowa].)

HABERLAND.

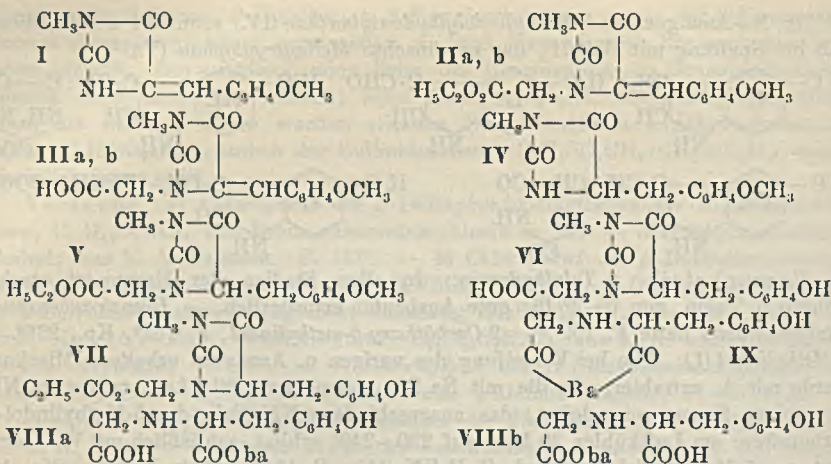
William Robson, *Der Tryptophanstoffwechsel. I. Die Synthese des racemischen Bz-3-Methyltryptophans.* Das Prod., das zu Verss. über die B. von Kynurensäure im Organismus dienen soll, wurde aus 5-Methylindol (I.) hergestellt. Für die Darst. dieser Verb. nach RASCHEN (LIEBIGS Ann. 239. 223 [1887]) ergaben sich einige Verbesserungen. Es ist unnötig, zur Darst. des 5-Methylindol-2-carbonsäureesters den Ester des Brenztraubensäure-p-tolyldiazons für sich herzustellen u. dann mit $ZnCl_2$ zu erhitzen, es genügt vielmehr, in die absol.-alkoh. Lsg. des genannten Diazons bei 65—70° trockenen HCl schnell einzuleiten, wobei Veresterung u. Schließung des Indolringes unter B. von NH_4Cl gleichzeitig erfolgen. Für die Überführung von 5-Methylindol-2-carbonsäure in das Methylindol wurden bessere Ausbeuten (57% der Theorie) als bei Anwendung der freien Säure durch Erhitzen des NH_4 -Salzes (vgl. KERMAK, PERKIN u. ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 121. 1879; C. 1923. I. 1173) erhalten. Die weitere Synthese ging über den 5-Methylindol-3-aldehyd (II.), der nach verschiedenen anderen Verss., analog dem Verf. von ELLINGER u. FLAMAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3029; C. 1907. II. 702) erhalten wurde. Verss., diesen mit Hippursäure zu kondensieren, führten infolge starker Teerbildung zu keinem befriedigenden Resultat. Dagegen wurde mit Hydantoin analog dem Vorgehen von MAJIMA u. KOTAKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3859; C. 1923. I. 322) das 5-Methylindolaldehydantoin (III.) gewonnen, das mit

2,5%ig. Na-Amalgam zu 5-Methylindolyldantylmethan (IV.) reduziert wurde; dieses gab bei Spaltung mit Ba(OH)₂ das gewünschte Methyltryptophan (V.).



Versuchssteil. *p*-Tolyldhrazin. In allen Stadien der Herst. ist starkes Rühren u. Temp. von 0—2° für gute Ausbeuten erforderlich. — *Brenztraubensäure-p*-tolylldhrazon hatte F. 159°. — *2*-Carbäthoxy-5-methylindol, F. 163°, Kp., 236°. — *5*-Methylindol (I.). Die bei Verseifung des vorigen u. Ansäuern erhaltene Mischung wurde mit Ä. extrahiert, in die mit Na₂SO₄ getrocknete äth. Lsg. trockenes NH₃ in raschem Strome eingeleitet, das ausgeschiedene NH₄-Salz der 5-Methylindol-2-carbonsäure am Luftkühler 30 Min. auf 230—240° erhitzt, schließlich mit W.-Dampf dest. — *5*-Methylindol-3-aldehyd, C₁₀H₉ON (II.), F. 151°, sll. in h. PAe. (Kp. 110 bis 120°). — *3*-Chlor-6-methylchinolin, C₁₀H₉NCl, Nebenprod. bei Darst. des vorigen mittels Chlf. u. KOH, Nadeln, F. 85,5°, von fiederartigem Geruch. — *2*-Carbäthoxy-5-methylindol-3-aldehyd, C₁₃N₁₃O₃N, aus 2-Carbäthoxy-5-methylindol nach dem Verf. von ADAMS u. LEVINE (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2373; C. 1924. I. 1186), Tafelchen (aus h. Xylol, F. 189°, ll. in absol. A. u. Ä. — *2*-Carboxy-5-methylindol-3-aldehyd, C₁₁H₉O₃N, Nadelbüschel (aus CH₂O bei schneller Kühlung) oder würfelähnliche Kryställchen (aus Xylol), Braunfärbung 235°, F. 254—255° (Zers.), l. in den üblichen Lösungsm. Gibt im Vakuum bei 220° ein Sublimat vom F. 148°, wahrscheinlich 5-Methylindol-3-aldehyd. — *5*-Methylindolaldehydantoin, C₁₃C₁₁O₂N₃ (III.), hellgelbe Krystalle (aus Eg.), F. 295—298°, swl. in Ä., Butylalkohol, Essigester u. Xylol. — *5*-Methylindolyldantylmethan, C₁₃H₁₃O₂N₃ (IV.), Nadeln (aus h. W.), F. 206—207°, sll. in Ä. u. A., wl. in h. Bzl. — *Bz*-3-Methyltryptophan, C₁₂H₁₄O₂N₂ (V.), Tafelchen (aus W. durch absol. A.), F. 259—263°, ll. in W., von sehr bitterem Geschmack. Gibt mit dem Reagens von HOPKINS u. COLE schöne Purpurfärbung, in verd., k. gehaltener Lsg. ziemlich lange haltbar, mit Br-W. Purpurfärbung, die in Butylalkohol übergeht, u. bei sorgfältiger Neutralisation starke Rk. mit Triketohydrindenhydrat. (Journ. Biol. Chem. 62. 495—514. 1924. Edinburgh, Univ.) Sp.

Dorothy A. Hahn und Alice G. Renfrew, *Synthese des Polypeptidhydantoin*s: *N*-1-Methyltyrosylhydantoin-3-essigsäure. (Vgl. HAHN, KELLEY u. SCHAEFFER, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 843; C. 1923. III. 54.) *N*-1-Methylanisalhydantoin (I) läßt sich durch Behandeln seines Na-Salzes mit Chloressigester in *N*-1-Methyl-4-anisalhydantoin-3-essigester (IIa, F. 107—108°) überführen. Ein isomerer Ester (IIb, F. 127—128°) wird durch Verestern von IIIa oder b erhalten. Diesen Estern entsprechen die beiden isomeren Säuren III (a, F. 168—169°, b F. 203—205°). Durch Hydrolyse von IIa mit HCl oder HBr, entsteht ein Gemisch von IIIa u. b, alkal. Hydrolyse führt zu IIIa. Behandlung von IIa u. b oder IIIa u. b mit HJ in Ggw. von rotem P führt zu *N*-1-Methyl-4-oxybenzylhydantoin-3-essigsäure (*N*-1-Methyltyrosylhydantoin-3-essigsäure) (VI), die auch aus V mittels HJ darstellbar ist. Der Äthylester dieser Säure (VII) kann aus VI mittels A. + HCl, aus IIIa oder b + HJ u. Eindampfen mit A. oder aus IIa u. b erhalten werden. Hydrolyse von VI war mittels Säuren nicht durchführbar; mit Ba(OH)₂ fand jedoch Aufspaltung von VII statt: unter Entw. von CO₂ u. Methylamin entstand das Ba-Salz VIIIa oder b, aus dem sich der Diäthylester leicht gewinnen ließ; die freie Säure wird später beschrieben werden.



Versuche. *N-1-Methylanisalhydantoin* (I), Darst. nach JOHNSON u. NICOLET (Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 469 [1912]), aus A. (worin wl.) weiße Nadeln oder Tafeln, F. 214—216°, ll. in sd. Eg. — *N-1-Methylanisylhydantoin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$ (IV), aus I mittels Sn + alkoh. HCl (72 Stdn. auf sd. Wasserbad); aus A. + W. weiße Nadeln oder Tafeln, F. 116—118°. — *N-1-Methyl-4-anisalhydantoin-3-essigester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$ (IIa), durch 18-std. Erhitzen von I mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ in A. wird das Na-Salz von I dargestellt, das durch 4-tägiges Kochen mit Chloressigester in Gemisch von IIa u. I, F. 115—170°, übergeführt wird; Abtrennung von IIa durch Behandeln des Gemisches mit sd. A., worin IIa ll.; nach viermaligem Umkrystallisieren aus sd. A., F. 107—108° (Prismen); wl. in k. A. u. Ä.; läßt sich durch Erhitzen auf 130—140° nicht in IIb überführen. — *N-1-Methylanisalhydantoin-3-essigsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$ (IIIb), durch 3-std. Kochen von IIa mit konz. HCl oder HBr entsteht ein Gemisch von IIIa u. b; dieses wird in sd. Eg. gel., beim Erkalten ausfallender Nd. wird mit Ä. extrahiert; in Ä. unl. Rückstand ist IIIb, F. 203—205°; aus Eg. gelbliche Tafeln. — *N-1-Methylanisalhydantoin-3-essigester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$ (IIb), durch Einleiten von HCl in alkoh. Lsg. von IIIb; aus sd. A. weiße Krystalle, F. 127—128°, unl. in h. W.; wird durch sd. konz. HCl verseift zu Gemisch von IIIa u. b; IIb ist auch darstellbar durch Verestern von IIIa. — *N-1-Methylanisalhydantoin-3-essigsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$ (IIIa), aus dem bei Darst. von IIIb erhaltenen Eg.-Filtrat durch Zugabe von W. oder aus IIa durch Verseifen mit NaOH; aus Aceton durch W. gefällt, F. 168—169°; ll. in sd. A., swl. in h., unl. in k. W., l. in h. Essigsäure, geht durch Verestern quantitativ in IIa (F. 107—108°) über; läßt sich durch Erhitzen nicht zu IIIb isomerisieren. — *Na-Salz der N-1-Methylanisalhydantoin-3-essigsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2\text{Na}$, aus IIa durch Verseifen mit wss.-alkoh. NaOH; aus A. danach aus W. umkrystallisiert, enthält die Verb. $5\text{H}_2\text{O}$ u. hat F. 110°, wobei Krystallwasser abgegeben wird; die Schmelze erstarrt danach wieder u. hat F. 310° unter Zers. u. Verkohlen; geht beim Verestern mit A. u. HCl wieder in IIa über. — *N-1-Methylanisylhydantoin-3-essigester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$ (V), aus dem Na-Salz von IV + Chloressigester, oder aus IIa durch Hydrierung in alkoh. Lsg. (Pd-Katalysator); aus A., F. 75,5—77°, ll. in h. A. u. h. W., hieraus Prismen. — *N-1-Methyl-4-oxylbenzylhydantoin-3-essigsäure*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$ (VI), aus sd. W. Prismen, F. 167—167,5°, ll. in W. u. A.; wss. Lsg. gibt mit Millonschem Reagens weißen Nd., der sofort dunkelrot wird. — *N-1-Methyl-4-oxylbenzylhydantoin-3-essigester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$ (VII), aus h. A. weiße Blättchen, F. 145—146°. — Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{Nba}$ (VIIIa bezw. b), wurde erhalten beim Verseifen von VII mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$; nach Entfernen von Methyl-

amin wird der Rückstand mit CO_2 behandelt, BaCO_3 entfernt u. konz.; auf Zusatz von Essigsäure Abscheidung von VIII, aus W. mit $3\text{H}_2\text{O}$ krystallisierend; Krystallwasser wird bei 110° unter Schmelzen abgegeben; danach wieder erstarrte Schmelze hat F. $250\text{--}260^\circ$; wss. Lsg. + Millonsches Reagens gibt weißen, rasch rot werdenden Nd., die Lsg. färbt sich allmählich rot. — Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NBa}$ (IX), wurde beim Verseifen von VII mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ohne nachfolgendes Ansäuern erhalten; aus W. Tafeln, F. $280\text{--}290^\circ$. — Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$, Diäthylester der VIII entsprechenden Säure; aus A. Prismen, F. $84\text{--}85,5^\circ$. Nebenbei entsteht bei der Darst. des Esters (mittels A. + HCl) eine geringe Menge Chlorhydrat des Esters; aus A. weiße Tafeln. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 147–63. South Hadley [Mass.], Mount Holyoke Coll.)

HABERLAND.

Robert D. Coghill und Treat B. Johnson, *Untersuchungen über Hydantoin*.

41. Mitt. Die Synthese von Hydantoinen, die im Glyoxalinring Phenolgruppen enthalten. (39. vgl. JOHNSON u. HAHN, Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 1255; C. 1921. III. 644.) Die nachstehend beschriebenen *p*-Oxyphenyl- u. *Di*-*p*-oxyphenylhydantoinen werden am vorteilhaftesten dargestellt, indem die entsprechenden *p*-Methoxyphenyl-2-thiohydantoin synthetisiert wurden; durch Digerieren mit Chloressigsäure ließen sich hieraus die *p*-Methoxyphenylhydantoin u. aus diesen durch HBr die *p*-Oxyphenylhydantoinen bereiten.

Versuche. *p*-Methoxyphenyl-*i*-thiocyanat, 50 g konz. NH_4OH (eisgekühlt) unter Rühren versetzt mit 37 g CS_2 + 37 g *p*-Anisidin in A.; nach $\frac{1}{2}$ -std. Rühren u. 2-std. Stehen wird das unl. NH_4 -Salz der *p*-Anisidylthiocarbaminsäure in W. gel., diese Lsg. mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ versetzt u. das Pb-Salz, $(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NHCS})_2\text{Pb}$, mit Wasserdampf dest., wobei das *i*-Thiocyanat übergeht; aus Ä. F. 18° . — *p*-Äthoxyphenyl-*i*-thiocyanat, Darst. analog voriger aus *p*-Phenetidin, F. $62,5^\circ$. — *p*-Nitrophenyl-*i*-thiocyanat, aus 20 g *p*-Nitroanilin in Toluol + 20 g Thiophosgen; nach Entfernung des abgeschiedenen *p*-Nitroanilinchlorhydrats wird aus der eingedampften Toluollsg. das *i*-Thiocyanat erhalten, F. 112° , Ausbeute 70%. — *3-p*-Methoxyphenyl-2-thiohydantoin, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$, aus dem erstgenannten *i*-Thiocyanat in A. + Aminoessigsäureester in Ggw. von KOH; nach $\frac{1}{2}$ -std. Erwärmen wird A. verdunstet, Rückstand mit HCl erwärmt; aus A. Nadeln, F. 214° . — *3-p*-Methoxyphenylhydantoin, aus voriger in W. durch Digerieren mit Chloressigsäure; aus h. W. Nadeln, F. 208° . — *3-p*-Oxyphenylhydantoin, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$, aus h. W. Nadeln, F. 267° , l. in A. u. Eg., unl. in Bzl., Toluol, Ä., Chlf.; gibt mit Millonschem Reagens starke Färbung. — *3-p*-Äthoxyphenyl-2-thiohydantoin, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, stabile Form: dargestellt wie *p*-Methoxyderiv.; aus h. A. Tafeln, F. 197° , l. in Aceton, sd. A., h. W., unl. in Bzl., Ä., Toluol; instabile Form: aus 9 g *p*-Äthoxyphenyl-*i*-thiocyanat + 7,5 g Aminoessigsäurechlorhydrat in A. + 6 g KOH (konz. Lsg.) durch 2-std. Kochen; das nach Konzentrieren u. Abkühlen sich abscheidende K-Salz der *p*-Äthoxyphenylthiohydantoinensäure wird in W. gel., angesäuert (HCl) u. gekocht; hieraus goldgelbe bootförmige Krystalle, F. 197° , die durch sd. HCl-haltigen A. in die stabile Form (Tafeln) übergehen. — *3-p*-Äthoxyphenylthiohydantoinensäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2\text{S} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, aus dem alkoh. Filtrat der Darst. der instabilen Form des vorigen durch Zugabe von W. u. Ansäuern; Nadeln, F. 128° (Zers.); beim Vers. die Verb. unzukrystallisieren tritt teilweise Rückbildung des Thiohydantoin ein. — *3-p*-Äthoxyphenylhydantoin, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$, aus W. Nadeln, F. 203° , l. in h. W. u. sd. A., unl. in Bzl. u. Ä. Die Überführung in das *p*-Oxyphenylderiv. durch Erhitzen mit HBr gelang nicht. — *3-p*-Nitrophenylthiohydantoin, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$, aus A. gelbe Nadeln, Zers. bei $170\text{--}172^\circ$, l. in h. A., Aceton, Eg., unl. in W., Ä. u. Bzl. — *p*-Methoxyphenylglycin, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$; Darst. nach VATER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 29. 294 [1884]), aus W. Nadeln, F. 146° . —

p-Methoxyphenylharnstoff, $C_8H_{10}O_2N_2$, aus wss. Lsg. von KCNO + Anisidinchlorhydrat; aus h. W. Tafeln, F. 168°. — 1-*p*-Methoxyphenylhydantoin,

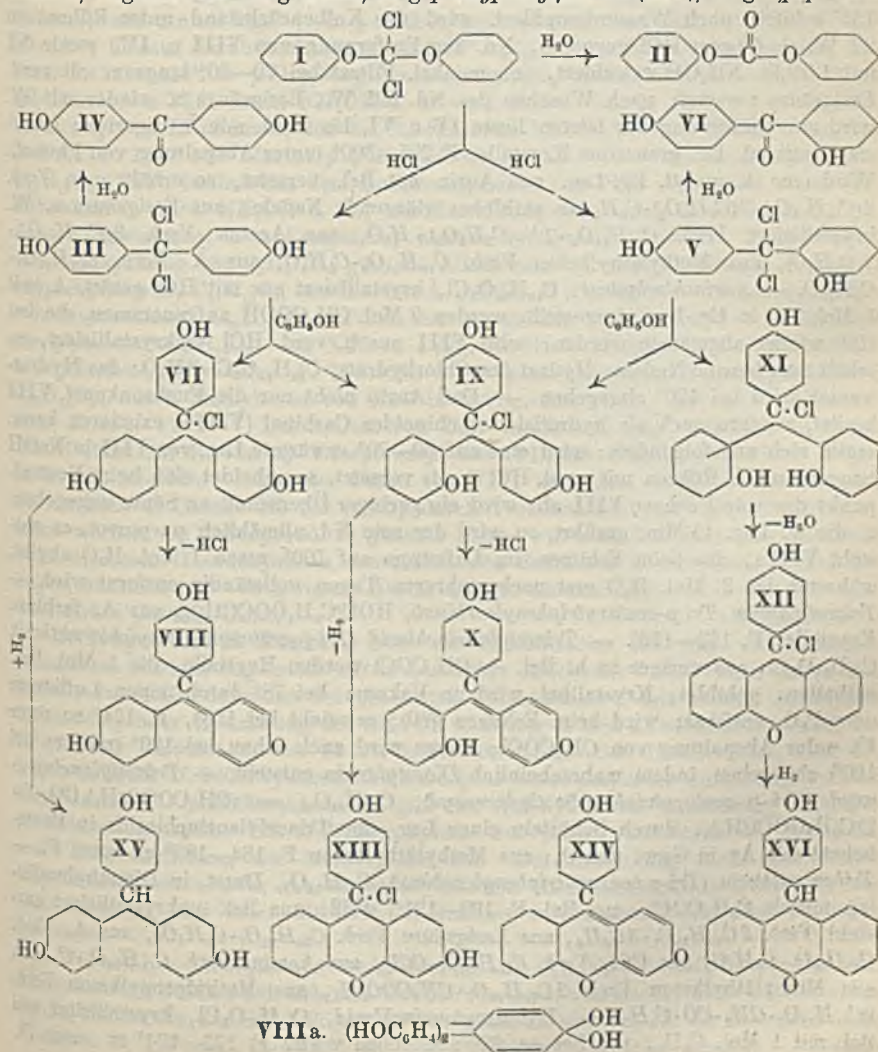
$NH \cdot CO \cdot N(C_6H_4OCH_3) \cdot CH_2 \cdot CO$, aus 15 g *p*-Methoxyphenylglycin in NaOH + 10 g KCNO durch 10 Min. langes Kochen, danach Ansäuern mit HCl u. 2 Stdn. kochen; Prismen, F. 196°. — 1-*p*-Oxyphenylhydantoin, $C_6H_5O_3N_2$, aus Essigsäure Prismen, bei 280° Zers.; unl. in h. W., w. A., Eg., Bzl., Toluol. Chlf. u. Ä., l. in Alkalien; mit MILLONS Reagens starke Färbung. — α -Amino-*p*-methoxyphenylelessigsäure, 150 g NaCN + 160 g NH_4Cl in 500 ccm W. werden 3 Stdn. gerührt mit 136 g Anisaldehyd in 400 ccm A.; durch Zugabe von 1 l W. wird das Nitril der Säure teilweise ausgefällt; der Rest des Nitrils wird der Lsg. durch Bzl. entzogen; durch Schütteln mit HCl wird das Chlorhydrat der Säure, $C_9H_{12}O_3NCl$, erhalten, Zers. bei 204°; l. in h. W. u. A. — 1-Acetyl-5-*p*-methoxyphenyl-2-thiohydantoin, $C_{13}H_{12}O_3N_2S$, aus 9,5 g der vorigen Säure in 5 ccm Eg. + 45 ccm Acetanhydrid + 4 g $NH_4 \cdot CNS$ durch $\frac{1}{4}$ -std. Erhitzen auf dem Wasserbad; gelbe Prismen, F. 165°, l. in Eg. u. h. A., unl. in W. — 5-*p*-Methoxyphenyl-2-thiohydantoin, $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, aus voriger durch Digerieren mit HCl; aus h. A. Nadeln, bei 130° rot werdend, F. 200–210° (Zers.); wl. in W. u. A. — 5-*p*-Methoxyphenylhydantoin, aus h. W. F. 188°. — 5-*p*-Oxyphenylhydantoin, $C_9H_8O_3N_2$, F. 262°, swl. in Eg., unl. in übrigen Mitteln; starke Färbung mit Millonschem Reagens. — 1,3-Di-(*p*-methoxyphenyl)-2-thiohydantoin,

$C_{17}H_{16}O_5N_2S = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot CS \cdot N(C_6H_4OCH_3) \cdot CH_2 \cdot CO$, Darst. durch 2-std. Erhitzen von 9,6 g α -Amino-*p*-methoxyphenylelessigsäure + 9,6 g *p*-Methoxyphenyl-i-thiocyanat auf 140–160°; nach 1-std. Digerieren mit W. wird das Dimethoxyderiv. mit Wasserdampf übergetrieben; aus A. Nadeln, F. 185°, unl. in Alkalien, wl. in organ. Mitteln. — 1,3-Di-(*p*-methoxyphenyl)-hydantoin, $C_{17}H_{16}O_4N_2$, kristallisiert aus der $CH_2ClCOOH$ -haltigen wss. Lsg. in Prismen u. Nadeln, letztere in Eg. gel. kristallisieren wieder als Prismen; F. 157°, unl. in Alkalien; l. in Aceton, h. W., A. u. Essigsäure. — 1,3-Di-(*p*-oxyphenyl)-hydantoin, $C_{15}H_{12}O_4N_2$, aus Essigsäure Tafeln, F. 242°, l. in Alkalien, Färbung mit MILLONS Reagens. — 5,5-Di-(*p*-oxyphenyl)-hydantoin, $C_{15}H_{12}O_4N_2$, Darst. aus der früher von BILTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1800 [1909]) beschriebenen Dimethoxyverb.; aus alkoh. Lsg. durch Eingießen in Toluol Nadeln ohne F. bis 280°; Färbung mit Millonschem Reagens. — 3,5-Di-(*p*-methoxyphenyl)-2-thiohydantoin, $C_{17}H_{16}O_5N_2S$, aus Anisyl-i-thiocyanat + α -Amino-*p*-methoxyphenylelessigsäure in Ggw. von KOH; aus h. A. Tafeln, F. 193°, l. in Aceton, A. u. Alkali, unl. in Ä., Bzl. u. Toluol. — 3,5-Di-(*p*-methoxyphenyl)-hydantoin, $C_{17}H_{16}O_4N_2$, aus h. W. Nadeln, F. 170°, wl. in h. W., A. u. Eg., unl. in Bzl., l. in Alkalien. — 3,5-Di-(*p*-oxyphenyl)-hydantoin, $C_{15}H_{12}O_4N_2$, wird ölig erhalten; erstarrt beim Abkühlen; Färbung mit Millonschem Reagens; ll. in A., Eg., Aceton u. Alkalien, unl. in W. u. Bzl. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 184–93.) HABERLAND.

Robert D. Coghill, *Untersuchungen über Hydantoin*. 42. Mitt. *Eine Methode zur Synthese von 1,5-Diarylhydantoinen: 1,5-Di-(p-oxyphenyl)hydantoin*. (41. vgl. vorst. Ref.) Die Synthese des genannten *Dioxyphenylhydantoin*s (V.) gelang auf folgendem Wege: *p*-Anisalanisidin (I.) geht durch Addition von HCN in das Nitril II. über; durch Addition von HCNO entsteht hieraus das Harnstoffderiv. III., das durch Hydrolyse in das *Dimethoxyphenylhydantoin* IV. übergeführt werden kann. Durch Behandlung mit HBr entsteht hieraus V.

Versuche. *p*-Anisalanisidin, $C_{15}H_{15}O_2N$ (I.), durch Kondensation von Anisaldehyd mit Anisidin oder durch Erhitzen einer alkoh. Lsg. von *p*-Anisaldehydcyanhydrin mit *p*-Anisidin; in diesem Falle entsteht ein Gemisch von I. u. II., trennbar durch fraktionierte Krystallisation aus A., wobei I. zuerst ausfällt; halbmond förmige Prismen, F. 146°. — (*p*-Methoxyphenylamino)methoxyphenylacetonnitril, $C_{16}H_{16}O_2N_2$ (II.), Nadeln, F. 90°; beim Umkrystallisieren findet teilweise Zers. zu I.

carbonat (II) hydrolysiert wird; ist jedoch kein W. vorhanden, so lagert I sich um in die beiden isomeren Verbb. III u. V; wird das Reaktionsgemisch in diesem Stadium hydrolysiert, so entstehen die beiden *Dioxybenzophenone* IV u. VI; ist eine Hydrolyse nicht möglich, so kondensieren III u. V sich mit einem dritten Mol. C_6H_5OH zu VII, IX u. XI. Aus VII entsteht durch Abspaltung von HCl *Aurin* (VIII), aus IX analog X, u. aus XI durch Abspaltung von H_2O *p-Oxyphenylcanthenolchlorid* (XII). Durch Abspaltung von H_2 kann IX aber auch in die unbeständige Verb. XIII übergehen, aus der sich leicht *p-Oxyphenylfluoron* (XIV) bildet. Der aus IX frei gewordene H_2 wirkt reduzierend auf VII u. XII, wodurch *Leukoaurin* (XV) u. *p-Oxyphenylcanthan* (XVI) gebildet werden. Als Durchschnittsausbeuten ergaben sich bei 10 Verss., in denen jedesmal 154 g CCl_4 , 330 g C_6H_5OH (3,5 Mol.) u. 50 g $ZnCl_2$ unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit kondensiert wurden, folgende: 90–94 g *Aurin*, 25 g *p-Oxyphenylfluoron* (XIV), 15 g *o,p',p''-Tri-*



oxytriphenylcarbinol (X), 20 g Leukoaurin (XV), 7 g *p*-Oxyphenylcanthan (XVI) u. Spuren der Ketone IV u. VI, sowie von II.

Versuche. *Diphenylcarbonat* (II), 94 g Phenol (1 Mol.) + 10 g $ZnCl_2$ + 95 g CCl_4 (0,55 Mol.) + 41 g ZnO (0,5 Mol.) werden unter Rückfluß auf 120° erhitzt, bis HCl-Entw. beendet (ca. 24 Stdn.), überschüssiges CCl_4 u. C_6H_5OH werden danach mit Wasserdampf entfernt, der Kolbenrückstand unter gutem Rühren in W. gegossen; unl. II nach Digerieren mit 5%ig. NaOH aus A. umkrystallisiert; Ausbeute (auf C_6H_5OH bezogen) 50%. — *p,p'*- u. *o,p'*-Dioxybenzophenon (IV u. VI), Darst. analog II ohne ZnO mit 50 g $ZnCl_2$; Isolierung wie vorher; die alkal. Waschwässer werden zur Ausfällung von III u. VI mit SO_2 behandelt; beide Verb. sind trennbar durch Lösen in h. Bzl., worin VI leichter l. ist. — *Aurin* (*4,4'*-Dioxydiphenylchinomethan), $C_{16}H_{14}O_8$ (VIII), 350 g Phenol (geschmolzen) + 50 g $ZnCl_2$ werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter allmählicher Zugabe von 154 g CCl_4 18 Stdn. auf 135° erhitzt; nach Wasserdampfdest. wird der Kolbenrückstand unter Rühren in 2 l W. + 60 ccm HCl gegossen, Nd. zur Entfernung von VIII u. IV, sowie VI mit 1,5%ig. NH_4OH extrahiert, ammoniakal. Filtrat bei $70-80^\circ$ langsam mit verd. Essigsäure versetzt; nach Waschen des Nd. mit W., Essigsäure u. wieder mit W. wird zur Entfernung der letzten Reste IV u. VI das Prod. mit Ä. digeriert; Rückstand aus sd. Eg. granatrote Krystalle, F. 295—300° (unter Abspaltung von Phenol). Wird eine k. gesätt. Eg.-Lsg. von Aurin mit Bzl. versetzt, so erhält man *Verb.* $2(C_{10}H_7O_3) \cdot 2(C_2H_4O_2) \cdot C_6H_6$ als stahlblau glänzende Nadeln; aus Essigsäure u. W. krystallisiert *Verb.* $C_{10}H_{14}O_3 \cdot 1\frac{1}{2}(C_2H_4O_2) \cdot H_2O$, aus Aceton *Verb.* $2(C_{10}H_7O_3) \cdot 3(C_2H_6O)$, aus Methyläthylketon *Verb.* $C_{10}H_{14}O_3 \cdot C_4H_8O$, aus Ä. *Verb.* $C_{10}H_{14}O_3 \cdot C_4H_{10}O$. — *Aurinchlorhydrat*, $C_{10}H_{15}O_3Cl$, krystallisiert aus mit HCl gesätt. A. mit 1 Mol. A., in Eg.-Lsg. dargestellt, werden 2 Mol. CH_3COOH aufgenommen, die bei 100° wieder abgegeben werden; wird VIII aus h. verd. HCl umkrystallisiert, so erhält man braune Nadeln: Hydrat des Chlorhydrats, $C_{10}H_{15}O_3Cl \cdot 2H_2O$; das Hydratwasser wird bei 120° abgegeben. — Daß Aurin nicht nur die Fuchsonkonst. VIII besitzt, sondern auch als hydratisiertes chinoides Carbinol (VIIIa) existieren kann, ergibt sich aus folgendem: wird eine auf $60-70^\circ$ erwärmte Lsg. von VIII in NaOH langsam unter Rühren mit verd. HCl (1 : 4) versetzt, so scheidet sich beim Neutralpunkt das rote Fuchson VIII ab; wird ein geringer Überschuß an Säure zugegeben, u. die w. Lsg. 15 Min. gerührt, so wird der rote Nd. allmählich purpurrot, es entsteht VIIIa, das beim Erhitzen im Luftstrom auf 100° rasch 1 Mol. H_2O abgibt, während das 2. Mol. H_2O erst nach mehreren Tagen vollständig entfernt wird. — *Triacetylaurin* (*Tri-p-acetoxytriphenylcarbinol*), $HOC(C_6H_4OOCCH_3)_3$, aus A. farblose Krystalle, F. 172—173°. — *Triacetylaurinchlorid* (*Tri-p-acetoxytriphenylchloromethan*), $C_{24}H_{20}O_6Cl$, aus voriger in h. Bzl. + CH_3COCl werden Krystalle, die 1 Mol. Bzl. enthalten, gebildet, Krystallbzl. wird im Vakuum bei 78° durch einen Luftstrom oder P_2O_5 entfernt; wird beim Erhitzen gelb, erweicht bei 168° , F. 174° zu roter Fl. unter Abspaltung von CH_3COCl ; dieses wird auch schon bei 120° (rascher bei 160°) abgegeben, indem wahrscheinlich *Diacetylaurin* entsteht. — *Triacetylaurinperoxyd* (*Tri-p-acetoxytriphenylmethylperoxyd*), $C_{50}H_{48}O_{14} = (CH_3COOC_6H_4)_3CO \cdot O \cdot C(C_6H_4OOCCH_3)_3$, durch Schütteln einer Lsg. des Triacetylaurinchlorids in Brombenzol mit Ag in Ggw. von O_2 ; aus Methyläthylketon F. 184—185° zu roter Fl. — *Tribenzoylaurin* (*Tri-p-benzoxytriphenylcarbinol*), $C_{40}H_{38}O_7$, Darst. in Dimethylanilinlsg. mittels C_6H_5COCl ; aus Bzl. F. 190—191°, weiß; aus Bzl. umkrystallisiert entsteht *Verb.* $2C_{40}H_{38}O_7 \cdot 3C_6H_6$, aus Essigsäure *Verb.* $C_{40}H_{38}O_7 \cdot C_2H_4O_2$, aus A. *Verb.* $C_{40}H_{38}O_7 \cdot C_2H_6O$, aus CCl_4 *Verb.* $C_{40}H_{38}O_7 \cdot CCl_4$, aus Aceton *Verb.* $C_{40}H_{38}O_7 \cdot C_3H_8O$, aus Methyläthylketon *Verb.* $2C_{40}H_{38}O_7 \cdot CH_3COC_2H_5$, aus Methylpropylketon *Verb.* $2C_{40}H_{38}O_7 \cdot CH_3 \cdot CO \cdot C_3H_7$. — *Tribenzoylaurinchlorid*, $C_{40}H_{37}O_7Cl$, krystallisiert aus Bzl. mit 1 Mol. C_6H_6 , das bei ca. 80° abgegeben wird, F. 172—174° zu roter Fl.

— *Tribenzoylaurinperoxyd*, $C_{80}H_{54}O_{14}$, aus Chlf. Krystalle mit $4CHCl_3$, die bei 100° fortgehen, F. 218° zu roter Fl. — Werden 10 g VIII in 200 ccm 5% ig. NaOH gel. u. durch die Lsg. 72 Stdn. lang Luft geleitet, so scheidet sich auf Zusatz von Essigsäure IV ab. — *Leukoaurin* (XV), wird aus dem bei Darst. von VIII erhaltenen, in verd. NH_4OH unl. Rückstand durch Extrahieren mit Ä. isoliert; die äth. Lsg. wird mit HCl gesätt., Ä. vom Nd. dekantiert u. eingedampft, wobei außer XV noch ein Prod. unbekannter Konst. erhalten wird; beide trennbar durch Umkrystallisieren aus Chlf.-Bzl., worin XV weniger l. ist; XV erweicht bei 235° , F. 240° . — *o,p',p''-Trioxytriphenylcarbinol* (X), wird bei Isolierung des vorigen nach Behandeln der äth. Lsg. mit HCl als Nd. [Carbinolchlorid (IX)] erhalten, das mit Alkali in X übergeht; konnte — ebensowenig wie seine Derivv. — in reinem Zustande isoliert werden; durch Red. mit Zn-Staub + Eg. u. Methylieren wurde ein mit nachgenanntem Triphenylmethan ident. Prod. erhalten. — *o,p',p''-Trimethoxytriphenylcarbinol*, aus Anisol-MgJ + Di-p-methoxybenzophenon; aus Bzl. + PAe. F. 124 bis 125° ; hieraus durch Red. mit Zn bei 80° *o,p',p''-Trimethoxytriphenylmethan*, aus PAe. F. 113— 114° . — *p-Oxyphenylxanthen*, $C_{19}H_{11}O_9$ (XVI), wird zusammen mit II bei Darst. von VIII als in NH_4OH u. k. verd. NaOH unl., in Ä. l. Prod. erhalten, Trennung von II dadurch, daß das Na-Salz von XVI in h. verd. NaOH l. ist; aus Ä.-PAe. F. 148— 150° (Zers.); *p-Methoxyderiv.* F. 112— 113° . — *p-Oxyphenylfluoron*, $C_{15}H_{12}O_8$ (XIV), isoliert aus dem Reaktionsgemisch von VIII auf Grund seiner Unlöslichkeit in verd. NH_4OH u. Ä.; zur Entfernung von wenig X wird mit 50% ig. Aceton gewaschen, l. in Essigsäure, hieraus orangefarbene Krystalle, F. 285 — 295° , unter Abspaltung von C_6H_5OH ; gibt mit Alkali rote bis orange Färbung. — *p-Acetoxyphenylfluoron*, $C_{21}H_{14}O_4$, aus Bzl. mit Ä. gefällt, F. 204 — 205° . — *p-Acetoxyphenyl-3-acetoxyxanthenol*, $C_{23}H_{16}O_8$, aus Bzl. mit CS_2 gefällt, F. 138 — 140° . — *p-Methoxyphenylfluoron*, $C_{20}H_{14}O_8$, aus XIV in 4% ig. NaOH + $(CH_3)_2SO_4$; aus Bzl.-Aceton orangefarbene Krystalle, F. 206 — 208° . — *p-Methoxyphenyl-3-methoxyxanthenol*, $C_{21}H_{18}O_4$, durch Methylieren von XIV in 50% ig. Acetonlsg.; aus A., danach aus Bzl., F. 112 — 114° . — Durchleiten von Luft durch eine Lsg. von XIV in 5% ig. NaOH führt zur B. von *o,p'-Dioxybenzophenon* (VI), aus Bzl., F. 150 — 151° ; *Acetylderiv.*, F. 89 — 90° . — Bei der Darst. von VIII nach dem Verf. von ZULKOWSKI (Monatshefte f. Chemie 16. 358 [1895]) durch Verschmelzen von C_6H_5OH mit Oxalsäure werden die Nebenprod. in gleicher Menge wie nach dem eben beschriebenen Verf. erhalten. Handelsproben von Aurin, von deutschen u. amerikanischen Firmen bezogen, enthielten 35— 55% reines Aurin. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 198—211. Ann Arbor [Mich.], Univ.)

HABERLAND.

J. Tröger und E. Dunker, *Über die Kondensation von Oxy- und Methoxy-chinaldinen sowie α -Oxylepudin mit aromatischen Aldehyden*. Die Verss. hatten den Zweck, durch Kondensation der genannten Chinolinderivv. mit aromat. Aldehyden u. nachfolgender Hydrierung der CH:CH-Bindung in den Kondensationsprodd. die Konst. des inzwischen von SPÄTH u. EBERSTALLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1687; C. 1924. II. 2404) synthetisierten Galipins bzw. Cusparins durch die Synthese sicherzustellen. γ -Methoxychinaldin gibt mit Aldehyden zur Salzbildung befähigte Kondensationsprodd.; mit α -Methoxylepudin trat jedoch bei Einw. der Aldehyde eine Entmethylierung der Methoxybase ein. Bei Anwendung nicht methylierter Oxychinaldinderivv. oder von Oxyaldehyden tritt eine Kondensation nicht oder nur sehr schwierig ein; Verss. die CH:CH-Bindung zu reduzieren, sind den Vff. nicht gelungen.

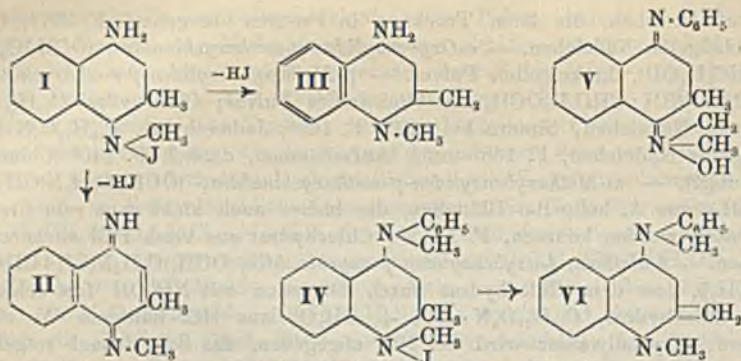
Versuche. *Benzyliden- α -oxylepudin*, (α) $OH \cdot C_6H_5N(CH:CHC_6H_5)$ (γ), aus den Komponenten durch 5-std. Erhitzen auf 230° in Ggw. von $ZnCl_2$; nach wiederholtem Umkrystallisieren aus HCl-haltigem A. u. Digerieren mit NH_4OH als braunes Pulver erhalten, F. 130° , unl. in HCl, l. in Eg.; Perchlorat ebenfalls amorph. — *o-Oxy-*

benzyliden- α -oxylepudin aus Salicylaldehyd; gelbes Pulver, unl. in A. u. Ä., wl. in Eg., kein F. bis 360°. — *p*-Methoxybenzyliden- α -oxylepudin, aus Anisaldehyd; humusartiges Pulver, beim Reiben elektr. werdend, kein F. bis 360°. — Kondensationsverss. mit Protocatechualdehyd führten zu weitgehender Zers. — *3*-Methoxy-4-oxybenzyliden- α -oxylepudin, aus Vanillin; schokoladenbraunes Pulver, unl. in organ. Mitteln, bildet ebensowenig wie die vorigen kristallisierte Salze. — β -Oxychinaldinjodmethylat, nach wiederholtem Umkristallisieren aus W. gelbliche stumpfe Nadeln, F. 235–240°. — β -Oxychinaldinmethylammoniumsalz der Platinchlorwasserstoffsäure, $[(\text{OH})\text{C}_9\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NCH}_3]_2\text{PtCl}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$, durch Schütteln der vorigen in W. mit Ag_2O entsteht eine Lsg. der quaternären Ammoniumbase, $(\text{OH})\text{C}_9\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NCH}_3\text{OH}$, hieraus durch Zugabe von HCl Nadeln des Chlorhydrats u. aus diesen das Pt-Salz: gelbe Nadeln. — β -Methoxychinaldin, $(\text{OCH}_3)\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)$, durch 4-std. Erhitzen von β -Oxychinaldin mit CH_3J in alkoh. KOH auf 100° (Druckflasche); das Reaktionsprod. wird nach Eindampfen mit Ä. extrahiert, hieraus erhaltenes Öl mit Wasserdampf dest., übergehendes Methoxychinaldin bildet beim Abkühlen lange weiße Nadeln, F. 31° zu gelber Fl., die nach Stehen an Luft teilweise in Prismen kristallisierte (Hydratb.); Chlorhydrat u. Perchlorat (aus Ä. weiße Nadeln) sind an Luft sehr zerflüchtig; Chloroplatinat, $[(\text{OCH}_3)\text{C}_9\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{N}]_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{H}_2\text{O}$, aus verd. HCl gelbe Nadeln; Zinndoppelsalz, $[(\text{OCH}_3)\text{C}_9\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{N}]\text{H}_2\text{SnCl}_6$, aus salzsaurer Lsg. des Methoxychinaldins + konz. SnCl_2 -Lsg.; aus verd. HCl farnblattartige Krystalle, die $2\frac{1}{2}$ –3 Mol. H_2O enthalten. — Jodmethylat des β -Methoxychinaldins, $(\text{OCH}_3)\text{C}_9\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{N}\cdot\text{CH}_3\text{J}$, aus W. braune Prismen (Drusen), F. 196°; daneben erhält man gelbe Nadelchen, die 2–3% weniger J enthalten, F. 84°, Sintern ab 77°. — β -Äthoxychinaldinjodmethylat, $(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_9\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{N}\cdot\text{CH}_3\text{J} + 1,5\text{H}_2\text{O}$, aus W. blaßgelbe Nadeln, F. 207°; scheint zu einer Chinaldonunlagerung nicht fähig zu sein. — Benzyliden- β -oxychinaldin, $(\text{OH})\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_5)$, Darst. bei 180° (7std. Erhitzen) in Ggw. von ZnCl_2 ; aus Aceton mit W. gefällt amorphes hellgelbes Pulver, F. 130°, Sintern bei 110°; Chlorhydrat, Chloroplatinat u. Jodmethylat amorph, letzteres kaffeebraun. — *o*-Oxybenzyliden- β -oxychinaldin, $(\text{OH})\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})$, aus Aceton + wenig A. durch W. gefällt fleischfarbendes Pulver, F. 220° nach vorherigem Sintern; l. in NH_4OH . — *p*-Methoxybenzyliden- β -oxychinaldin, $(\text{OH})\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3))$, aus alkoh. HCl nach Digestion mit NH_4OH bräunlichgelbes Pulver, F. 225°, l. in Eg., unl. in wss. HCl u. NaOH; Salze amorph. — Benzyliden- γ -oxychinaldin, $(\text{OH})\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_3)$, aus h. Anilin durch Versetzen mit A. gelblichweiße Blättchen, F. 279°; Chlorhydrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ON}\cdot\text{HCl}$, aus A. citronengelbe Nadelchen; Chloroplatinat, $(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ON})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, aus alkoh. HCl blaßgelbe Nadelchen, wahrscheinlich mit $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — *o*-Oxybenzyliden- γ -oxychinaldin, $(\text{OH})\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})$, aus NaOH nach Fällen mit HCl u. Waschen mit W. u. A. hellgelbes Pulver, bei 260° stahlgrau werdend, kein F. bis 300°, l. in Anilin u. Eg., sonst unl. in organ. Mitteln; kristallisierte Salze konnten nicht erhalten werden. Kondensation von γ -Oxychinaldin mit Piperonal gelang nicht. — *o*-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin, $(\text{OCH}_3)\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3))$, aus der Na-Verb. des vorigen + CH_3J in A., gelbes Pulver, kein F. bis 300°, l. in Eg. u. Anilin, wl. in alkoh. HCl, unl. in NaOH; Perchlorat amorph. — *o*-Benzyloxybenzyliden- γ -benzyloxychinaldin, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O})\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{OC}_6\text{H}_5))$, braungelbes Pulver, unl. in NaOH; Perchlorat amorph. — *p*-Methoxybenzyliden- γ -oxychinaldin, $(\text{OH})\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3))$, durch 20std. Erhitzen von Anisaldehyd + Oxychinaldin auf 190–200°, graugelbes Pulver, F. 266°, l. in konz. HCl, A. u. Eg.; Perchlorat, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HClO}_4$, aus Eg. gelbe Prismen. — *p*-Methoxybenzyliden- γ -oxychinaldinalkin, $(\text{OH})\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3))$, durch 9std. Erhitzen von Anisaldehyd + Oxychinaldin auf 170°; Chloroplatinat, $(\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, gelbes Pulver; Goldsalz, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}\cdot\text{HAuCl}_4$, braunes Pulver. — Benzyliden- γ -methoxychinaldin, $(\text{OCH}_3)\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_3)$; aus

A. weiße Nadelchen, die beim Trocknen in Prismen übergehen, F. 297°; Chlorhydrat blaßgelbe Nadelchen. — *o*-Oxybenzyliden- γ -methoxychinaldin, $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot (\text{CH} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH})$, dunkelgelbes Pulver. — *p*-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin, $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)$, gelblichweißes Pulver; Chlorhydrat $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, HCl, gelbe Nadelchen, Sintern bei 120°, F. 165°; Jodmethylat, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{J}$, aus A. gelbe Nadelchen, F. 168° unter Aufschäumen, danach F. 140° (Chinaldonumlagerung?). — *m*-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin, $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)$, aus A. hellgelbe Blättchen, die bisher noch nicht ganz rein (frei von Zn) erhalten werden konnten, F. 134,5°; Chlorhydrat aus verd. HCl citronengelbe Nadelchen. — *3*-Methoxy-*4*-oxybenzyliden γ -oxychinaldin, $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH} : \text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OCH}_3))$, aus dem Chlorhydrat durch Digestion mit NH_4OH fast schwarzes Pulver; Chlorhydrat, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$, aus HCl-haltigem W. eigelbe Nadelchen; Krystallwasser wird bei 105° abgegeben, das Salz danach rotgelb. — Benzyliden-*o*-methoxychinaldin, $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH} : \text{CHC}_6\text{H}_5)$, Darst. durch 10std. Erhitzen der Komponenten (in Ggw. von ZnCl_2) auf 150–160°; schmutziggelbes Pulver; Chlorhydrat aus konz. HCl gelbe Blättchen. — Benzyliden-*o*-methoxychinaldinalkin, $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{OH}]\text{C}_6\text{H}_5)$, Darst. analog vorigem ohne ZnCl_2 (7–8std. Erhitzen); aus A. gelblichweiße Nadelchen, F. 103°; Chlorhydrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$, aus konz. HCl gelbe Blättchen, bei 105° HCl unter Zers. abgehend; Chloroplatinat, $(\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, aus alkoh. HCl gelbe kub. Blättchen, beim Verbrennen dekrepitierend; Goldsalz, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HAuCl}_4$, aus alkoh. HCl goldgelbe Nadelchen mit 2 1/3–3% H_2O . — *o*-Oxybenzyliden-*o*-methoxychinaldin, $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH})$, gelbliches Pulver; Perchlorat, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HClO}_4$, aus W. goldgelbe Nadelchen. — *o*-Oxybenzyliden-*o*-methoxychinaldinalkin, $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{OH}] \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH})$, fleischfarbenes Pulver; Diacetylderiv., aus Eg.-W. gelblichweiße Nadelchen, F. 110°. — *p*-Methoxybenzyliden-*o*-methoxychinaldin, $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)$; Chlorhydrat orangefarbige Nadeln; Chloroplatinat, $(\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, aus h. HCl orangefarbene Nadelchen. — *p*-Methoxybenzyliden-*o*-methoxychinaldinalkin, $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{OH}] \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)$, aus dem Chlorhydrat durch NH_4OH anfangs klebrig, danach fest werdend, F. 112°; Chlorhydrat, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$, HCl, aus konz. HCl goldgelbe Nadeln; Chloroplatinat, $(\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, aus alkoh. HCl gelbe Prismen mit abgeschrägten Enden; Goldsalz, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$, HAuCl_4 , aus A. bräunliche Krystalldrusen, anscheinend mit 2 1/2 H_2O . — *3,4*-Dioxybenzyliden-*o*-methoxychinaldin, $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2)$, braunes, amorphes Pulver; Perchlorat, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, HClO_4 , aus A. durch Zugabe von Eg. braune, flache Kryställchen. — *3*-Methoxy-*4*-oxybenzyliden-*o*-methoxychinaldin, $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OH}))$, dunkelrote M., ll. in A., unl. in Ä.; Perchlorat, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, HClO_4 , aus Eg. rote Nadelchen; Sulfat, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, H_2SO_4 , aus A. gelbe Nadelbüschel. Kondensation von *o*-Methoxychinaldin mit Piperonal in Ggw. von ZnCl_2 (1 1/2 Stdn. bei 135°) u. Lösen des Reaktionsprod. in konz. HCl gab ein krystallin. orangefarbenes Chlorhydrat; das weder katalyt. noch mit Zn oder Sn + HCl reduziert werden konnte. (Journ. f. prakt. Ch. 109. 88–123. Braunschweig, Techn. Hochsch.) HABERLAND.

Otto Fischer, Emil Diepolder† und Edgar Wölfel, Zur Kenntnis substituirter γ -Aminochinoline. Die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus γ -Aminochinaldiniumsalzen (I) kann sowohl zur B. einer Imin- (II) als auch einer Methylenbase (III) führen. Da Verbb. vom Typ III auch aus unsubstituierten Chinaldiniumalkylen entstehen, da ferner das aus γ -Chlorchinaldiniumjodid + Monomethylanilin gebildete Prod. IV bei Behandlung mit KOH eine ätherlösliche Base gibt, die nicht durch Wanderung des am Anilin-N sitzenden CH_3 (V) entstanden sein kann, sondern Konst. VI haben muß, nehmen Vf. an, daß sich stets Methylenbasen (III bzw. VI) bei diesen Rkk. bilden.

Versuche. γ -Chlorchinaldin, Darst. nach CONRAD u. LIMPACH (Ber. Dtsch.

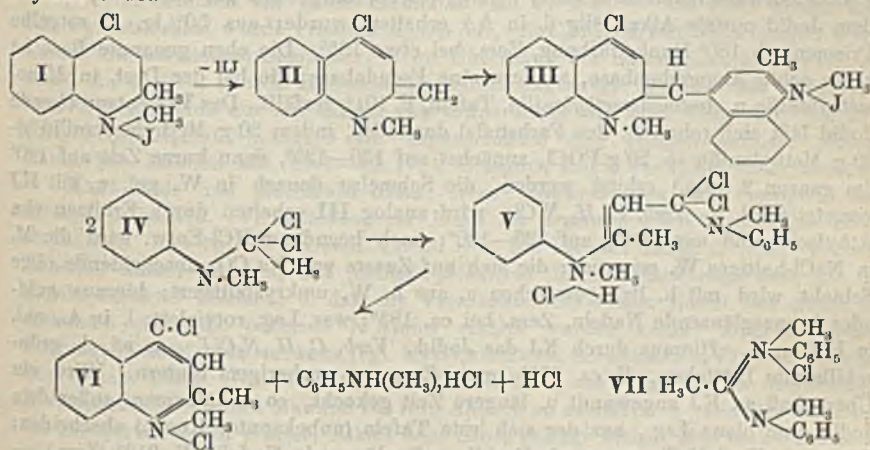


Chem. Ges. 20. 944 [1887] als Chlorhydrat durch Erhitzen von Oxychinaldin mit PCl_5 auf $110\text{--}115^\circ$ (nicht wie l. c. angegeben). — γ -Phenylaminochinaldin, aus vorigem + Anilin bei 120° wird das Chlorhydrat erhalten, hieraus freie Base; aus Ä. + Bzl. vierkantige Prismen, F. $153\text{--}154^\circ$ (zu gelber Fl.); Chlorhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$, aus h. verd. HCl gelbliche Nadelchen, bei 168° erweichend, F. ca. 252° (Zers.); Pikrat, $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_7$, aus A. hellgelbe Nadelbüschel, F. 210° (Zers.); Jodmethylat, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{J}$, aus h. W. gelbe Nadeln, ab 240° Bräunung, F. ca. 254° (dunkelbraune Schmelze). — Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (wahrscheinlich: *N*-Methyl-2-methylen-4-anilindihydrochinolin), aus dem Jodmethylat der vorigen in w. W. + NaOH; aus PAe.-Bzl. kanariengelbe quadrat. Tafeln, F. 162° (rotbraune Schmelze); Pikrat, $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}_5$, aus A. grünelbe Prismen, in auf 130° vorgewärmtem Bad F. 135° (rotbraune Fl.). — γ -Methylanilidochinaldin, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (entsprechend IV), Darst. durch 2.-std. Erhitzen der Komponenten im Rohr auf $180\text{--}190^\circ$; aus PAe. + wenig Ä. durchsichtige Kryställchen, F. 76° (Schmelze schwach gelb), ll. in A., Ä., Bzl.; Jodmethylat, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{J}$ (IV), aus h. W. gelbe Nadeln, ab 215° Bräunung, F. 235° , entsteht außer aus vorigem auch aus Monomethylanilin + γ -Chlorchinaldinjodmethylat; Pikrat des Jodmethylats, aus h. W. hellgelbe Nadelchen, Zers. bei ca. 159° . — IV wird anscheinend auch aus der vorher genannten Methylenbase $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$ + CH_3J gebildet. — Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}$, aus γ -Chlorchinaldin + a. Dimethylphenylendiamin; aus sd. W. in durchfallendem Licht goldgelbe, in auffallendem Licht rotbraune Prismen; die goldgelbe Lsg. dieses Chlorhydrats wird durch HCl entfärbt; freie Base, Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3$, aus s. Amylalkohol gelbliche Prismen, wl. in Ä., Lg. u. Bzl., bei 250° bräunlich werdend, F. 268° (Schmelze rotbraun). — γ -Chlorchinaldinjodmethylat, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NClJ}$, aus γ -Chlorchinaldin durch Addition von CH_3J (12.-std. Stehen im Dunkeln, danach 15 Min. auf 50° erwärmt); aus h. W. gelbe, grünstichige Nadeln, bei 200° bläulich werdend, bei 212° unter Aufschäumen in blauschwarze M. übergehend; ll. in A. Lsg. in verd. A. mit Na_2CO_3 oder NH_4OH versetzt gibt intensive Violettfärbung, bald danach Abscheidung von Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{JCl}$, stahlblaue Nadeln, die i-cyanartiges Verb. zeigen (vgl. nachst. Ref.). (Journ. f. prakt. Ch. 109. 59—68.)

HABERLAND.

Otto Fischer, Alfred Müller und Anton Vilsmeier, Über die Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Methyl-(Äthyl)-acetanilid. Synthesen von γ -Chlorisochinocyaninen. (Vgl. vorst. Ref.) Der von FRIEDEL (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 11. 1028 [1896]) durch Einw. von POCl_3 auf Methylacetanilid bei 120° erhaltene Farbstoff $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_2$ entspricht nicht dieser Zus., sondern, wie Vf. gefunden haben, der Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_2$; das Jodid dieses Farbstoffs ist mit dem aus γ -Chlorchinaldinjodmethylat + NH_4OH in vorst. Ref. beschriebenen Farbstoff (III) ident. Seine Entstehung kann man in letzterem Falle folgendermaßen erklären: durch

Abspaltung von HJ aus γ -Chlorchinaldinjodmethylat (I) entsteht zunächst die Methylenbase II, die mit einem weiteren Mol des Jodmethylats unter Abspaltung von HCl das *Chlor-i-cyanin* (III) bildet. Die B. des Farbstoffs nach dem Friedel'schen Verf. verläuft in 2 Phasen: es bildet sich zunächst in der Schmelze γ -Chlorchinaldinchloromethylat (VI). Die B. von VI kann dadurch zustande kommen, daß das aus Methylacetanilid + POCl₃ gebildete Chlorid IV sich mit einem zweiten Mol. zu V kondensiert, aus dem durch Abspaltung von Monomethylanilinchlorhydrat u. Ringschluß sich VI bildet. Methylanilin wurde unter den Reaktionsprodd. auch festgestellt, aber nur in geringer Menge, da es sowohl mit VI als auch mit IV reagiert. Die zweite Phase der B. des Farbstoffs besteht darin, daß VI in Ggw. von Na₂CO₃ oder NH₄OH analog wie vorher unter Abspaltung von HCl das Chlor-i-cyanin bildet.



Versuche. Verb. C₂₂H₂₀N₂Cl₂ (Chlorid des i-Cyaninfarbstoffs, entsprechend III, Cl statt J), Darst. nach FRIEDEL (l. c. vgl. auch BEILSTEIN, IV, 1046), aus verd. A. dunkelrote, metallglänzende Nadeln, ll. in W. — *Jodid des Farbstoffs*, C₂₂H₂₀N₂ClJ (III), aus vorigem + KJ; aus h. W. oder A. dunkle, bläulichglänzende Nadeln. — *Pikrat des i-Cyanins*, C₂₈H₂₂O₇N₅Cl, aus h. A. olivgrüne Nadelchen, Zers. bei 193° zu blauschwarzer Schmelze; swl. in W., wl. in A., ll. in Pyridin mit roter Farbe. — *Platinchlorwasserstoffsaurer Salz*, C₂₂H₂₁N₂Cl₂Pt, aus verd. HCl gelbe Krystalle, bei längerem Stehen oder beim Erwärmen unter Abspaltung von HCl allmählich rot werdend. Das γ -ständige Cl in III ist sehr reaktionsfähig, es kann gegen Anilin-etc.-Reste ausgetauscht werden u. bildet hiermit rote bis violette Farbstoffe. — *N-Methyl- γ -chlorchinaldinol*, C₁₀H₉ONCl, aus III in W. durch Zutropfenlassen von 3%ig. KMnO₄-Lsg. (CO₂-Atmosphäre, Eiskühlung); Filtrat ausgeäthert; aus äth. Lsg. erhaltener Rückstand aus Bzl.-PAc. umkrystallisiert weiße Nadeln, F. 118°. Die nach dem Ausäthern zurückbleibende gelbe Lsg. der Oxydationsprodd. wird beim Eindampfen blauviolett. — Das im Verlaufe der Friedel'schen Rk. neben VI gebildete Methylanilin wirkt auf VI ein unter B. von γ -Methylanilidochinaldinumchlorid (IV des vorst. Ref., Cl statt J), identifiziert als Pikrat, C₂₄H₂₁O₇N₅, aus A. grünstichig-gelbe Prismen, bei 148–150° dunkel werdend, bei 160° zu dunkler Fl. schm. — Zur Identifizierung der bei dem Friedel'schen Verf. zuerst gebildeten Prodd. wurde die aus 100 g Methylacetanilid + 70 g POCl₃ durch 7-std. Erhitzen (120–125°) erhaltene Schmelze in 500 ccm W. gel. u. allmählich mit 25 g KJ-Lsg. versetzt; nach 12-std. Stehen schieden sich hieraus Blättchen ab, die mit Na₂CO₃ oder NH₄OH eine in Ä. u. Bzl. l. Base (Amidinium-

verb., vgl. unten) gaben. Die Mutterlauge hiervon gab auf Zusatz von weiteren 30 g KJ einen harzigen Nd., der nach Trocknen mit Aceton extrahiert wurde, wobei das Amidiniumjodid gel. wird, während γ -Chlorchinaldiniumjodid, $C_{11}H_{11}NClJ$, zurückbleibt, aus W. gelbe, grünlich glänzende Prismen, beim Trocknen über H_2SO_4 graugelb werdend; bei 200° Dunkelfärbung, F. 212—213° zu blauschwarzer M. — γ -Anilidochinaldinjodmethylat, $C_{17}H_{17}N_2J$, aus vorigem durch Zugabe von Anilin + wenig Eg.; aus A. + wenig Eg. hellgelbe Nadeln, Zers. bei 255—256°. — Äthyldiphenyldimethylamidiniumjodid, $C_{16}H_{19}N_2J$ (entsprechend VII), wird aus dem bei dem Friedelschen Verf. aus Methylanilin + IV₂ erhaltenen Chlorid (VII) durch Umsetzen mit KJ erhalten; scheidet sich aus konz. wss. Lsg. ölig ab u. wird allmählich fest; F. 187—188°; Pikrat, $C_{22}H_{22}O_2N_5$, aus A. gelbe Krystalle; Platinchlorwasserstoffsäures Salz, $C_{39}H_{38}N_4Cl_3Pt$, dargestellt aus der Base, die aus dem Jodid mittels Alkali ölig (l. in Ä.) erhalten wurde; aus 50%ig. A. rotgelbe Prismen, ab 180° Dunkelfärbung, Zers. bei etwa 195°. Die eben genannte Base ist keine echte Ammoniumbase, sondern eine Pseudobase, die bei der Dest. in *Monomethylanilin* u. *Acetmonomethylanilin*, Tafeln, F. 101°, zerfällt. Das VII entsprechende Jodid läßt sich (ohne B. des Farbstoffs) darstellen, indem 30 g Methylacetanilid + 30 g Methylanilin + 20 g $POCl_3$ zunächst auf 120—125°, dann kurze Zeit auf 140° (im ganzen 2 Stdn.) erhitzt werden, die Schmelze danach in W. gel. u. mit KJ versetzt wird. — Verb. $C_{24}H_{24}N_2Cl_2$, wird analog III erhalten durch Erhitzen von Äthylacetanilid mit $POCl_3$ auf 125—130°; nach beendeter HCl-Entw. wird die M. in NaCl-haltiges W. gegossen; die sich auf Zusatz von Na_2CO_3 abscheidende ölige Schicht wird mit h. Bzl. gewaschen u. aus h. W. umkrystallisiert; hieraus gold- oder bronzeglänzende Nadeln, Zers. bei ca. 185°; wss. Lsg. rotviolett; l. in A., unl. in Bzl. u. Ä. Hieraus durch KJ das Jodid, Verb. $C_{24}H_{24}N_2ClJ$, aus sd. A. grünschillernde Blättchen, F. ca. 270° unter Zers. u. vorherigem Sintern. Wird ein Überschuß an KJ angewandt u. längere Zeit gekocht, so erhält man außer dem Jodid eine blaue Lsg., aus der sich [rote Tafeln (unbekannter Konst.) abscheiden; Pikrat, $C_{30}H_{26}O_7N_2Cl$, aus verd. Pyridin grünglänzende Nadeln, F. 210° (Zers.). — Chloroplatinat, $C_{24}H_{22}N_2Cl_4Pt$, aus verd. HCl gelbes Pulver, nach u. nach rotgelb werdend; bei 240° Dunkelfärbung, bei 260° schwarzblau, kein F. bis 300°. — *N*-Äthyl- γ -chlorchinaldin, $C_{11}H_{10}ONCl$, durch Oxydation des Farbstoffs erhalten; aus PAe. weiße Prismen, F. 64,5°. (Journ. f. prakt. Ch. 109. 69—87. Erlangen, Univ.)

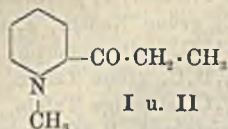
HABERLAND.

William Murdoch Cumming, *Die Hydroferrocyanide und Hydroferrocyanide der organischen Basen*. Teil IV. (III. vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 1106; C. 1924. II. 458.) In neutraler Lsg. wurden folgende *Hydroferrocyanide* dargestellt (A = Base, B = $H_4Fe(CN)_6$, C = Krystallalkohol, s = l. in W., ss = l. in A.): *Monomethylanilin* A₃, B, weiße Tafeln, s, *Dimethylanilin* A₂, B, 2C, dto., *p*-*Bromdimethylanilin* A₂, B, 2C, weiße Nadeln, *p*-*Nitrosodimethylanilin* A₄, B, C, violette Tafeln, u. A, B, 7C, violette Tafeln, s, *o*-*Dianisidin* A₃, B, 4C, blaßgrüne Tafeln. *Benzylamin* u. *Methyldiphenylamin* bildeten keine Salze. — Zur Darst. von *Hydroferrocyaniden* wurden die in A. gel. Komponenten nötigenfalls bei —18° gemischt; manchmal mußte die alkoh. Säure direkt zur Base gegeben werden, um Oxydation zu vermeiden. Selbst bei —18° trat Oxydation ein bei *p*-*Phenylendiamin*, α -*Naphthylamin*, *Diphenylamin*, *Methyldiphenylamin* u. *Diaminodiphenyläthyl*; im letzten Falle war u. Mk. B. eines Salzes zu beobachten. Die erhaltenen Salze sind den früher beschriebenen ähnlich, aber leichter l. in W. als die aus saurer oder neutraler Lsg. gefällten. Dargestellt wurden [B = $H_3Fe(CN)_6$]: *Anilin* A₃, B, C, weiße Tafeln, s, *o*-*Toluidin*, A₃, B, 1/2 C, citronengelbe vierseitige Tafeln, s, ss, *m*-*Toluidin* A₃, B, 1/2 C, hellgrüne Tafeln, s, *p*-*Toluidin* A₂, B, 1 1/2 C, grüne Tafeln, s, *o*-*Phenylendiamin* A₃, B, 2 1/2 C, braune Tafeln, *m*-*Phenylendiamin* A₂, B, 1 1/2 C, grüne

Tafeln, *Monomethylanilin* A₃,B, hellgrüne Tafeln, *s*, *Dimethylanilin* A₂,B,C, hellgrüne Tafeln, *s*, *p*-*Bromdimethylanilin* A₂,B,C, grüne kub. Prismen, *s*, *p*-*Nitrosodimethylanilin* A₂,B,C, rot, amorph, *s*, *Pyridin* A₃,B, 1/2 C, grüne Nadeln, *s*, *ss*, *Chinolin* A₃,B, 1/2 C, braun, amorph, *s*, *ss*, *i*-*Chinolin* A₃,B, 1/2 C, gelb, amorph, *s*, *β*-*Naphthylamin* A₂,B, 2C, grauweiße Tafeln, *Piperazin* A₃,B,C, grüne Tafeln, *s*, *Piperidin* A₃,B,C, grüne Nadeln, *s*, *ss*, *Benzylamin* A₃,B, 1 1/2 C, silberige Tafeln, *s*, *Hexamethylentetramin* A₃,B, 1 1/2 C, grün, amorph, *s*, *o*-*Anisidin* A₄,B, 2C, grüne Nadeln, *s*, *p*-*Xylidin* A₃,B, 3C, grüne Tafeln, *s*, *ss*, *Dimethylaminoazobenzol* A₂,B, 2C, rote Tafeln. Die verschiedene Löslichkeit der Hydroferricyanide in A. gestattet eine Trennung von *o*- u. *p*-Toluidin u. von Chinolin u. *i*-Chinolin. Die Salze des Piperidins u. *β*-Naphthylamins sind l. im Überschuß der alkoh. Säure, letzteres liefert beim Erhitzen ein gelbes Sublimat vom F. 284°. — Aus einer gesätt. Lsg. von *Hydrazobenzol* wurde erhalten (C₆H₅·NH₂ : N·C₆H₅)₂, [H₃Fe(CN)₆], 4 C₇H₆O, weiße Tafeln mit bläulichem Schimmer, l. im Überschuß der Säure, unl. in sd. W., sd. absol. A., k. HCl, l. in h. HCl unter Benzidinumlagerung. Das Salz mit *o*-*Hydrazotoluol* scheidet sich nur auf Zusatz von etwas Ä. in der Zus. (CH₃·C₆H₄·NH₂ : N·C₆H₄·CH₃), 2 H₃Fe(CN)₆, C₂H₆O ab. Eigenschaften dem vorigen ähnlich. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2541—42. 1924. Glasgow, Royal Technical Coll.) HERTER.

Kurt Hess und Reinhold Grau, *Neue Umwandlungen von Conhydrin und Methyl-i-pelletierin*. (V. Mitteilung zur Frage des asymmetrischen dreiwertigen Stickstoffatoms.) (IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 139; C. 1920. I. 503.) Frühere Arbeiten hatten ergeben, daß *Methyl-i-pelletierin* (I) u. *Methylconhydrinon* (II) die gleiche Struktur besitzen, u. daß die Verschiedenheit beider Basen nur durch die Annahme eines as. tertiären N-Atoms erklärt werden kann. Die ablehnende Stellungnahme MEISENHEIMERS (vgl. MEISENHEIMER, ANGERMANN, FINN u. VIEWEG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1744; C. 1924. II. 2402) zur Frage des as. dreiwertigen N veranlaßte Vff., neues Material für ihre Ansicht zu sammeln. — Die *Racemisierung des Conhydrins* durch Wärme, Alkali oder Säure gelingt nicht. Man muß mindestens ein as. C-Atom vorübergehend zum Verschwinden bringen, am besten durch partielle Dehydrierung des Pyridinkerns mittels Pt oder Pd u. nachfolgende Red. mit Na u. A. Das so gewonnene opt. inakt. *Conhydrin* ist ident. mit der *β*-Form des synthet. 1-(*α*-*Piperidylpropan*)-1-ol (III). Durch vollständige Dehydrierung des Conhydrins mittels Pd wurden 1-(*α*-*Pyridylpropan*)-1-on (IV) u. 1-(*α*-*Pyridylpropan*)-1-ol (V) dargestellt. In einer Anmerkung widerlegen Vff. die Einwände WOLFFENSTEINS (Die Pflanzenalkaloide, 3. Auflage) gegen die Strukturidentität von I u. II insbesondere unter Hinweis darauf, daß die *β*-Form des 1-(*α*-*Piperidyl*)-propan-1-ol (III) ebenso wie Conhydrin, aber im Gegensatz zu 1-(*α*-*Piperidyl*)-propan-1-on (VI) von Na u. A. nicht reduziert wird. Die Red. von VI durch dieses Agens zu Conhydrin erfolgt also offenbar nicht über den Alkohol. — *i*-*Pelletierin* u. *Dihydro-i-pelletierin* liefern bei der Dehydrierung mit Pd *α*-*Propylpyridin* (*Conyryn*) u. *α*-*Picolin*, mit Pt in geringer Ausbeute 1-(*α*-*Piperidylpropan*)-1-on (IV). Da IV bereits in *Methylconhydrinon* umgewandelt worden ist, so ist die *Isomerisierung von Methyl-i-pelletierin zu Methylconhydrinon* durch eine Reihe eindeutiger Rkk. durchführbar. Da die Isomerie dieser beiden Basenreihen verschwindet, wenn das O aus der Seitenkette entfernt wird, nahmen Vff. eine Valenzbeziehung zwischen der N-Gruppe u. der O-Gruppe der Seitenkette an. Für eine stärkere Beeinflussung dieser beiden Gruppen untereinander bei den Abkömmlingen des Conhydrins sprechen folgende Beobachtungen: 1. Die Exaltationen der Molrefraktionen des *Conhydrinons* (E_{M_a} = +0,65, E_{M_b} = +0,69, E_{M_y} = +0,74) sind größer als beim *i*-*Pelletierin* (+0,46 bezw. +0,47, bezw. 0,53). Derselbe Unterschied besteht auch bei dem Paar *Methylconhydrinon*-*Methyl-i-pelletierin*. — 2. *Methylconhydrinon* reagiert schwer oder gar nicht mit Semicarbazid, Hydroxylamin, Hydrazin; *Methyl-i-pelletierin* dagegen

leicht u. quantitativ. — 3. Die CO-Gruppe vom *Conhydrinon* läßt sich mit Na-Amalgam nicht reduzieren, wohl aber die des *i-Pelletierins*. — 4. Der verschiedene Verlauf der Dehydrierung. — Also auch die neuen Ergebnisse stehen durchaus im Einklang mit der eingangs angeführten Auffassung. Die Annahme verschiedener Atomlagen im Piperidinring vermag dagegen diese Isomerie nicht zu erklären.



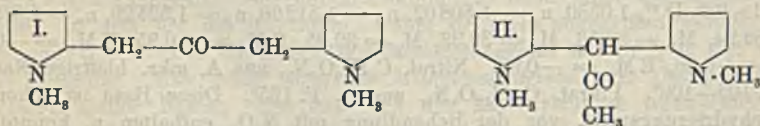
Versuche. α -(-)-*Methylconhydrin*, aus *Conhydrin* mit CH_2O u. HCOOH dargestellt, zeigt folgende opt. Konstanten. $n_a = 1,46809$, $n_D = 1,47076$, $n_B = 1,48167$, $n_Y = 1,48297$, $M_a = 46,48$, $M_D = 46,71$, $M_B = 47,64$, $M_Y = 47,73$, $E M_a = -0,32$, $E M_D = -0,31$, $E M_B = +0,04$, $E M_Y = -0,33$. Das Präparat enthielt noch geringe Mengen *Conhydrin*, die durch fraktionierte Dest. nicht abgetrennt werden konnten, u. erst bei der Oxydation, wobei sie nicht angegriffen werden, in Erscheinung treten. Die Oxydation des *Methylconhydrins* mit CrO_3 u. Eg. verläuft nicht eindeutig. Man erhält entweder *Methylconhydrinon* oder *Conhydrinon* oder Gemische beider Basen, ohne daß sich der Rk.-Verlauf in irgendeiner Weise regeln läßt. Zur Beurteilung der Zus. des Reaktionsprod. dient am besten die D.; Drehung, Analysenzahlen u. Kpp. sind nicht zuverlässig. Um in jedem Falle zu reinem *Conhydrinon* zu gelangen, muß das Oxydationsprod. mit Azodicarbonsäurediäthylester behandelt werden. — *d-Methylconhydrinon*, Kp.₁₃ 85–87°, D.²⁰, 0,9343, $n_a = 1,45868$, $n_D = 1,46105$, $n_B = 1,47243$, $n_Y = 1,47343$, $M_a = 45,37$, $M_D = 45,57$, $M_B = 46,53$, $M_Y = 46,62$, $E M_a = +0,09$, $E M_D = +0,06$, $E M_B = +0,45$, $E M_Y = +0,08$. Pikrat F. 86–87°. Bromhydrat, aus Aceton, F. 152–153°. *Oxim*, Kp.₁₀ 135° (Bad 150–155°). *Pikrat des Oxims*, aus A. F. 152°. *Jodmethylat*, F. 112°. Ein längere Zeit aufbewahrtes Präparat desselben zeigte den F. 212°, möglicherweise infolge Umwandlung in das *Jodmethylat des Methylpyrrolidylbutan-2-ons*. Bei der Einw. von *Hydrazinhydrat* in sd. CH_3OH auf *d-Methylconhydrinon* entsteht neben dem *Hydrazon* desselben vom Kp.₁₃ 126–128° *Methylconhydrin*. — α -(-)-*Conhydrinon*, Kp.₁₀ 85–87°, D.²⁰, 0,9380, $n_a = 1,45928$, $n_D = 1,46215$, $n_B = 1,47312$, $n_Y = 1,47432$, $M_a = 41,03$, $M_D = 41,25$, $M_B = 42,09$, $M_Y = 42,18$. $[\alpha]_D^{19} = -10,58^\circ$ (unverd.). Bromhydrat, F. 146°. Pikrat, F. 107–108° (früher 91–92°). — *d-Conhydrinon* u. *Methylconhydrinon* werden von sd. Na-Alkoholatlsg. bzw. wss. NaOH nicht merklich racemisiert. Gegenüber der leichten Racemisierbarkeit des *Methyl-i-pelletierins* kann auch dieser Punkt im Sinne einer stärkeren Beziehung zwischen N- u. O-Gruppe im *Methylconhydrinon* gedeutet werden. Mit Acetanhydrid in Bzl. liefert *d-Conhydrinon* bei 100° das *Acetat seiner Enolform*, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$, vom Kp.₁₀ 96–97°, das bereits von verd. K_2CO_3 -Lsg. bei Zimmertemp. gespalten wird u. *d-Conhydrinon* liefert. In gleicher Weise wurde das *Acetat des d-Methylconhydrinons*, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$, vom Kp.₉ 96–97°, D.²⁰, 0,9580, erhalten, das schon durch W. verseift wird. In beiden Fällen tritt also keine Racemisierung ein. Die Enolisierung findet daher unter Beteiligung der CH_2 -Gruppe, nicht aber des as. C-Atoms des Pyridinkerns statt. Dagegen tritt beim Lagern, insbesondere des *Pikrats des d-Methylconhydrinons* Racemisierung ein. — *d,l-Conhydrinon*, Kp.₁₁ 90–92°, D.²⁰, 0,9380. Die Brechungsindices sind die gleichen wie beim *d-Conhydrinon*. Pikrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4$, aus A. F. 107–108°. Bromhydrat, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ONBr}$, aus Aceton Krystalle vom F. 151–152°, *Jodmethylat*, aus A. F. 118–119°. Die gleiche Base wurde durch Entmethylierung des *1-(α -N-Methylpiperidyl)-propan-1-on* mit Azodicarbonsäurediäthylester erhalten. — Die Dehydrierung dieser Basen wurde in einem Verbrennungsrohr mit 40–50 cm langer Katalysatorschicht in H_2 -Atm. ausgeführt. Die Basen wurden in Porzellanschiffchen in den vorderen leeren Raum des Rohres eingeführt. Die Rk. beginnt bei 190–200° u.

ist optimal bei 240—250°. Bei Anwendung von Pt haben die Reaktionsprodd. aus Conhydrin die nahezu konstante Zus. entsprechend der Formel $C_8H_{11}ON$, $Kp_{12/14}$ 85 bis 115°. Sie entfärben saure $KMnO_4$ -Lsg. momentan. Es liegen also nur teilweise dehydrierte Abkömmlinge des Conhydrins vor. Zur völligen Dehydrierung wird in alkoh. Lsg. unter Eiskühlung mit N_2O_3 behandelt. Die dabei anfallenden Basen lassen sich in 2 Fraktionen trennen: 1. Kp_{10} 86—110°; 2. Kp_{10} 138—156°. Die 2. Fraktion besteht aus Nitrosokörpern (Liebermannsche Rk. positiv), die bei der Red. mit Zn u. 15%ig. HCl bei Zimmertemp. ein gegen saure $KMnO_4$ -Lsg. sehr empfindliches Öl vom Kp_{11} 105—150° liefert. Daraus entsteht mit Na u. A. die β -Form des 1- α -Piperidyläthylalkins = β -d,l-Conhydrin. Conhydrin wird von N_2O_3 unter den gleichen Bedingungen nicht verändert. — Die 1. Fraktion liefert bei nochmaliger Behandlung mit N_2O_3 direkt das auskristallisierende Nitrat des 1-(α -Pyridyl)-propan-1-ons (IV) neben 1-(α -Pyridyl)-propan-1-ol (V). IV, C_8H_9ON , Kp_{10} 91—92°, D_{20}^{20} 1,0530, $n_D = 1,50802$, $n_D = 1,51266$, $n_B = 1,52529$, $n_\gamma = 1,53526$, $M_\alpha = 38,24$, $M_D = 38,53$, $M_B = 39,33$, $M_\gamma = 39,95$, $E M_\alpha = -0,95$, $E M_D = -0,87$, $E M_B = -0,96$, $E M_\gamma = -0,82$. Nitrat, $C_8H_{10}O_2N_2$, aus A. mkr. blättrige Nadeln vom F. 105—106°. Pikrat, $C_{14}H_{15}O_8N_4$, aus A. F. 125°. Diese Base ist schon in dem Dehydrierungsprod. vor der Behandlung mit N_2O_3 enthalten u. konnte als Nitrat daraus abgeschieden werden. Von Hydrazinhydrat in sd. A. wird IV zu V reduziert. — V, $C_8H_{11}ON$, aus den Mutterlagen des Nitrats von IV als Pikrat abgetrennt. Kp_{13} 112—113°, D_{20}^{20} 1,0501, $n_D = 1,51506$, $n_D = 1,51974$, $n_B = 1,53187$, $n_\gamma = 1,53962$, $M_\alpha = 39,35$, $M_D = 39,65$, $M_B = 40,43$, $M_\gamma = 40,91$, $E M_\alpha = -1,36$, $E M_D = -1,36$, $E M_B = -1,28$, $E M_\gamma = -1,38$. Pikrat, aus A. F. 94—95°. Die Darst. von V durch Red. von IV mit Zn-Staub in A. gelingt erst, wenn man $HgCl_2$ zusetzt, dann aber quantitativ. Die durch Dehydrierung des Conhydrins gewonnene Base V ist opt. inaktiv. Es ist also auch die CHOH-Gruppe racemisiert worden. Die Dehydrierung des Conhydrins mit Pd-Asbest ist energischer als mit Pt-Asbest, führt aber zu den gleichen Prodd. — Das Methyl-i-pelletierin wurde nach früher beschriebenen Verff. aus Wurzelrindenextrakt dargestellt. Trennung über die Bromhydrate. Es zeigte sich, daß nicht nur der Gesamtgehalt der Alkaloide, sondern auch das Mengenverhältnis der einzelnen Basen: Pelletierin, ps-Pelletierin u. Methyl-i-pelletierin großen Schwankungen unterworfen ist. — Methyl-i-pelletierin, Kp_{10} 91,5°, D_{20}^{20} 0,9488, $n_D = 1,46454$, $n_D = 1,46632$, $n_B = 1,47852$, $n_\gamma = 1,47993$, $M_\alpha = 45,18$, $M_D = 45,33$, $M_B = 46,34$, $M_\gamma = 46,46$, $E M_\alpha = -0,10$, $E M_D = -0,17$, $E M_B = +0,26$, $E M_\gamma = -0,10$, $[\alpha]_D^{18,6} = +0,22^\circ$ (ohne Lösungsm.), in W. wurde keine Drehung beobachtet. — Isopelletierin, Kp_{10} 95—97°, D_{20}^{20} 0,9589, $n_D = 1,46523$, $n_D = 1,46789$, $n_B = 1,47902$, $n_\gamma = 1,48023$, $M_\alpha = 40,78$, $M_D = 40,98$, $M_B = 41,81$, $M_\gamma = 41,90$, $E M_\alpha = +0,42$, $E M_D = +0,43$, $E M_B = +0,77$, $E M_\gamma = +0,46$. — Dihydro-i-pelletierin, $C_8H_{17}ON$, durch Red. von i-Pelletierin mit 2½%ig. Na-Amalgam in W. bei Zimmertemp. Es tritt in 2 Racemformen auf, die indessen zur Dehydrierung nicht getrennt wurden. Die Dehydrierung des i-Pelletierins bzw. des Dihydro-i-pelletierins wurden in der beim Conhydrin beschriebenen Weise ausgeführt. Die B. von Nitrosoverb. nach Behandlung des Dehydrierungsprod. mit N_2O_3 wurde hier jedoch nicht beobachtet. — In einem Nachtrag erörtert HESS das V. der opt.-akt. Alkaloide in der Pflanze. Er hält die von G. TANRET (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1118; C. 1920. III. 193) aus *Punica granatum* isolierten opt.-akt. Basen auf Grund der bisher veröffentlichten Daten nicht für strukturident. mit den von ihm u. seinen Mitarbeitern untersuchten Verb. (LIEBIGS Ann. 441. 101—37. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.)

OHLE.

Kurt Hess und Rudolf Bappert, Über den Abbau des Cuskygrins zu Undecan und Undecanol-(6) (V. Mitteilung über Hygrinalkaloide) (IV. vgl. Ber. Dtsch.

Chem. Ges. 54. 2310; C. 1921. III. 1469.) Das *Jodmethylat des Cuskyhydrins* selbst verharzt beim Hofmannschen Abbau, ohne daß es gelingt, ein definiertes Rk.-Prod. zu fassen. — Bei der Red. des Cuskyhydrins mit Na-Amalgam oder Na u. A. entstehen 2 isomere *Dihydrocuskyhydrine* (α - u. β -), die beide mit CrO_3 u. Eg. Cuskyhydrin regenerieren, also noch das gleiche C-Skelett enthalten. Beide Dihydrocuskyhydrine lassen sich glatt nach HOFMANN abbauen, wobei neben gesätt. Alkoholen noch ungesättigte Verbb. entstehen. Nach Hydrierung der letzteren u. Wiederholung des Abbaus wurden *n-Undecan* u. *n-Undecanol*(6) erhalten. Dieses Ergebnis würde für die Liebermannsche Cuskyhydrinformel I. sprechen, im Gegensatz zu der früher von HESS u. FINK auf Grund des Abbaus mit N_2O_5 abgeleiteten Formel II., wenn nicht mit der Wanderung eines Pyrrolidinringes gerechnet werden müßte. In welchem der beiden Fälle eine derartige Umlagerung eintritt, läßt sich vorläufig noch nicht entscheiden.



Versuche. *Cuskyhydrin*, Kp.₁₄ 152°, Kp.₁₆ 156°, D.¹⁶₄ 0,9782, n_D^{18,4} = 1,48452. *Jodmethylat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{ON}_2\text{J}_2$, F. 244°, *Bromhydrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{ON}_2 \cdot 2\text{HBr}$, aus A., F. 234°. *Nitrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{ON}_2 \cdot 2\text{HNO}_3$, aus A. lange Nadeln vom F. 209° (Zers.). — Bei der Red. des Cuskyhydrins, am besten mit Na in sd. A. entsteht ein Gemisch von α - u. β -*Dihydrocuskyhydrin* vom Kp.₁₅ 179—183°. Trennung durch fraktionierte Krystallisation der Pikrate aus CH_3OH , wobei zuerst vorwiegend das Pikrat der β -Form auskrystallisiert. Weitere Reinigung durch Verreiben mit Aceton, worin das Pikrat der α -Form ll. ist. Aus den methylalkoh. Mutterlaugen der β -Form scheidet sich beim Einengen auf $\frac{2}{3}$ Vol. fast reine α -Form ab. Die weitere Fraktionierung wird durch die B. von Mischkrystallen sehr erschwert. α - u. β -Form entstehen bei der Red. in etwa gleicher Menge. Eine 3. Substanz bildet sich dabei nicht. — α -*Dihydrocuskyhydrin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{ON}_2$, Kp.₁₄ 156—157°, Kp.₁₆ 160°, D.¹⁶₄ 0,9750, n_D¹⁶ = 1,48876, M_D = 67,09 (ber. 67,24), $\text{H}_\beta - \text{H}_\alpha = 1,135$ (ber. 1,189), $\text{H}_\gamma - \text{H}_\alpha = 2,190$ (ber. 1,871). *Pikrat*, $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_{15}\text{N}_8$, aus CH_3OH Prismen vom F. 127°, ll. in Aceton. *Jodmethylat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{ON}_2\text{J}_2$, aus CH_3OH in krystallinen Drusen vom F. 261—262°. *Nitrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{ON}_2 \cdot 2\text{HNO}_3$, aus A. Prismen vom F. 176—177°. *Bromhydrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{ON}_2 \cdot 2\text{HBr}$, aus A. F. 210°. *Chlorhydrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{ON}_2 \cdot 2\text{HCl}$, aus A. F. 222° (Zers.). *Pikrat des Benzoylderiv.*, $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_{16}$, aus gleichen Teilen Aceton u. CH_3OH , F. 206°. — β -*Dihydrocuskyhydrin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{ON}_2$, Kp.₁₆ 160—161°, D.¹⁵₄ 0,9792, n_D^{16,5} = 1,48742. $\text{H}_\beta - \text{H}_\alpha = 1,19$ (ber. 1,19), $\text{H}_\gamma - \text{H}_\alpha = 1,87$ (ber. 1,87). *Pikrat*, $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_{15}\text{N}_8$, aus A. Nadelchen vom F. 215° (Zers.) sonst durchweg wl. *Jodmethylat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{ON}_2\text{J}_2$, aus CH_3OH Krystallpulver vom F. 266°. *Nitrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{ON}_2 \cdot 2\text{HNO}_3$, aus A. Nadeln vom F. 209° (Zers.). *Bromhydrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{ON}_2 \cdot 2\text{HBr}$, aus A. Nadeln vom F. 247°. *Chlorhydrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{ON}_2 \cdot 2\text{HCl}$, aus A. mit Ä. hygroskop. Pulver vom F. 230° (Zers.). Zum Hofmannschen Abbau wurde das Gemisch der α - u. β -Verb. benutzt, dieses in die Jodmethylate u. mit Ag_2O in die quartären Basen übergeführt u. diese bei 16 mm Dest. Das getrocknete Destillat zeigt Kp.₁₇ 183—192°. Bei der Hydrierung mit kolloidalem Pt in 50%ig. Essigsäure bei Zimmertemp. nahm dieses Prod. stets mehr H auf, als der Anlagerung an 2 Doppelbindungen entspricht. Dieser erhöhte H-Verbrauch wird dadurch erklärt, daß entweder die CHOH direkt teilweise mitreduziert wird, oder daß aus ihr schon beim Hofmannschen Abbau W. abgespalten worden ist unter B. einer 3. Doppelbindung. Das reduzierte Prod. wurde nochmals der gleichen Behandlung unterworfen, u. lieferte dann neben einen N-freien Anteil vom Kp.₁₅ 60—110° einen noch immer N-haltigen Anteil vom Kp.₁₅ 117—160°, der

erst bei nochmaliger Wiederholung obiger Behandlung zum größten Teil N-frei wurde. — *n*-Undecan, $C_{11}H_{22}$, Kp_{12} 73°, Kp_{16} 79°, Kp_{760} 194° (korr.), $D_{15.5}$ 0,7455, $n_D^{20.2} = 1,41842$, $M_D = 53,014$ (ber. 52,996) $H_\beta - H_\alpha = 0,814$ (ber. 0,821) $H_\gamma - H_\alpha = 1,345$ (ber. 1,314). — *n*-Undecanol, $C_{11}H_{24}O$, $F. 16^\circ$, Kp_{12} 111°, Kp_{16} 117°, D_{20} 0,8334, $n_D^{20} = 1,43740$, $M_D = 54,192$ (ber. 54,519), $H_\beta - H_\alpha = 0,820$ (ber. 0,827), $H_\gamma - H_\alpha = 1,297$ (ber. 1,318). Riecht ananasähnlich. — (N-Methyl- α -pyrrolidyl)-essigester läßt sich nach CLAISEN nicht kondensieren. (LIEBIGS Ann. 441. 137–50.) OHLE.

Kurt Hess und Rudolf Bappert, Synthesen in der Undecanreihe. (Vgl. vorst. Ref.) *n*-Undecan wurde sowohl aus Capron, wie auch aus Methylnonylketon durch Red. mit amalgamiertem Zn in sd. HCl (1:1) dargestellt. Kp_{16} 79°, Kp_{762} 194 bis 195°, $D_{15.8}$ 0,7418, $n_D^{19.5} = 1,41862$, $M_D = 53,070$ (ber. 52,996), $H_\beta - H_\alpha = 0,821$ (ber. 0,821), $H_\gamma - H_\alpha = 1,292$ (ber. 1,314). — Undecanol-(6), $C_{11}H_{24}O$, aus Capron mit Na u. A., $F. 16^\circ$, Kp_{16} 117–118°, Kp_{754} 235° (korr.), $D_{21.8}$ 0,8272, $n_D^{19} = 1,43700$, $M_D = 54,55$ (ber. 54,52), $H_\beta - H_\alpha = 0,818$ (ber. 0,827), $H_\gamma - H_\alpha = 1,304$ (ber. 1,318). — Zur Synthese von ϵ -Äthylnonan gingen Vff. vom Dibutylacetessigester aus, der auf folgendem Wege bereitet wurde. Aus Acetessigester, *n*-Butylbromid u. Na in sd. A. (bis zur ganz schwach alkal. Rk. gekocht; ca. 3 Stdn.) entsteht neben Capronsäureäthylester u. Dibutylacetessigester als Hauptprod. *n*-Butylacetessigester, $C_{10}H_{18}O_2$, der jedoch nur durch wiederholte Dest. rein zu gewinnen ist. Kp_{17} 114–115°. — Capronsäureäthylester, $C_8H_{16}O_2$, Kp_{16} 61–63°, D_{19} 0,8733, $n_D^{19.5} = 1,40785$, $M_D = 40,734$ (ber. 40,796), $H_\beta - H_\alpha = 0,631$ (ber. 0,633), $H_\gamma - H_\alpha = 1,002$ (ber. 1,011). — Bei der Darst. von Di-(*n*-butyl)-acetessigester, $C_{14}H_{26}O_2$, müssen folgende Bedingungen genau innegehalten werden, da sonst weitgehende Säurespaltung eintritt. 10 g Butylacetessigester u. 8 g Butylbromid werden portionsweise mit 1 g Na in 25 cem A. versetzt. Nach jeder Zugabe wird solange gekocht bis die Fl. nur noch schwach alkal. reagiert. Dauer 4 Stdn. Aufarbeitung wie üblich. Kp_{15} 135,5°, D_{20} 0,9320, $n_D^{20} = 1,44042$, $M_D = 68,57$ (ber. 68,51), $H_\beta - H_\alpha = 1,090$ (ber. 1,068), $H_\gamma - H_\alpha = 1,728$ (ber. 1,717). — Gibt man bei obigem Ansatz von Anfang an die gesamte Menge Na zu, so erhält man als Hauptprod. Di-(*n*-butyl)-essigester, $C_{12}H_{24}O_2$, Kp_{16} 104°, D_{20} 0,8636, $n_D^{21} = 1,42223$, $M_D = 59,014$ (ber. 59,150), $H_\beta - H_\alpha = 0,900$ (ber. 0,909), $H_\gamma - H_\alpha = 1,455$ (ber. 1,464). Daneben beträchtliche Mengen Capronsäureäthylester u. Methylamylketon, Di-(*n*-butyl)-acetessigester nur in ganz untergeordneter Menge. — ϵ -Acetylnonan, $C_{11}H_{22}O$, aus Dibutylacetessigester mit sd. 10%ig. wss.-alkoh. KOH. Kp_{16} 96–97°, $D_{15.4}$ 0,8299, $n_D^{18.4} = 1,42795$, $M_D = 52,77$ (ber. 53,01), $H_\beta - H_\alpha = 0,822$ (ber. 0,833), $H_\gamma - H_\alpha = 1,294$ (ber. 1,334). — Di-*n*-butyllessigsäure, $C_{10}H_{20}O_3$, Kp_{16} 139–140°, $D_{15.4}$ 0,8978, $n_D^{17.4} = 1,43448$, $M_D = 49,95$ (ber. 49,91), $H_\beta - H_\alpha = 0,765$ (ber. 0,768), $H_\gamma - H_\alpha = 1,203$ (ber. 1,223). — ϵ -(1-Oxäthyl)-nonan = ϵ -Nonylmethylcarbinol, $C_{11}H_{24}O$, aus ϵ -Acetylnonan mit Na u. A. Kp_{16} 108–109°, $D_{17.9}$ 0,8392, $n_D^{18.2} = 1,44042$, $M_D = 54,15$ (ber. 54,52), $H_\beta - H_\alpha = 0,806$ (ber. 0,827), $H_\gamma - H_\alpha = 1,221$ (ber. 1,218). Riecht sehr angenehm, ähnlich wie Kaffeeöl. — ϵ -Äthylnonan, $C_{11}H_{22}$, aus ϵ -Acetylnonan durch Red. nach CLEMMENSEN. Kp_{16} 71°, $D_{19.2}$ 0,7513, $n_D^{19.5} = 1,42092$, $M_D = 52,75$ (ber. 52,99), $H_\beta - H_\alpha = 0,811$ (ber. 0,821), $H_\gamma - H_\alpha = 1,270$ (ber. 1,314). (LIEBIGS Ann. 441. 151–56. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.) OHLE.

E. Doumer und L. Fourrier, Die Darstellungen des Hämoglobinspektrums. Vff. fanden deutliche Unterschiede zwischen ihren eigenen u. den Rolletschen Wiedergaben. Sie bezeichnen als „Lücken“ (lacunes) die Zwischenräume zwischen den Zonen der Lichtabsorption u. behalten für diese, wenn sie beiderseits durch Lichtträger begrenzt sind, den Namen „Banden“. Als Charakteristika der verschiedenen Erscheinungen im Spektrum bezeichnen sie die Wellenlängen an ihrem Ende (a) u. das Verhältnis (b) der für das Auftreten der Banden oder das Verschwinden der Lücken nötigen Menge Farbstoff zu derjenigen, die für das Auf-

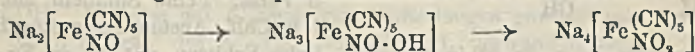
treten der charakterist. Bande II des Oxyhämoglobins erforderlich ist. Diese Charakteristika sind für *Oxyhämoglobin* Bande I a 590, b 2, Bande II a 565, b 1, Lücke I a 625, b 260, Lücke II a 580, b 25, Lücke III a 546, b 40; für *Hämoglobin* Stockessche Bande a 580, b 10, Lücke I a 620, b 175, Lücke II a 539, b 50. Die kleine überzählige Bande, die in Lücke I des Oxyhämoglobins bei λ ca. 615 auftritt, gehört in Wirklichkeit nicht diesem zu, sondern dem neutralen *Methämoglobin*, dessen B. bei Messungen von etwas langer Dauer in glycerinhaltigen Lsgg., die Vff. benutzten, kaum zu vermeiden ist. (C. r. soc. de biologie 92. 105—7. Lille.) SPIEGEL.

Hans Friedli, *Absorption der ultravioletten Strahlen durch Hämoglobinderivate. Beitrag zum Studium der chemischen Konstitution der Farbstoffe des Blutes.* Von einer Reihe von *Hämoglobinderiv.* sowie vom *Indol* u. seinen Methylverb. wurden die ultravioletten Absorptionsspektren quantitativ untersucht. Aus der Struktur der Spektren werden Rückschlüsse auf die chem. Konst. getan. — Das Spektrum des *Pyrrols* (Hexan als Lösungsm.), des Hauptkernes der Blutfarbstoffe, besteht aus einer Serie von 6 schmalen Banden im mittleren u. 3 breiten Banden im äußeren Ultraviolett. Die schmalen Banden sind auf die beiden Äthylenbindungen des *Pyrrols* zurückzuführen. Bande 1. λ 2743 Å, ϵ 4,5; 2. λ 2723,5, ϵ 4,9; 3. λ 2685, ϵ 8,0; 4. λ 2633, ϵ 7,1; 5. 2619, ϵ 8,0; 6. λ 2596, ϵ 8,2. Aus den Frequenzen $1/\lambda$ ergeben sich die Differenzen $\Delta 1/\lambda$ zu 260 cm^{-1} oder einem ganzen Vielfachen davon. Die stärkste der 3 breiten Banden ist auf die Konjugation der beiden Äthylenbindungen zurückzuführen. Bande 1. λ 3333 Å, ϵ 0,45, 2. λ 2350, ϵ 400, 3. λ 2100, ϵ 16000. — Das Spektrum des *Indols* (Hexan als Lösungsm.) ist von denen des *Bzl.* u. *Pyrrols* ganz verschieden; nur im äußeren Ultraviolett besteht ein vollständiger Parallelismus mit der Kurve des *Pyrrols*. Die 3 schmalen Banden im mittleren Ultraviolett stammen vom *Benzocest* her (*Bzl.* hat an dieser Stelle 8 Banden); durch die Einführung des *Pyrrolrestes* ist ihre Zahl vermindert; sie sind nach dem Rot zu verschoben, Bande 1. λ 2825 Å, ϵ 3200; 2. λ 2712, ϵ 5300; 3. λ 2631, ϵ 5300. Außerdem: λ 2869, ϵ 3800; λ 2806, ϵ 4040; λ 2788, ϵ 4060; λ 2762, ϵ 4140; λ 2650, ϵ 6290; λ ca. 2170, ϵ 25200. — Die Einführung einer CH_3 -Gruppe in den *Pyrrolkern* des *Indols* bewirkt nur eine kleine Verschiebung aller Banden nach dem Rot zu u. die Verminderung der Zahl der schmalen Banden im mittleren Ultraviolett. Beim α -Deriv. Verschiebung aller Banden um 15 Å, beim β -Deriv. um 25 Å; beim α -Deriv. Verschmelzen der 3 schmalen Banden zu 2, beim β -Deriv. zu 1 Bande. — α -*Methylindol* (Lösungsm. Hexan), Bande 1. λ 2881 Å, ϵ 4294; 2. λ 2813, ϵ 4060; 3. λ 2775, ϵ 4170; 4. λ ca. 2666, ϵ 6460. — β -*Methylindol* (Lösungsmittel Hexan), Bande 1. λ 2905 Å; 2. λ 2836; 3. λ 2750; 4. λ 2200. — Die aus vier *Pyrrolkernen* bestehenden *Hämoglobinderiv.* zeigen im ganzen Ultraviolett eine starke Absorption, die den vier *Pyrrolkernen* zuzuschreiben ist. Durch *Cl* u. *Br* wird das Spektrum des *Hämins* nur wenig verändert. Die beiden *Hämine* (α u. β), die sich chem. nicht unterscheiden, zeigen in ihren Spektren markante Unterschiede; das β -*Bromhäm*in hat eine 2—3 mal schwächere Absorption als das α -*Bromhäm*in. — α -*Chlorhäm*in (Lösungsm. 25 Teile W. + 75 Teile A.), λ 4005 Å, ϵ 90000; λ 3590, ϵ 44000; λ 2780, ϵ 12000. — α -*Bromhäm*in (Lösungsm. W. + A.), λ 3947 Å, ϵ 96000; λ 4255, ϵ 20000; λ 3225, ϵ 27000; λ 2700, ϵ 12000. — β -*Bromhäm*in (Lösungsm. W. + A.), λ 4000 Å, ϵ 35000; λ 4348, ϵ 12000; λ 3343, ϵ 17000; λ 2778, ϵ 6920. — *Häm*atin (in alkal. Lsg.), λ 3921 Å, ϵ 90000; λ 4167, ϵ 32000; λ 3571, ϵ 46000; λ 2830, ϵ 11500; (in alkoh. HCl), λ 4000, ϵ 130000; λ 3614, ϵ 40000; λ 3077, ϵ 10800. — Das *Mesoporphyrin* hat eine viel schwächere Absorption als das *Hämatoporphyrin*; ersteres enthält demnach wahrscheinlich weniger ungesätt. Bindungen. — *Dimethyläther des Hämatoporphyrins* (Lösungsm. absol. A.), λ 3936 Å, ϵ 105000; λ 4300, ϵ 10000; λ 2564, ϵ 3200; λ 2100, ϵ 6600. — *Mesoporphyrinchlorhydrat* (Lösungsm. absol. A.), λ 4000 Å, ϵ 48000; λ 2630, ϵ 2500; λ 2100, ϵ 5000. Durch den Austritt

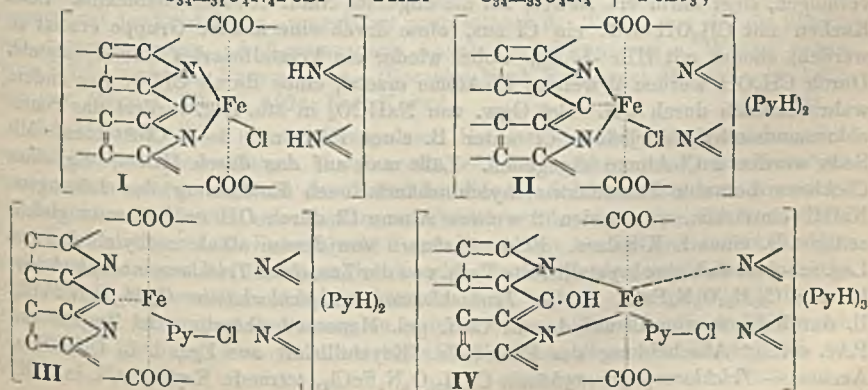
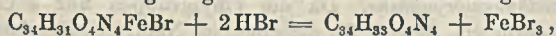
des Fe aus dem Hämatinmol. verschwindet also eine Bande, die sich bei dem Fe-haltigen Derivv. in der Gegend zwischen 3226 u. 3615 Å bewegte; gleichzeitig wird die Absorption im extremen Ultraviolett geringer (ϵ sinkt von 12000 auf 2500). — Beim *Imid der Hämatinsäure* (Lösungsm. Ä.) ist im mittleren Ultraviolett nur eine breite Bande, die der COOH-Gruppe zuzuschreiben ist; im extremen Ultraviolett ist eine sehr starke Bande, hier läuft die Kurve mit der des Pyrrols parallel. λ 2780 Å, ϵ 630; λ 2532, ϵ 420; λ 2273, ϵ 24000. — Das *Anhydrid der Hämatinsäure* (Lösungsmittel Ä.) besitzt eine breite Bande im mittleren Ultraviolett, 280 Å weiter nach dem Ultraviolett als die entsprechende Bande des Imids; im extremen Ultraviolett sehr starke Absorption, ganz anders als beim Imid. λ 2500 Å, ϵ 3500; λ 2941, ϵ 100; λ 2273, ϵ 2100; λ 2120, ϵ 10500. (Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 908—34. 1924. Zürich, Univ.)

ZANDER.

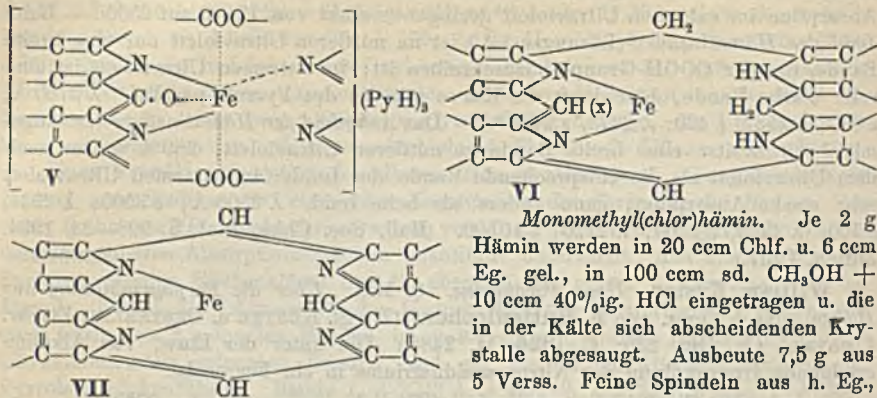
William Küster, *Über Porphyrine*. 8. Mitt. *Über die Porphyrinbildung aus Hämin*. Nach Verss. von R. Huttenlocher. (7. vgl. KÜSTER u. OESTERLIN, Ztschr. f. physiol. Ch. 136. 235; C. 1924. II. 2485.) Die unter der Einw. von Alkalien erfolgende Umwandlung des Nitroprussidnatriums in ein Ferrosalz:



bildet ein Analogon zu der *Umwandlung des Hämins in Hämochromogen* unter der Einw. von Pyridin, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}_2$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, u. TAKAYAMAS Reagens. Auch das Hämin wird bei der Umwandlung aus einem inneren komplexen Salz (I) in ein ionisiertes Salz (II), welches das Fe im Anion enthält, verwandelt. Die spezielle Wrkg. des Pyridins (Py) besteht darin, daß das Cl durch dessen Zwischenlagerung von Fe abgetrennt wird (III). Der positive Rest eines als Pyridiniumhydroxyd wirkenden 4. Mol. gesellt sich zum Kation, während dessen OH zum Anion tritt, eine labile Zwischenstufe erzeugend (IV), bei welcher sich der H des eingetretenen Hydroxyls mit dem am Py haftenden Cl ablöst, wobei zweiwertiges Fe entsteht (V). Unter dem Einfluß von Py findet also Red. am Fe u. Oxydation am organ. Teil des Mol. statt, eine Vorstellung, die sich aufrecht erhalten läßt, wenn man mit dem Vf. dem Hämin einen ungesätt. Charakter zuschreibt, der in den Formeln I—V an einer die Pyrrolkerne verbindenden Methingruppe zum Ausdruck gebracht wird. Bei der Red. des *Monomethylchlorhämins* durch Pd + H oder durch Zn + Eg. verschwindet die ungesätt. Natur u. damit auch die komplexe Bindung des Fe unter B. einer ungefärbten Verb. (VI), die sich durch Oxydation nachträglich wieder in eine gefärbte (VII) verwandeln läßt. Danach erfolgt die Umlagerung von Hämin in *Mesoporphyrin* unter Anlagerung von H nach der Gleichung:



während umgekehrt die Umwandlung des Mesoporphyrins in Häm in unter H-Entw. vor sich gehen müßte.



in angesäuertem A. u. in 5%ig. Sodalslg. Beim Erhitzen mit Zn in Eg.-Lsg. im H_2 -Strom wird die Lsg. schwach rotgrün u. färbt sich bei Luftzutritt wieder tiefrot. Aus der filtrierten u. mit W. verd. Lsg. läßt sich der rote Farbstoff mit Chlf. extrahieren. Die Chlf.-Lsg. hinterläßt ein rotbraunes Harz, l. in Eg., unl. in Soda u. verd. Säuren, l. in 50%ig. H_2SO_4 . Die Substanz gibt das Porphyrinspektrum u. enthält 8,69% Fe. Sie ist nahezu Cl-frei. Nach Oxydation des reduzierten Methylhämins mit CrO_3 konnte *Hämatisäure*, jedoch kein Methyläthylmaleinimid nachgewiesen werden. Die katalyt. Red. des Methylhämins erfolgt in Eg.-Lsg. mit Pd, das auf $BaSO_4$ niedergeschlagen war. Der Eg. wurde im H-Strom abdest., der Rückstand in Chlf.- u. dann in methylalkoh. Lsg. übergeführt. In letzterem blieb unverändertes Methylhäm in ungel. Die methylalkoh. Lsg. wurde mit W. verd., wobei sich ein roter amorpher Nd. abschied, l. in Chlf., CH_3OH u. Eg., unl. in PAe. u. Soda. Fe-Gehalt = 8,26%. Porphyrinspektrum. (Ztschr. f. physiol. Ch. 141. 282—90. 1924.)

GUGGENHEIM.

William Küster, *Über ein Additionsprodukt von Chlor an ein Monomethyl[chlor]häm in*. Nach Verss. von **R. Huttenlocher**. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Anlagerung von Cl an *Monomethyl[chlor]häm in* (vgl. KÜSTER u. OESTERLIN, Ztschr. f. physiol. Ch. 136. 235; C. 1924. II. 2485) treten 5 Cl-Atome ein unter B. eines *Pentachlormonomethyl[chlor]hämins*. Da die Vinylgruppen nur 4 Cl aufzunehmen vermögen, liegt darin ein Beweis für die ungesätt. Natur des Häm inmoleküls. Beim Kochen mit CH_3OH tritt ein Cl aus, ohne durch eine andere Gruppe ersetzt zu werden, ebenso mit $HBr + Eg$, wobei wieder ein kristallisiertes Häm in entsteht. Durch CH_3OH werden 2 weitere Cl-Atome ersetzt, eines durch CH_3O , das andere wahrscheinlich durch OH. Bei Ggw. von $NaHCO_3$ in äth. Lsg. verliert das Pentachlormonomethyl[chlor]häm in Cl unter B. eines Prod. mit 3—4 Cl-Atomen. Mit Soda werden 2 Cl-Atome abgegeben. Läßt man auf das durch $HBr + Eg$ eines Cl-Atoms beraubte Pentachlormethylchlorhäm in nach Entfernung des Lösungsm. NaOH einwirken, so werden 2 weitere Atome Cl durch OH ersetzt unter gleichzeitigiger B. eines l. K-Salzes. Beim Ansäuern von dessen alkal. methylalkoholwss. Lsg. scheidet sich eine kristallisierte Verb. von der Zus. eines *Trichlormonoxyhydroxyhämins* $C_{35}H_{33}O_6N_4FeCl_3$ ab. — *Pentachlormonomethylchlorhäm in* $C_{35}H_{33}O_4N_4FeCl_5$. B. durch Einw. von Cl auf das in Chlf. gel. Monomethylhäm in. Bei Zugabe von PAe. erfolgt Abscheidung des Farbstoffs. Kristallisiert aus Eg., l. in CH_3OH u. Aceton. — *Trichloroxyhydroxyhäm in* $C_{35}H_{33}O_6N_4FeCl_3$, tetraedr. Kristalle, l. in Chlf.,

CH₃OH, Aceton u. Eg, unl. in Soda. (Ztschr. f. physiol. Ch. 141. 291—96. 1924. Stuttgart, Techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

William Küster und **Richard Haas**, *Über die Aufarbeitung von Rindergallensteinen*. 16. Mitt. *Über Gallenfarbstoffe*. (15. vgl. S. 850.) Die früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 121. 80; C. 1922. III. 1050) erwähnte Extraktion des *Bilirubins*, C₃₃H₃₀O₆N₄, mit CH₃OH + NH₃ wird am zweckmäßigsten folgendermaßen ausgeführt: Man leitet NH₃ durch eine 3fach tubulierte Waschflasche mit absol. CH₃OH u. einen Natronkalktrockenturm in den mit CH₃OH beschickten Extraktionskolben. Die Hülse mit dem zu extrahierenden Gallensteinpulver findet sich in einer Extraktionsröhre, welche durch eine zweite Bohrung des den Extraktionskolben abschließenden Stopfens eingeführt wird. Auf das Extraktionsrohr ist ein Rückfußkühler gesetzt, der mit einem Ableitungsrohr das überschüssige NH₃ durch eine Natronkalkröhre in ein Absorptionsgefäß mit W. leitet. Vor der Extraktion wird der App. mit NH₃ gefüllt, was eine Oxydation des Bilirubins ausschließt. Aus dem rotbraunen, nicht grünstichigen Extrakt krystallisiert nach beendeter Extraktion bei 1—2std. Stehen im Kältegemisch das Bilirubin-NH₃ aus. Man filtriert u. wäscht mit k. CH₃OH. Aus den mit Ä. versetzten Mutterlaugen gewinnt man krystallines Bilirubin durch Abdest. des Ä. Das Bilirubin-NH₃ verwandelt sich in Bilirubin beim Übergießen mit sd. CH₃OH. (Ztschr. f. physiol. Ch. 141. 279—81. 1924. Stuttgart, Techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

L. Ambard, *Wirkungsgesetze der Fermente*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Biol. 5. 693; C. 1924. II. 478.) Fermente ohne Cofermente, die auch eine gewisse Spezifität haben, sind unwirksam. Die Geschwindigkeit der Fermentwrkg. hängt von der Menge des am Substrat fixierten Enzyms ab, der Grad dieser Bindung von der Menge des Coferments. Sind Substrat- u. Cofermentmenge konstant, so ist die Geschwindigkeit der Wrkg. der Fermentmenge proportional, wodurch aber nichts über das Verhältnis der jedesmal wirksamen Fermentwrkgg. ausgesagt wird. (Presse méd. 32. 657—58; Ber. ges. Physiol. 29. 134. 1924. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

Adolf Joszt, *Über die Amylokoagulase*. I. In unreifen Samen von Weizen, Roggen u. Erbse, in reifen von den beiden ersten sowie von Gerste u. Hafer, ferner in Merckscher „Diastase absol.“ wurde die Amylokoagulase von FERNBACH u. WOLFF gefunden, in unreifen Weizensamen viel reichlicher als in reifen, in Roggenmehl nicht. Sie wird bei 63° in 6 Min. vernichtet. Die Menge des Nd. ist proportional der Stärkekonz., umgekehrt proportional der Temp., bei der die Stärke-*lsgg.* bereitet wurden. Auf genau nach Angabe von FERNBACH u. WOLFF präparierte Stärke wirkt das Enzym nicht. (Roczniki Nauk Rolnizych 10. 617—49. 1923; Ber. ges. Physiol. 29. 66. 1924. Ref. KOPEĆ.) SPIEGEL.

Adolf Joszt, *Über die Amylokoagulase*. II. *Das Verhältnis der Amylokoagulase zum stärkeverzuckernden Enzym*. (I. vgl. vorst. Ref.) Das stärkeverzuckernde Vermögen der Gerstenauszüge steigt mit der Extraktionsdauer, ferner, wenn zum Ausziehen ein Extrakt aus Merckschem Papain verwendet wird. Schnelles Erwärmen auf 61—67° oder längeres (33 Stdn. bis 44 Tage) Erwärmen bis 54° vermindert das Verzuckerungsvermögen der Auszüge; dabei steigt die Menge der ausgefallenen Stärke zunächst bis zu einem Maximum, um dann bis 0 zu sinken. Das ausfällende Enzym ist von dem verzuckernden streng zu unterscheiden. (Roczniki Nauk Rolnizych 11. 463—80. Dublany, Inst. f. landwirtschaftl. Technol.: Ber. ges. Physiol. 29. 66. 1924. Ref. KOPEĆ.) SPIEGEL.

Alessandro Bernardi, *Über eine Amylase und eine Invertase, die sich im Kropf der Hühner finden.* (Vgl. BERNARDI u. ROSSI, Biochim. e terap. sperim. 10. 290; C. 1924. I. 1944.) Die Fermente wurden im Glycerinauszug des Kropfes nachgewiesen. Die Invertasewrkg. kommt in neutraler Lsg. bald zum Stillstand, sie ist um so schwächer, je stärker die Saccharoselsg. ist, auch in hoher Fermentkonz. geschwächt. Dagegen steigert sich die Wrkg. der Amylase mit ihrer Konz. Alkal. Lsg. hebt die Fermentwrkg. schnell auf, auch in HCl-Lsg. ist sie schwach oder gar nicht vorhanden. (Biochim. e terap. sperim. 11. 227—33. Bologna, Univ.; Ber. ges. Physiol. 28. 466 bis 467. 1924. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Shin Sawamura, *Die Wirkung von Takadiastase auf das Verdauungsvermögen des gesunden Tieres.* An Fütterungsverss. gesunder Merinoschafe wird gezeigt, daß kleine Mengen von eingegebener Takadiastase ohne Einfluß auf die Verdauung sind. Erst bei einer Gabe von $\frac{40}{1000}$ des Lebendgewichtes wird die Stärke- u. Eiweißverdauung ein wenig beschleunigt. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 271—91. 1915. Tokyo, Agricultural College.) HESSE.

A. V. Marx, *Über die Lactase im Darm des Erwachsenen.* Bei genügend langer Digestion der Proben (20 Stdn.) bei schwach alkal. Rk. konnte in allen untersuchten Stühlen, von Säuglingen u. von Erwachsenen, Lactase nach der Methodik von ORBAN (Prager med. Wchschr. 1899) nachgewiesen werden. (Arch. f. Verdauungskrankh. 33. 77—86. Frankfurt a. M., Univ.; Ber. ges. Physiol. 29. 136. 1924. Ref. BEHRENDT.) SPIEGEL.

Kuhei Okubo, *Beiträge zur Kenntnis der Serumprotease.* IV.—VI. Mitteilung IV. *Einfluß der Verdünnungsflüssigkeiten und Substratmengen auf die proteolytische Wirkung des Serums.* (Vgl. S. 97.) Verd. mit dest. W. begünstigt die Proteasewrkg. etwas, solche mit NaCl-Lsg. beeinträchtigt erheblich die Proteolyse durch unbehandeltes Serum, an dessen antienzymat. Kraft dieser Einfluß angreift. Mit steigender Menge Substrat wächst die Wrkg. der Serumprotease. — V. *Über Auswahl der Antiseptica für Proteolyse durch behandeltes und unbehandeltes Serum.* Bei Verwendung von genuinem Serum muß man als Antisepticum Chlf. oder besser noch dieses mit Toluol zusammen benutzen. Bei mit einem Aktivator wie Aceton vorbehandeltem Serum ist dagegen Chlf. eher schädlich u. Toluol allein, im ersten Falle fast unwirksam, anzuwenden. Bei Schwankungen der Bruttemp. haben beide Antiseptica verschiedenen Einfluß auf die Serumproteolyse. — VI. *Optimale Reaktion und Temperatur der Serumproteasewirkung.* Serumproteasen von Menschen u. verschiedenen Tieren wirken am besten in neutraler oder besser noch in gegen Lackmus schwach alkal. Lsg. Gegen Säure ist sie sehr empfindlich, gegen alkal. Rk., wenn nicht zu stark, resistent. (Tōhoku Journ. of exp. med. 5. 71—87. 89—102. 103—110; Ber. ges. Physiol. 28. 467—68. 1924. Ref. JACORY.) SPIEGEL.

Werner Gottstein, *Zur Kenntnis der Frauenmilchlipase.* Das Ferment greift das Fett der Milch erst nach längerer Zeit an, wird durch Schütteln aktiviert, geht in die Molke über, ist resistent gegen Gifte, wie Chinin u. Atoxyl. Magensaft aktiviert es. (Jahrb. f. Kinderheilk. 106. 97—108. Berlin, Univ.; Ber. ges. Physiol. 28. 465. 1924. Ref. GOTSTEIN.) SPIEGEL.

E₄. Pflanzenchemie.

Yuzuru Okuda und Toku Eto, *Über die Form des Jods in Meeresalgen.* In allen von Vff. untersuchten Algen wurde in Übereinstimmung mit ESCHLE (Ztschr. f. physiol. Ch. 23. 30; C. 97. I. 866) die Hauptmenge des J in organ. Bindung gefunden, kein Jodat oder Perjodat, aber kleine Mengen oder auch nur Spuren von Jodid. Die hauptsächliche organ. J-Verb. ist l. in W., konz. A., verd. Alkalien oder Säuren, verschieden von Eiweiß. Diese Verb. enthält beispielsweise bei *Ecklonia bicyclis* 90% des Gesamt-J. Die Alge enthält kein sie spaltendes Enzym,

doch wird die Verb. durch gewisse Mikroorganismen allmählich gespalten. Die Spaltung wird ferner bewirkt durch verd. Lsgg. von NaCl, CaCl₂, HCl, auch etwas durch Chlf. Im Gegensatz zu verd. Lsgg. zers. konz. Lsgg. von H₂SO₄, u. NaOH die organ. Verb. vollständig. Erhitzen der Alge mit Formalin ändert die Form des J u. vermindert seine Menge. Die organ. Verb. wird durch naszierenden H nicht zers. u. durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt. — Alte Algen enthalten mehr J als junge, im offenen Meer mehr als in Binnenseen. Aus toten Algen diffundiert die Hauptmenge in W. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 341—53. 1916.) SPIEGEL.

Hidesaburo Matsui, *Chemische Untersuchungen über einige Meeresalgen, das Hauptmaterial von „Kanten“*. „Kanten“ ist der japan. Agar-Agar. Das Hauptmaterial ist „Tengusa“ (*Gelidium*), nebenbei werden „Yegonori“ (*Camphylaphora Hypnaeoides*) u. „Ogonori“ (*Gracilaria*) verwendet. Sie enthalten sämtlich Hexosane (Aldose u. Ketose), Pentosan u. Methylpentosan, weder Stärke, Mannit noch reduzierende Zucker (Yegonori enthält J). Asche, N, Rohfaser, Galaktan, Pentosan, Methylpentosan u. reduzierende Zucker nach Hydrolyse wurden quantitativ bestimmt. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 413—17. 1916.) SPIEGEL.

Konrad Amberger und J. Bauch, *Die Glyceride des Kakaofettes*. Es wurden 2 Kakaofette mit folgenden mittleren Kennzahlen untersucht: F. 31,7°, VZ. 193,8, Jodzahl 38,6. — Gesamtmenge der Fettsäuren 96,52%, deren F. 51°, mittleres Mol.-Gew. 275,5, Jodzahl 39,05, Reichert-Meißelsche Zahl 0,76, Polenskische Zahl 0,68. Trennung der gesätt. u. ungesätt. Fettsäuren ergab, daß Kakaofett rund 53% ersterer, 43% letzterer u. 4% Glycerin enthält. Bei der Trennung der gesätt. Säuren durch A. wurde außer Stearinsäure nur noch Palmitinsäure gefunden. während die ungesätt. Säuren fast reine Ölsäure darstellen. Zus. der Gesamtfettsäuren: ca. 44% Ölsäure, 32% Stearinsäure, 24% Palmitinsäure. — Zur Unters. der Glyceride wurde das Fett wie folgt in 3 Gruppen aufgeteilt: je 100—200 g wurden in 3 l h. absol. A. gel., zuerst der bei Zimmertemp. (12—17°) (I), dann der bei Eisschranktemp. (2—5°) ausgefallene (II), schließlich aus der Mutterlauge der auch bei weiterer Temp.-Erniedrigung gel. bleibende Anteil (III) gewonnen. — II wurde zuerst untersucht. F. 33—33,5°. Fraktionierte Krystallisation aus Ä., schließlich Umfällen aus Ä. + A. lieferte reines Oleopalmitostearin, F. 34,5°. — I. F. zwischen 32 u. 37°. Nach vielfachen Krystallisationen aus Ä., schließlich Ä. + A. wurden reines Oleodistearin, F. 43,5°, u. Oleopalmitostearin abgeschieden. Es sind aber auch Glyceride vom F. über 66° vorhanden. — III. Bei Zimmertemp. ölig, gelb, bei 5—7° zu einer salbenartigen M. erstarrend. Durch Lösen in Ä. u. starkes Abkühlen werden wl. feste Glyceride abgetrennt, der wiedergewonnene Rest in wenig w. Aceton gel. Beim Abkühlen auf 5—7° bilden sich 2 Schichten. Diese Lsgg. scheiden bei ca. 3° immer noch feste Teile aus. Durch Wiederholung resultiert schließlich eine Lsg., die keine Krystalle mehr absetzt. Das aus ihr hinterbleibende Glycerid ist Palmitodiolein, während die aus den Acetonlsgg. sich abscheidenden festen Glyceride wesentlich aus Oleopalmitostearin bestehen. Palmitodiolein verändert sich schon in kurzer Zeit, erkennbar an der Erniedrigung der Jodzahl u. Erhöhung der VZ. Daraus haben scheinbar frühere Bearbeiter die Ggw. niedermol. Säuren im Kakaofett gefolgert. — Wurde III bei Zimmertemp. ca. 14 Tage sich selbst überlassen, so schieden sich Krystalle aus. F. erst unscharf 67—69°; aus Ä. + A., dann Ä., F. 68,2°. Ist β -Palmito- α,α' -distearin. 2 kg Fett lieferten jedoch nur 0,48 g. — In den in h. A. wl. Glyceriden wurde auch Tristearin, F. 72°, festgestellt. Aus 3 kg Fett wurden 0,65 g erhalten.

Zur weiteren Aufklärung wurde sodann gehärtetes (mit Pd oder Ni) Kakaofett untersucht. Es hatte noch eine Jodzahl von 5,9 (= 6,55% Ölsäure); ferner VZ. 192,7, F. 60,5° (der Fettsäuren 63%), mittleres Mol.-Gew. 280, Stearinsäuregehalt der Fettsäuren 71,1%. Durch fraktionierte Krystallisation, wobei sich zur

Entfernung der wl. Anteile Chlf. als geeignet erwies, wurde — unter Berücksichtigung des Teils, der sich der Härtung entzogen hatte — folgende Zus. ermittelt: 25% *Tristearin*, 20% β -*Palmito- α,α' -distearin*, 55% α -*Palmito- α,β -distearin* (F. 63,5°). Diese Glyceride müssen in entsprechender Reihenfolge folgenden Glyceriden des ursprünglichen Kakaofettes entstammen: *Oleodistearin*, *Oleopalmitostearin*, *Palmitodiolein*, da letzteres den Hauptbestandteil des Fettes bildet. Daraus ergibt sich schließlich folgende (annähernde) Zus. des Kakaofettes: 0,02% *Tristearin*, 0,03% β -*Palmito- α,α' -distearin*, 24,92% α -*Oleo- α',β -distearin*, 20,29% α -*Oleo- β -palmito- α' -stearin*, 54,74% α -*Palmito- α',β -diolein*. — Die gemischten Glyceride des Kakaofettes stimmen in ihren Eigenschaften mit den synthet. dargestellten überein (vgl. AMBERGER u. BROMIG, *Biochem. Ztschr.* 130. 252; C. 1923. I. 895). (*Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel* 48. 371—90. 1924. München, Deutsche Forschungsanst. f. Lebensmittelchemie.)

LINDENBAUM.

Heinrich Lüers und Georg Nowak, *Das Hefe-Cymocasein*. *Casein* u. *Vitellin* sind frei von *Glykokoll*, *Legumin* enthält nur wenig davon, *Cymocasein* dagegen eine beträchtliche Menge. *Alanin*, *Tyrosin*, *Tryptophan* u. *Arginin* ist bei allen diesen Proteinen in etwa gleicher Menge vorhanden. Kleine Abweichungen zeigen *Phenylalanin*, *Prolin*, *Histidin*, *Cystin*. Charakterist. u. ausschlaggebend für die Eigenart des Cymocaseins ist sein hoher Gehalt an *Glutaminsäure* u. NH_3 ; dieses kann in Säureamidform im Cymocaseinmol., gebunden an *Glutaminsäure*, angenommen werden. Dem *Casein* u. *Cymocasein* fehlt das *i-Leucin*, letzterem auch noch das *Valin*. Dagegen ist es besonders reich an *Lysin*. *Cymocasein* gehört also zu den *Phosphorproteinen*. Es steht bzgl. seiner physikal.-chem. Eigenschaften wie in der Zus. dem tier. *Casein* näher als dem *Vitellin* oder dem pflanzlichen *Legumin*. Durch seinen charakterist. Gehalt an *Glutaminsäure*-, *Lysin*-, *Glykokoll*-u. NH_3 -N erweist es sich jedoch als ein selbständiges, für die Hefe charakterist. Protein. (*Biochem. Ztschr.* 154. 310—20. 1924. München, Techn. Hochsch.) WOLFF.

N. Wattiez, *Über die Gegenwart von Methylglucosid β in den Blättern von Scabiosa Succisa L. (Dipsaceae)*. Aus den Blättern der Dipsacee *Scabiosa Succisa* L. konnte in krystallin. Zustande ein Glucosid erhalten werden, das sich mit dem bisher nur als synthet. Prod. bekannten Methylglucosid β als ident. erwies, sowie ein amorphes, mit dem *Scabiosin* von BOURQUELOT u. BRIDEL ident. Glucosid. Nach der biochem. Prüfung scheinen die Blätter *Saccharose* zu enthalten. (*Journ. Pharm. de Belgique* 7. 81—85. Brüssel-Solbosch, Univ.)

DIETZE.

N. F. Fisher und Earl B. McKinley, *Die Anwesenheit von toxischen und insulinähnlichen Substanzen in Orangen, Grapefruit und Citronen*. In Saft u. Mark genannter Früchte fanden sich stets Substanzen, die den Blutzucker erhöhen, u. solche, die ihn erniedrigen, durch Reinigungsmethoden voneinander trennbar. Das erniedrigende Prinzip ist dem *Insulin* ähnlich. Bei Vorwiegen der erhöhenden Substanz trat anfängliche Erhöhung des Blutzuckergehaltes mit folgendem Abfall unter die Norm ein. (*Proc. of the soc. f. exp. biol. and med.* 21. 248—49. Dallas [Texas], BAYLOR Univ. coll. of med.; *Ber. ges. Physiol.* 29. 75. 1924. Ref. KLEINMANN.)

SPIEGEL.

Arthur Wormall, *Die Bestandteile des Saftes der Weinrebe Vitis vinifera L.* Der Saft, der aus der geschnittenen Rebe quillt, enthält in 1 l 1,56 g Trockensubstanz, wovon ca. $\frac{1}{3}$ anorgan., der Rest organ. ist. Die organ. Substanzen sind hauptsächlich Zucker (*Glucose*, *Fructose*, sehr wenig *Saccharose*) u. mehr noch Säuren (*Oxalsäure*, *Weinsäure*, *Äpfelsäure*, *Bernsteinsäure* u. wenig einer nicht identifizierten Säure vom F. 161—162°). An anorgan. Stoffen wurden Cl, SO_4 , NO_2 , NO_3 , SiO_3 , FO_3 , Na, K, Ca, Fe, Mg, in geringer Menge auch Mn u. Al gefunden; das Fe ist in leicht diffundierbarer Form vorhanden. Organ. N findet sich nur in sehr kleiner Menge, vielleicht nur in Form der Enzyme. Von solchen wurden *Diastase*, *Per-*

oxydase u. in geringer Menge *Katalase* nachgewiesen; *Maltase*, *Invertase*, *Lipase*, *Protease*, *Glycerophosphatase* u. *Labferment* fehlten. Nur eine Spur fettartiger Substanz wurde erhalten, die nur Löslichkeits- u. Färbungsproben gestattete u. danach ein Gemenge von Neutralfett u. freien Fettsäuren zu sein schien. (Biochemical Journ. 18. 1187—1202. 1924. Leeds, Univ.) SPIEGEL.

R. Eder, *Neue Untersuchungen über das Chrysarobin*. Zusammen mit F. HAUSER wurden Unterss. des Chrysarobins unternommen u. in 3 Chrysarobinmustern wurden die einzelnen Bestandteile festgestellt. Die autoxydablen Substanzen, auf denen die Wrkg. des Chrysarobins bei Hautkrankheiten allein beruht, sind bisher immer als Anthranole aufgefaßt worden; die neuen Unterss. ergaben, daß es sich um Anthrone handelt. Red.-Prodd. des Emodins konnten im Chrysarobin nicht gefunden werden. Der *Dihydroemodinanthranolmonomethyläther*, dessen Anwesenheit von O. HESSE bezweifelt wurde, konnte durch PAE.-Extraktion direkt isoliert werden. In 2 Chrysarobinmustern wurde auch das von TUTIN u. CLEWER zuerst beschriebene *Ararobinol* aufgefunden. Beide Körper sind ähnlich nahe verwandt wie die Anthrone der Chrysothansäure u. des Emodinmonomethyläthers; es sind wahrscheinlich Dihydrodianthronderivate. (Schweiz. Apoth.-Ztg. Sonderbeilage Dezember 1924. 14—15. Zürich.) DIETZE.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Gilbert J. Fowler und Talwar Dinanath, *Die Biogenese des Mahuaöls*. (Vgl. Journ. of the Indian Inst. of Science 6. 131; C. 1923. III. 1579.) Früchte von *Bassia longifolia* wurden von Woche zu Woche entnommen u. mikrochem. wie chem. u. enzymat. untersucht. Die Ergebnisse sprechen im allgemeinen für die Anschauungen von RACHENBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 2216) u. IWANOW, daß an Kohlenhydraten zunächst freie Fettsäuren entstehen, die dann zu Glyceriden verestert werden, u. daß von jenen zuerst die gesätt. gebildet werden, dann vielleicht die hochungesätt. Linolensäure, die weiterhin zu Ölsäure, vielleicht auch wieder etwas Stearinsäure zurückreduziert wird. (Journ. of the Indian Inst. of Science 7. 273—84. 3 Tafeln. Bangalore.) SPIEGEL.

D. R. Nanji und W. S. Shaw, *Die Rolle der Kieselerde im Pflanzenwachstum: Ihre Assimilation und physiologische Beziehung zur Phosphorsäure*. Vf. analysiert verschiedenes Stroh auf seinen Gehalt an SiO₂ u. P₂O₅ u. bestätigt die Unterss. von LEMMERMANN u. WIESSMANN bzgl. der Ersetzbarkeit der Phosphorsäure durch kolloidale Kieselerde. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T 1—6.) TRÉNEL.

Hideo Komuro, *Untersuchungen über die Einwirkung von Röntgenstrahlen auf die Entwicklung von vicia faba*. Bestrahlungen von der Stärke 7—15 H ergaben bei lufttrocknen Samen mit 10,5% W. keine Beschleunigung der Keimung. Die Einw. der Röntgenstrahlen hängt vom Wassergehalt der Samen ab. Keimung u. Blüte traten verspätet ein bei lufttrocknen Samen mit 14% W. durch eine Dosierung von 40 H, bei gequollenen Samen mit 57% W. durch 10 H; eine ernsthafte Schädigung tritt bei letzteren durch Intensitäten höher als 20 H ein. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 8. 253—89. 1923.) TRÉNEL.

E. C. C. Baly und Elizabeth S. Semmens, *Die selektive photochemische Wirkung von polarisiertem Licht*. I. *Die Stärkehydrolyse*. Anlässlich von Beobachtungen über die Beschleunigung der Samenkeimung u. Blütenbildung durch geradlinig polarisiertes Licht u. über Stärkeverzuckerung im lebenden Blatt gegen Abend, wenn das Himmelslicht teilweise polarisiert ist, untersuchen Vf. mikroskop. die photochem. Hydrolyse von Kartoffel- u. Maisstärke in schwacher Diastaseslg. u. von frischer Weizenstärke bei Einw. von gewöhnl. u. polarisiertem Tageslicht u. elektr. Licht. Im polarisierten Licht waren nach einigen Stdn. die Stärkekörner zum großen Teil zerfallen, während sie im gewöhnlichen Licht ziemlich, im Dunklen

ganz unverändert blieben. Auf die Hydrolyse in starken Enzymlsgg. oder durch Säuren übt polarisiertes Licht keine selektive Wrkg. (Proc. Royal Soc. London Serie B 97. 250—53. 1924. Liverpool, Bedford College.) KRÜGER.

Gilbert J. Fowler und B. K. Christie, *Untersuchungen über die Symbiose von Samen und Bakterien*. Unterss. an verschiedenen Samenarten zeigten jede mit besonderen Bakterien vergesellschaftet, die entweder innerhalb des Samens (Mohn) oder innerhalb der Hülse (Reis) oder auf der Samenschale (Indigo) hausen, teilweise (Cassia tora) durch die Schleimhülle an den Samen kleben. Außer Mohnsamen wurden nur noch Gerstensamen im Innern bakterienhaltig gefunden. Bei der Gärung der Indigosamen ist die Mitwrkg. der Bakterien erforderlich. Für die Keimung sind sie nicht notwendig, aber sie fördern das Wachstum der Saaten, indem sie Eiweißstoffe in einfachere, für die Pflanzen assimilierbare Stoffe verwandeln. Die Samenextrakte wirken nicht immer antisept., in kleinen Mengen sogar wachstumsfördernd. Ein Anhang behandelt die Durchlässigkeit verschiedener Samen für Antiseptica. (Journ. of the Indian Inst. of Science 7. 253—72. 1 Tafel. Bangalore.) SPIEGEL.

Wolfgang Weichardt, *Aktivierung von pathogenen Mikroorganismen durch abiurete Körperextrakte*. Vf. hat gefunden, daß durch Extraktion von nach 24std. Autolyse fein zerhackten Kaninchenkörpern mit A., dann nach Verdunsten dieses Lösungsm. mit W. gewonnene Extrakte das Wachstum von Bakterien auf gewissen synthet. Nährböden steigern u. dabei besonders einzelne Fermentleistungen aktivieren. Die vorliegenden Unterss. wurden hauptsächlich an Diphtheriebacillen angestellt. Daß die betreffenden „Wuchsstoffe“ in sterilen Organen durch Autolyse, Behandlung mit Milchsäure usw. vermehrt werden, wurde durch besondere Verss. festgestellt. Die Aktivierung ist an eine optimale Verteilung der wirksamen Spaltprod. im System gebunden. Sie äußert sich u. a. darin, daß bestimmte Gruppen, die sonst durch bestimmte Parasiten nicht verwertet werden, beispielsweise Asparaginsäure durch Diphtheriebacillen, bei Ggw. minimaler Mengen der Extrakte verwertet werden können. Die einzelnen Fermentfunktionen der Parasiten werden elektiv beeinflußt. So wurde die B. von Toxin durch Diphtheriebacillen geschädigt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 104. 145—56. Erlangen, Bakteriolog. Unters.-Anst.) SP.

Joh. Fromm, *Züchtung und Wachstum von Schimmelpilzen und Hefen unter Berücksichtigung in der Bakteriologie üblicher Nährböden*. Zur Züchtung von Schimmelpilzen u. Hefen zeigten sich die in der Bakteriologie üblichen Nährböden auch dann hinreichend geeignet, wenn es auf schnelles Wachstum ankommt. Traubenzuckeragar war den besonders empfohlenen Spezialnährböden stets ebenbürtig. Zur Züchtung von *Aspergillus* empfiehlt sich bei 37° Milchzucker-, bei Zimmertemp. wieder mehr der Traubenzuckeragar. Für Züchtung dieser Pilze u. von *Mucor* ist höhere Temp. zu empfehlen, während *Penicillium* nur bei Zimmertemp. wächst. Für Einzelheiten, besonders Farbenveränderungen u. Wachstumsformen wird auf die Dissertation des Vfs. (Hannover 1924) verwiesen. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 33. 70—71. Hannover, Tierärztl. Hochsch.) SPIEGEL.

A. Lacassagne und A. Paulin, *Verschiedene Empfindlichkeit der aeroben Mikroben gegen β -Strahlung*. Auf Agarkulturen einer Anzahl von Mikrobenarten war der infolge der Bestrahlung wachstumsfrei bleibende Raum von verschiedenem Umfang. Die Wrkg. scheint eine direkte, nicht durch Modifikation des Nährbodens bedingte zu sein. Immerhin konnte durch sehr intensive β -Strahlen in unmittelbarer Nähe der Strahlenquelle eine gewisse proteolyt. Wrkg. auf den Agar festgestellt werden. (C. r. soc. de biologie 92. 61—62. Paris, Inst. du radium.) SP.

A. Doskocil, *Die Wirkung des Rivanols auf die Streptokokken*. Rivanollsg. 1:100000 hindert schon die Entw. des Streptococcus u. Lsg. 1:40000 tötet eine üppige Kultur dieses Keimes. Bei experimenteller Streptokokkenperitonitis der

Maus hemmt das Rivanol die Entw. von Septikämie u. verhindert es den Tod, aber nur, wenn es innerhalb der ersten 3 Stdn. nach der Infektion intraperitoneal gegeben wird (Lokalwrkg.?), bei Phlegmone der Bauchwand wurde Heilwrkg. nur beobachtet, wenn die infizierenden Streptokokken von schwacher Virulenz waren. Bei Streptokokkenangina im Gefolge von Scharlach beim Menschen wurden keine deutlichen Erfolge gesehen. (C. r. soc. de biologie 92. 74—75. Paris, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

L. Rosenthal, *Bakteriolytische Mikroben (Lysobakterien)*. Vf. fand, daß die *Tyrothrix*arten instande sind, andere Bakterien, lebend oder durch Hitze abgetötet, zur Lsg. zu bringen. Dieses Vermögen wurde bisher festgestellt gegenüber *Cholera vibrio*, *Bac. typhi*, *B. coli*, *Proteus*, *Staphylokokken* u. *Diplococcus*. Das bakteriolyt. Vermögen sinkt in der Reihenfolge der *Tyrothrix*stämmen *scaber*, *tenuis*, *minimus*, *filiformis*, *distortus*, *geniculatus*. (C. r. soc. de biologie 92. 78—79. Paris, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

S. Kasarnowsky und R. Tiomkin-Schukow, *Über die antigenen Eigenschaften des bakteriophagen Lysins*. Ein polyvalent auf verschiedene Bakterienunterarten wirkendes Lysin, das sich je nach Art der zu den Passagen verwendeten Bakterien in seinen lyt. Eigenschaften verändern läßt, ließ sich dadurch auch in seinen antigenen Eigenschaften beeinflussen. Es zeigte sich ferner bei der Immunisierung von Kaninchen, daß das Antigen in der Lysinbouillon komplex gebaut (verschiedene Spezifität bei der antilyt. u. agglutinator. Wrkg. des Antiserums) u. von dem bakteriellen Agglutinogen verschieden war. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 104. 119—27. Inst. f. Infektionskrankh. „ROBERT KOCH“.) SPIEGEL.

N. C. Beestlestone, *Über den Wassergehalt der Hefezelle*. Man muß annehmen, daß sich der Gehalt der Hefenmasse an W. aus 2 Anteilen zusammensetzt: 1. dem inneren W. der Zelle selbst u. 2. dem anhaftenden W. in den Zwischenräumen zwischen den Zellen. Den Gesamtgehalt einer Hefemasse an W. kann man leicht bestimmen; bestimmt man dann noch die anhaftende Feuchtigkeit, so erhält man aus dem Unterschiede beider Werte den Gehalt an W. der Hefezelle selbst. Hierzu mischt Vf. die Hefemasse (50 g) mit einer gemessenen Menge (100 ccm) einer Lsg. bekannter Stärke (annähernd 10% Maltodextrin), deren D. bekannt ist, filtriert ab u. bestimmt die D. von neuem. Aus der Änderung der D. ist die Menge der mit der Hefe zugebrachten Fl. leicht zu berechnen. Die zu prüfende Hefe wird zunächst mit ihrer drei- bis vierfachen Menge von destilliertem W. einige Minuten gewaschen, dann schnell durch einen Buchnerschen Trichter filtriert, die Hefe zwischen Fließpapier abgepreßt u. dann wie oben angegeben, weiter verarbeitet. Es zeigte sich, daß der hiernach bestimmte Wassergehalt der Hefezelle nach Verss. mit einer Anzahl verschiedener Hefeproben nur innerhalb sehr enger Grenzen, etwa zwischen 52,7 u. 45,8%, schwankt, u. im Mittel 50,8% beträgt. (Journ. Inst. Brewing 30. 987. 1924. Wechschr. f. Brauerei 41. 267—68. 1924.) RÜHLE.

Hans v. Euler und Karl Myrbäck, *Beschleunigung der Gärtätigkeit frischer Hefe durch den Biokatalysator Z*. Der Biokatalysator Z (vgl. EULER u. SWARTZ, Ztschr. f. physiol. Ch. 140. 146; C. 1924. II. 2769) unterscheidet sich von der Co-Zymase dadurch, daß die Gärungsgeschwindigkeit ausgewaschener Trockenhefe nicht, wohl aber diejenige frischer Hefe beschleunigt wird. Die Gärungsbeschleunigung macht sich geltend, ohne daß innerhalb der beobachteten Gärungszeit eine Zunahme der Zellenzahl stattfindet, wodurch sich die Substanz Z von dem Wachstumsfaktoren, speziell von der Substanz D_m kennzeichnet. Doch ist es dem Wachstumsfaktoren, speziell von der Substanz D_m u. Z eine gemeinsame Komponente enthalten. Die Gärungsbeschleunigung beruht nicht auf Aciditätsverschiebungen u. kann bedeutend größer werden, als die durch Zymophosphat- oder Formiatzusatz hervorgerufene. Ein annäherndes Maß für den Gehalt an Z liegt in der beschleunigten B. von Gärungs-

CO₂. Wird durch Zusatz von ag eines Z -haltigen Hefeextraktes in einer bestimmten Gär Mischung (0,05 g frischer 25%_{ig}. Oberhefe R , 0,10 g Glukose, x cem Hefeextrakt, $2-x$ cem W.) b cem CO₂ pro Stde. entwickelt, während die Hefe ohne Z dagegen nur b' cem gibt, so sind in den ag $b - b'$ Z -Einheiten enthalten u. der Reinheitsgrad AZ des Präparates läßt sich bezeichnen durch $(b - b')/a$. AZ ist von der Heferasse u. unter sonst konstanten Bedingungen von dem Zustand der Hefe abhängig. Die Gärungsgeschwindigkeit kann durch Zusatz von Z bis auf das 6fache erhöht werden. Die Vergrößerung ist anfangs der Z -Menge proportional u. erreicht bei einem bestimmten Zusatz ein Maximum, das nicht überschritten wird. Bei konstanter Z -Menge wächst die absol. Aktivierung mit der Hefemenge. Während die Co-Zymase durch 1std. Erhitzen des Extraktes zerstört wird, bleibt die Aktivität von Z nach 2std. Erhitzen unverändert. Auch in stark saurer Lsg. ($pH < 1$) u. in stark alkal. Lsg. ($pH > 12$) ist die Stabilität von Z beträchtlich. Auch langdauernde Autolyse der Hefe unter Toluol schädigt Z nicht. Als Ausgangsmaterial für Z läßt sich das Hefepräparat Marmite verwenden, für welches AZ 430 beträgt, d. h. ebenso viel wie bei einem frisch bereiteten Hefeextrakt. Marmite enthält keine Co-Zymase. Durch Bleiacetatfällung bei pH 5—6 wurde aus Hefe eine Z -Lsg. gewonnen, bei der AZ 670 betrug. (Ztschr. f. physiol. Ch. 141. 297—308. 1924. Stockholm, Hochsch.) GUGGENHEIM.

Kanroku Kurono, Über die Bedeutung des *Oryzanins* für die Ernährung der Gärungsorganismen. I. Das von SUZUKI, SHIMAMURA u. OTAKE (Biochem. Ztschr. 43. 89; C. 1912. II. 1675) aus Reiskleie mit A. extrahierte *Oryzanin*, welches eine Schutzwirkung gegen beriberiähnliche Krankheiten ausübt, wirkt stark fördernd auf das Wachstum von Hefe. Hefen, welche in Kojiextrakt schlechter als in Würzen wachsen, wachsen auf Zugabe von 0,01—0,1% Oryzanin in Koji ebenso kräftig wie in Würze. Andere wachstumsfördernde Substanzen, wie Pepton, Asparagin usw., stehen in der Wrkg. weit hinter Oryzanin zurück. — Das nach SUZUKI (l. c.) gereinigte Präparat wirkt bedeutend stärker als der rohe alkoh. Auszug. — Die Gärung von Rohrzucker oder Rübenzuckermelasse wird nach Oryzaninzugabe kräftiger; der geringe N-Gehalt der Melassen muß dabei durch Zugabe von NH₄-Salzen oder Pepton ausgeglichen werden. — Vf. glaubt, daß auch die gärungsfördernde Wrkg. von Malzkeimen, Kleie usw. auf ihrem Gehalt an Oryzanin beruht, da die Wrkg. nach Extraktion mit h. A. verschwindet. — Oryzanin übt auch auf das Wachstum von Bakterien einen deutlichen Einfluß, obgleich es für die Ernährung der Batterien nicht unbedingt notwendig ist. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 305—24. 1915.) HESSE.

E₅. Tierphysiologie.

P. Rona, H. Petow und **E. Wittkower**, Beitrag zur Ionenverteilung im Blut. III. (II. vgl. RONA, HAUROWITZ u. PETOW, Biochem. Ztschr. 149. 393; C. 1924. II. 1700.) Es wird der Einfluß des Hämoglobins auf die Diffusibilität der wichtigsten Kationen des Blutes bei verschiedener $[H^+]$ untersucht. Bei Na⁺ findet sich Übereinstimmung mit der Theorie von DONNAN. Auch bei Ca⁺⁺ stellt sich ein Donnan-gleichgewicht ein, doch ist die Bindungsfähigkeit des Hämoglobins für Ca⁺⁺ im leicht alkal. Gebiet sehr gering. Die Verteilung des K⁺ wird in der vorhandenen Konz. vom Hämoglobin nur in stark saurer Lsg. beeinflußt. Die Verteilung des Ca⁺⁺ zwischen einer Hämoglobinlg. u. Serum wird von den Eigenschaften beider Komponenten des Systems beeinflußt, u. zwar so, daß im Serum viel mehr Ca⁺⁺ ist als in der Hämoglobinlg. Das Verteilungsverhältnis liegt zwischen $\frac{1}{2}$ u. $\frac{1}{3}$. (Biochem. Ztschr. 150. 468—75. 1924. Berlin, Charité.) WOLFF.

P. György, Beitrag zum Permeabilitätsproblem. Durch Verss. in ganz ähnlicher Anordnung wie diejenigen von RONA, PETOW u. WITTKOWER (vgl. vorst. Ref.) ist

Vf. übereinstimmend mit ihnen zu dem Schlusse gelangt, daß Annahme einer für Ca undurchdringlichen Zellmembran nicht unbedingt für Erklärung der Tatsache erforderlich ist, daß sich in den Blutkörperchen so viel weniger Ca als im Serum befindet. Die gleiche Schlußfolgerung ist für den anorgan. P zulässig. Die Ergebnisse von Verss. unter Verd. von Serum u. Blutkörperchenbrei legen den Schluß nahe, daß für das Zustandekommen des Donnan'schen Gleichgewichtes, das die Ionenverteilung bestimmt, neben physikal.-chem. Verschiedenheit der Zell- u. Serum-eiweißkörper auch der Trockensubstanzgehalt beider Phasen zu berücksichtigen ist. (Biochem. Ztschr. 152. 281—83. 1924. Heidelberg, Kinderklin.) SPIEGEL.

Lesné, Hazard und Langle, *Kreatininhalt des Blutes beim normalen und beim kranken Kinde*. Bei n. Kindern ist der Gehalt im wesentlichen gleich dem des n. Erwachsenen u. nur geringen Schwankungen unterworfen. Auch bei Krankheiten sind die Schwankungen, abgesehen von chron. azotäm. Nephritis, wo stets erhöhte Werte auftreten, nicht sehr erheblich u. kaum diagnost. verwertbar. Selbst bei Gastroenteritis zeigte sich keine Steigerung. Die höchsten Werte, die beobachtet wurden, betrafen Kinder mit schwerer Bronchopneumonie u. stellten hier wie bei Erwachsenen ein übles prognost. Symptom dar. (C. r. soc. de biologie 92. 23—25.) SPIEGEL.

Bernhard Stuber, *Untersuchungen zur Lehre von der Blutgerinnung*. X. Sungyong Lee, *Über den Nachweis des sogenannten Thrombins im Oxalatzplasma*. (IX. vgl. STUBER u. TANNHAUSER, Biochem. Ztsch. 149. 374; C. 1924. II. 1699.) In Oxalatzplasma läßt sich nach Entfernung des Oxalatzusatzes wirksames Thrombin nachweisen. Damit ist die artifizielle Natur des Thrombins u. die prinzipielle Verschiedenheit seines Wirkungsmechanismus von dem des nativen Serums erwiesen. (Biochem. Ztschr. 150. 542—47. 1924. Freiburg i. B., Med. Klin.) WOLFF.

Julius Holló, *Zur Theorie der Ca-Ionisation in der Blutflüssigkeit*. Die Formel von RONA u. TAKAHASHI (Biochem. Ztschr. 49. 370; C. 1913. I. 1777) gilt nur für Lsgg., die im stabilen Gleichgewicht mit CaCO₃ als Bodenkörper sind; für das Serum steht dieser Beweis noch aus. Eine entsprechende Gleichung für Phosphate kann mathemat. nur dann formuliert werden, wenn die chem. Natur des entsprechenden Bodenkörpers bekannt ist. Die Gleichung von GYÖRGY ist mathemat. unhaltbar. Eine Kombination der Formel von RONA mit einer analogen für Phosphate (BEHRENDT, Biochem. Ztschr. 146. 318; C. 1924. II. 379) ist nur erlaubt, wenn beide Bodenkörper vorhanden sind, was einstweilen unbewiesen ist. Sie ist auch überflüssig, weil derselbe Ca-Wert wie aus der Ronaschen Formel herauskommen muß. Die Wrkg. der Phosphatkonz. auf die Ca⁺⁺-Ionenkonz. im Serum ist auch bei vorhandenem Calciumphosphatbodenkörper einstweilen unsicher. (Biochem. Ztschr. 150. 496—500. 1924. Budapest, Univ.) WOLFF.

Kurt Schulz, *Über die Dissoziation des Calciums und Kaliums in gummi-arabikumhaltigen Blutersatzflüssigkeiten*. Der Ca- u. K-Gehalt im rohen u. elektroosmot. gereinigtem Gummi arabicum wurde nach KRAMER u. TISDALL (Journ. Biol. Chem. 46. 339; C. 1921. IV. 94) bestimmt. Unter Berücksichtigung des Donnan'schen Gleichgewichtes wurde die Kompensationsdialyse ausgeführt u. festgestellt, daß Ca wie K im rohen u. im gereinigten Gummi arabicum als vollständig dissoziiert zu betrachten sind. Das Ca- u. K-Verhältnis ist im rohen Gummi arabicum beträchtlich, im gereinigten noch stärker im Vergleich zum Blute zugunsten des Ca verschoben. Die Gesamtmenge des Ca u. K übersteigt in einer rohen Gummi arabicumslsg. sehr stark die im Blute, während sie im gereinigten fast die gleiche ist. (Beitr. z. Physiologie 2. 251—56. 1924. Kaiser WILHELM-Inst. f. Arbeitsphysiol.) WOLFF.

Josef Csapó und Josef Faubl, *Calciumgehalt der Serum-eiweißfraktionen*. Bei Best. nach DE WAARD (Biochem. Ztschr. 97. 176; C. 1919. IV. 1032) enthält Fibrin

11,5 mg-% Ca, Globulin 37,38 mg-% Ca, Albumin 77,8 mg-% Ca. Je größer die Dispersion der Eiweißkörper, desto kleiner der Ca-Gehalt. Citratfibrinogen enthält 31,01 mg-%. (Biochem. Ztschr. 150. 509—14. 1924. Budapest, Pázmány-Univ.) Wf.

Isidor Greenwald, Jerome Samet und Joseph Gross, Die Natur des Zuckers im normalen Harn. I. Ein Vergleich des Glucoseäquivalents verschiedener Zucker bei verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Glucose. Die Glucoseäquivalente von Xylose, Arabinose, Fructose, Galaktose, Mannose, Maltose, Lactose u. Glucosamin wurden für die Methoden von FOLIN u. WU, SHAFFER u. HARTMANN, MAC LEAN, BENEDICT u. OSTERBERG (mit Na_2CO_3 u. mit NaOH) u. SUMNER bestimmt. Die Ergebnisse bei den verschiedenen Cu-Methoden stimmen, außer für Mannose, untereinander gut überein u. geben niedrigere Werte als die wieder unter sich übereinstimmenden (abgesehen von Mannose u. Glucosamin) Pikrat- u. Dinitrosalicylatmethoden. Mit Glucosamin geben die Cu-Methode u. die Pikratmethode mit Na_2CO_3 ident. Werte, die Pikratmethode mit NaOH niedrigeren u. die Dinitrosalicylatmethode noch niedrigere. Ähnlich, aber weniger ausgesprochen sind die Verhältnisse innerhalb der 2. Gruppe für Mannose. Wie schon BENEDICT u. OSTERBERG fanden, beruht die Pikrat-Acetonmethode auf der Rk. zwischen Na-Pikrat, Aceton u. NaOH . Dies wurde dadurch bestätigt, daß aus Gemischen, wie sie für die Rk. verwendet werden, bei Wiederansäuern u. Behandlung mit Nitron kein Nd. erhalten wird. (Journ. Biol. Chem. 62. 397—99. 1924.)

SPIEGEL.

Isidor Greenwald, Joseph Gross und Jerome Samet, Die Natur des Zuckers im normalen Harn. II. Die Zuckerausscheidung nach verschiedener Ernährung und der Einfluß der Nahrung auf die Glucosetoleranz mit einigen Bemerkungen über die Natur der Insulinwirkung. (I. vgl. vorst. Ref.) Verss. an einem Menschen u. an Hunden zeigten, daß die Glucosetoleranz durch kohlenhydratfreie Ernährung herabgesetzt wird, in höherem Grade, wenn diese fettreich, als wenn sie eiweißreich ist, daß aber auch während der kohlenhydratfreien Kost die Ausscheidung reduzierender Substanzen so groß sein kann wie bei beträchtlicher Kohlenhydratzufuhr. In einem Falle, wo nach Zugabe von Glucose zu einer mit beträchtlicher Zuckerausscheidung verbundenen Nahrung diese Ausscheidung sich verminderte, zeigte sich dies weniger in den nach den Pikratmethoden als in den nach den Cu-Methoden ermittelten Werten. Zufuhr von Nucleinsäuren oder an solchen reichem Material vermehrte die Ausscheidung nicht. Verss. mit subcutaner Injektion von Terpentinöl ließen aus dem Vergleich mit den N-Ausscheidungswerten auch keinen Anhalt für Zusammenhang der vermehrten Zuckerausscheidung mit Zerfall von endogenem Nuclein gewinnen. Aus ihren Unterss. u. andern neueren Arbeiten folgern die Vff.: Die in n. Harn ausgeschiedenen Zucker bestehen aus schwer oder nicht assimilierbaren Kohlenhydraten u. reduzierenden Substanzen, die vom Eiweiß der Nahrung u. aus endogenen Quellen stammen. Die Natur der ersten hängt von der Ernährung ab, darin können Lactose aus Milch, Pentosen aus Früchten u. karamalisierte Zucker u. Dextrine enthalten sein, alle nur in kleinen Mengen. Bei gewöhnlicher Kost stammt mindestens die Hälfte aus dem Nahrungs-eiweiß u. endogenen Quellen; dies sind vielleicht Pentosen. — Bekanntlich ist die Oxydation von Acetessigsäure an diejenige von Glucose gebunden, die ihrerseits die Ggw. von Insulin erfordert. Vff. nehmen an, daß die Funktion des Insulins darin besteht, die Glucose mit oder ohne vorangehende Veränderung mit einer anderen Substanz, anscheinend Phosphat, zu verbinden, zu einem als „Glucose:X“ bezeichneten Komplex, dessen B. für die Oxydation der Glucose u. ihre Umwandlung in Glykogen oder Fett als notwendig erachtet wird. Durch Verb. dieses Komplexes mit Acetessigsäure soll auch deren Umwandlung herbeigeführt werden. Das weitere Schicksal von Glucose:X hängt von den Bedingungen im Organismus ab, besonders von der Glucosekonz. des Blutes, der Insulinkonz. u. dem Energiebedarf

des Körpers. Bei Vorliegen eines Energiebedarfs (schwerer Diabetes) wird Glucose : X oxydiert, wofür wieder Ggw. von Insulin notwendig erscheint; bei Fehlen von Energiebedarf u. nicht übermäßiger Insulinkonz. wird es in Glykogen verwandelt. Bei niedrigem Blutzucker wird Glucose : X oder Glykogen n. in Glucose verwandelt, um deren Konz. in den n. Grenzen zu halten, bei viel Insulin wird aber das Gleichgewicht gestört u. die Rk. in Richtung der Fettbildung verschoben. (Journ. Biol. Chem. **62**. 401—34. 1924. New York, ROOSEVELT Hosp.) SPIEGEL.

H. Dorlencourt und E. Palfy, *Untersuchungen über die physiologischen Schwankungen des Cholesteringehaltes im menschlichen Colostrum*. Cholesterin findet sich konstant im Colostrum nach der Geburt. Die in 77 Proben ermittelten Werte schwankten von 0,161—0,908 g in 1000 ccm, lagern zumeist zwischen 0,22 u. 0,50 g. Sie scheinen mit dem Alter der Frauen zu steigen, doch finden sich häufig Ausnahmen. Die Zahl früherer Schwangerschaften scheint ohne Einfluß. Es können sich auch bei derselben Frau nicht unerhebliche Schwankungen von einem Tage zum andern finden. Die Milchentnahme erhöhte zuweilen, verminderte aber meist den Cholesteringehalt. Im Gegensatz zum Fettgehalt ist der Cholesteringehalt im Colostrum höher als in der Milch. Er vermindert sich meist regelmäßig vom Tage der Entbindung bis zum Tage, wo die Milch aufsteigt, erhöht sich aber an diesem vorübergehend beträchtlich. (C. r. soc. de biologie **92**. 70—71. Paris, Lab. de la chaire d'hyg. et de clin. de la 1^{re} enfance.) SPIEGEL.

Ernst Gellhorn, *Befruchtungsstudien*. IV. Mitteilung. *Über den Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Permeabilität der Spermatozoen*. Die Permeabilität der Spermatozoen von *Rana temporaria* für K, Rb, NH₄ u. Citrat wird durch Aminosäuren (Glykokoll, l-Leucin, Tryptophan, Histidin, Oxyprolin) u. Kohlenhydrate (Rohrzucker, Glucose, Lävulose) herabgesetzt, so daß selbst nach längerer Einwirkungsdauer dieser Ionen noch hohe Befruchtungsziffern festgestellt werden, während in den Kontrollvers., die keine Nichtleiter enthalten, der Befruchtungserfolg sehr gering oder völlig aufgehoben ist. Die gleiche Wrkg. üben Aminosäuren u. Kohlenhydrate auch auf die Permeabilität der Spermatozoen für Methyleneblau aus. Jedoch handelt es sich bei dem Nichtleiterzusatz nicht etwa um eine völlige Hemmung der Durchlässigkeit, sondern nur um eine Herabsetzung der Permeabilität, wie die weitere Entw. der Embryonen zeigt (Mißbildungen). Die Permeabilität der Froschspermatozoen für K, Rb, NH₄ u. Methyleneblau wird durch Harnstoff nicht verändert. Durch das Befruchtungsexperiment u. die Beobachtung von Warmblüterspermatozoen wird die Geltung des photodynam. Effektes an Spermatozoen für die Farbstoffe Eosin, Erythrosin, Fluorescein, Neutralrot sowie für Chinin u. Chinidin erbracht. Die Steigerung der Permeabilität, die die Zellgrenzschichten bei Belichtung in Ggw. dieser Farbstoffe erfahren, kann durch Aminosäuren u. Kohlenhydrate vermindert werden. Harnstoff wirkt für die Meerschweinchenspermatozoen ebenfalls die Permeabilität herabsetzend, bei denen des Frosches dagegen sie erhöhend. Acetylcholin u. Adrenalin sind hier ohne Einfluß. Es kommt also bestimmten Nichtleitern nicht eine allgemeine Wrkg. auf die zelluläre Permeabilität zu, sondern sie üben je nach der untersuchten Zellart u. der Natur der permeierenden Stoffe einen verschiedenenartigen Einfluß auf die Durchlässigkeit der Zellgrenzschichten aus. Elektrolyte u. Nichtleiter sind neben den Inkreten als chem. Regulatoren der zellulären Permeabilität anzusehen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **206**. 250—67. 1924. Halle, Univ.) WOLFF.

Emil Abderhalden und Ernst Wertheimer, *Studien über den Einfluß der Ernährung auf die Wirkung bestimmter Inkretstoffe*. IV. (III. vgl. S. 547.) Bei gleichzeitiger Einw. von Insulin u. Adrenalin kommt beim sauer ernährten Kaninchen vorwiegend die Adrenalinwrkg. zur Geltung, beim alkal. ernährten Tier vorwiegend die Insulinwrkg. Durch Veränderung des Verhältnisses Insulin : Adrenalin können

alle Möglichkeiten der kombinierten Insulin-Adrenalinwrkg. von der alleinigen Insulinwrkg. bis zur alleinigen ausgesprochenen Adrenalinwrkg. gezeigt werden. Durch Veränderung des Säurebasengleichgewichtes mittels der Ernährung kann man die Wrkg. innerhalb beider Extreme variieren. Dementsprechend verläuft auch die experimentelle Hyperglykämie durch subcutane Traubenzuckerzufuhr ganz verschieden. *Lävulose-* u. *Galactose*zufuhr hingegen ergaben bei Tieren beider Ernährungsarten die gleichen Blutzuckerkurven. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 206. 451—59. 1924. Halle, Univ.)

WOLFF.

E. B. Hart, H. Steenbock, G. C. Humphrey und R. S. Hulce, *Neue Beobachtungen und eine neue Auslegung alter Beobachtungen über den Nährwert der Weizenpflanze*. Die früheren ungünstigen Ergebnisse bei Ernährung mit Weizen (vgl. Mc COLLUM, SIMMONDS u. PITZ, Journ. Biol. Chem. 28. 211; C. 1917. I. 891) ließen sich auf Grund der neueren Forschungen durch Mangel an Vitamin A u. Ca erklären. In der Tat wurden jetzt mit entsprechenden Zulagen (Knochenmehl u. Lebertran) bei Kühen mit Weizennahrung durchaus n. Ergebnisse erreicht. Die frühere Annahme einer tox. Substanz im Weizensamen wird damit hinfällig. (Journ. Biol. Chem. 62. 315—22. 1924. Madison, Univ. of Wisconsin.)

SPIEGEL.

G. Bohstedt, *Der Vitamingehalt von Fischmehl, Schlachthausabfällen und Blutmehl*. Bei Fütterungsverss. an Ratten mit Fischmehl, Schlachthausabfällen u. Blutmehl war der Gehalt an Vitamin A u. B. nicht ausreichend, wenn deren Menge bzw. 1,4 u. 8% der Futteration ausmachte. (Ohio Sta. Mo. Bul. 8. 167—69. 1923; Exp. Stat. Rec. 50. 573.)

BERJU.

P. Bona und H. Kleinmann, *Nephelometrische Untersuchungen über fermentative Eiweißspaltung*. II. Mitteilung. *Der Einfluß von Ionen auf die peptische Verdauung*. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 140. 478; C. 1924. I. 68.) Das Optimum der H-Ionen für die pept. Verdauung liegt gewöhnlich bei $pH = 2,1-2,2$; der Abfall der die pH -Wrkg. darstellenden Kurve nach der sauren Seite ist ein allmählicher, nach der alkal. Seite ein steiler. Die Wrkg. von Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺, Al⁺⁺⁺, Cl⁻, NO₃⁻ u. SO₄⁻² in äquivalenten Mengen wird bei verschiedener Konz. der angewandten Salze ($\frac{1}{2}$ -n. bis $\frac{1}{200}$ -n.) u. verschiedenem pH der Lsg. (1; 2,1; 2,6; 4—4,5) studiert. Auf der sauren Seite des Optimums u. im Optimum selbst zeigen Ionen in schwacher Konz. keinen meßbaren, in stärkerer Konz. einen hemmenden Einfluß, auf der alkal. Seite des Optimums fördern sie in geringerer Konz. u. gehen bei steigender Konz. wieder in hemmende Wrkg. über. Alle untersuchten Ionen wirken qualitativ gleichartig u. nur quantitativ verschieden. Von den Kationen ist am stärksten das H-Ion, dann das Na-, Ca- u. K-Ion wirksam. Für die Richtung der Wrkg. ist es gleich, ob das Kation als Chlorid, Nitrat oder Sulfat angewandt wird. Bei der Beurteilung der optimalen Ionenverhältnisse muß die Gesamtheit der anwesenden Ionenarten berücksichtigt werden. (Biochem. Ztschr. 150. 444—67. 1924. Berlin, Charité.)

WOLFF.

René Fabre und B. Frossard, *Einfluß der Reaktion des Mediums auf die Verdauung durch Papain*. Die Wrkg. des Papains erfolgt am besten bei $pH = 7$. Sowohl leichte Acidität als auch leichte Alkalität schwächen sie. (C. r. soc. de biologie 92. 59—60.)

SPIEGEL.

Artur Abraham und Paul Kahn, *Über die Bedeutung von Ionen für die Muskelfunktion*. V. Mitt. *Die Beeinflussung von Ionenwirkungen auf den Lactacidogenwechsel durch Alterung*. (IV. vgl. EMBDEN u. HAYMANN, Ztschr. f. physiol. Ch. 137. 154; C. 1924. II. 1225.) Die Fähigkeit des Muskelbreis u. des Muskelpreßsafftes unter der Einw. von NaF H₂PO₄ in Lactacidogen überzuführen, wird außerordentlich stark abgeschwächt, wenn die zerschnittene Muskulatur vor dem Vers. wenige Stunden bei niedriger Temp. (13—19°) aufbewahrt wird. Zusatz von Glykogen oder NaHCO₃ bedingt keine Veränderung dieses abweichenden Verh., welches demnach

nicht durch die während des Aufbewahrens eintretende Glykogenverarmung oder Säuerung des Muskelbreis zu erklären ist. In ähnlicher Weise schwindet an der alternden Muskulatur auch der die Lactacidogensynthese begünstigende Einfluß von CaCl_2 . Diese Erscheinungen erklären sich eindeutig durch die Annahme, daß jene Kolloide, an welchen im frischen Zustande die synthesebegünstigende Wrkg. des Ca^{++} oder des F^- angreift, beim Altern eine Veränderung erleiden, die zu Unempfindlichkeit führt, woraus man schließen kann, daß im lebenden Muskel diese Kolloide noch stärker auf die Ionenschwankungen reagieren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 141. 161—80. 1924. Frankfurt, Univ.) GUGGENHEIM.

Hermann Lange und Martin Erich Mayer, *Über die Bedeutung von Ionen für die Muskelfunktion. VI. Die Wirkung verschiedener Anionen auf die Phosphorsäurebildung im überlebenden Froschmuskel.* (V. vgl. vorst. Ref.) Der charakterist. Einfluß der Salzsgg. auf den Lactacidogenwechsel zeigte sich ebenso wie am Muskelbrei u. -preßsaff an den isolierten intakten lebensfrischen Muskeln. Die quellungshemmenden *Fluor-, Citrat- u. Tartrat*-Ionen bewirkten Verschwinden von H_3PO_4 u. zwar sind die Ausschläge für das Citrat u. Tartrat an der intakten Muskulatur wesentlich stärker als am Muskelbrei. *NaCNS* bewirkte starke Abspaltung von H_3PO_4 . *NaJ* verursachte jedoch im Gegensatz zu den Verss. von EMBDEN u. LEHNARTZ (Ztschr. f. physiol. Ch. 134. 243; C. 1924. II. 206) keine Lactacidogenspaltung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 141. 181—95. 1924. Frankfurt, Univ.) GUGGENHEIM.

Hans Joachim Deuticke, *Über die Bedeutung von Ionen für die Muskelfunktion. VII. Die Wirkung verschiedener organischer Anionen auf den Lactacidogenwechsel.* (VI. vgl. vorst. Ref.) Auch die Na-Salze organ. Säuren beeinflussen den Lactacidogenstoffwechsel in hohem Maße. Ein Zusammenhang mit der chem. Konst. des Anions läßt sich dabei nicht erkennen, wohl aber eine Abhängigkeit von der Konz., indem je nach der Verd. die Synthese oder der Abbau des Lactacidogens begünstigt wurde. *Essig-, Butter-, Capron-, Capryl- u. Caprinsäure* bewirken in stärkerer Konz. eine Lactacidogensynthese, in den nächsten Gliedern der homologen Reihe nur noch eine mit der Konz. der zugesetzten Salzsg. abnehmende Spaltungshemmung. *Fettsäuren* mit ungrader C-Zahl: *Ameisen-, Propion-, n-Valerian- u. i-Valeriansäure* fördern in $m/3$ -Lsg. die Lactacidogensynthese, verd. Lsgg. hemmen. *NaOOCII* wirkt nur spaltungshemmend. *Oxalsäure* wirkt stark synthesebegünstigend, weniger stark die *Malon-, Bernstein-, Fumar- u. Maleinsäure*. *Glykol- u. d,l- β -Oxybuttersäure* bringen in starker Konz. anorgan. H_3PO_4 zum Verschwinden, schwächere Lsgg. wirken spaltungshemmend. *d,l-Milchsäure* wirkt auch synthesebegünstigend in Konz., wie sie bei der Muskelkontraktion entstehen können. *Brenztrauben- u. Acetessigsäure* wirken wie die Oxysäuren synthesebegünstigend oder spaltungshemmend. Die unter dem Einfluß der organ. Anionen stattfindende Lactacidogensynthese wird begünstigt durch Zusatz von Polysacchariden (Glykogen, Stärke) oder von 2% ig. NaHCO_3 -Lsg. In $m/9$ -d,l-Na-Lactatlsg. erfolgt das Optimum der Lactacidogensynthese nach 30 Min., worauf die anorg. H_3PO_4 wieder abgespalten wird. In Oxalatlsgg. dauert die Synthese nach 10 Stdn. noch fort. Gealtertes Material war gegenüber Oxalat weniger empfindlich als frisches. (Ztschr. f. physiol. Ch. 141. 196—224. 1924. Frankfurt, Univ.) GUGGENHEIM.

Curt Emmrich und Hermann Lange, *Über die Wirkung des Calciums und einiger seiner Antagonisten auf den Lactacidogenwechsel im Muskelbrei.* Die im lebensfrischen Froschmuskelbrei durch Zusatz von $m/50$ - CaCl_2 -Lsg. verursachte Überführung von anorgan. H_3PO_4 in Lactacidogen kann durch NaCl , KCl , NH_4Cl u. MgCl_2 mehr oder weniger vollständig gehemmt werden. Am wirksamsten erweist sich MgCl_2 , das noch in Lsg. von $m/243$ eine Synthesehemmung herbeiführt u. eine maximale Wrkg. bei $m/27$ besitzt. KCl ist etwas wirksamer als NH_4Cl , NaCl ist

am schwächsten wirksam. Beim $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. bei $(\text{Na})_2\text{SO}_4$ fehlt die antagonist. Wrkg., bei K_2SO_4 ist sie gegenüber KCl abgeschwächt, bei MgSO_4 in unverändertem Maße erhalten. Offenbar ist bei der antagonist. Wrkg. von NaCl u. NH_4Cl hauptsächlich das Anion mitbeteiligt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 141. 242—53. 1924. Frankfurt, Univ.)

GUGGENHEIM.

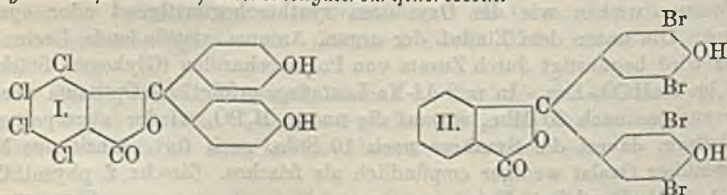
Gustav Embden, Margarete Kahlert und Hermann Lange, Über die Wirkung von Natriumchlorid und Natriumbromid auf die Lactacidogensynthese durch Calciumionen. (Vgl. EMBDEN u. HAYMANN, Ztschr. f. physiol. Ch. 137. 154; C. 1924. II. 1225.) Zusatz von NaCl u. NaBr wirkt der unter dem Einfluß von wss. CaCl_2 -Lsg. im lebensfrischen Mukselbrei erfolgenden Lactacidogensynthese stark entgegen. Ein gesetzmäßiger Unterschied der beiden Salze war nicht erkennbar. Es wird vermutet, daß der Mangel an Gesetzmäßigkeit weniger in äußeren Vers.-Bedingungen als in Verschiedenheit des Muskelmaterials, insbesondere dessen Ionengehaltes eine Erklärung findet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 141. 254—64. 1924. Frankfurt, Univ.)

GUGGENHEIM.

Herbert Hentschel, Über das Tätigkeitsmilchsäuremaximum verschiedener Froschmuskeln. Das Maximum der Milchsäurebildung bei zur völligen Ermüdung führenden Einzelreizung — das Tätigkeitsmilchsäuremaximum — ist am Gastrocnemius von Feldfröschen, Wasserfröschen u. Kröten erheblich größer als am Semimembranosus des gleichen Tieres. Dieses Verh. steht im Einklang mit der Auffassung, daß die bei der Muskeltätigkeit gebildete Milchsäure zu einem wesentlichen Teile vom Sarkoplasma aufgenommen wird, u. mit der früheren (BEHRENDT, Ztschr. f. pkysiol. Ch. 118. 123; C. 1922. I. 593) Angabe, daß der Gastrocnemius sarkoplasmareicher ist als der Semimembranosus. Die Unterschiede treten an pankreasextirpierten Tieren noch deutlicher hervor als an n., weil der Semimembranosus stärker geschädigt wird als der Gastrocnemius. (Ztschr. f. physiol. Ch. 141. 265 bis 278. 1924. Frankfurt, Univ.)

GUGGENHEIM.

Sanford M. Rosenthal und Edwin C. White, Studien zur Leberfunktion. VI. A. Das pharmakologische Verhalten einiger Phthaleinfarbstoffe. B. Der Wert ausgewählter Phthaleinverbindungen zur Bestimmung der Leberfunktion. (Vgl. ROSENTHAL, Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 72. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 23. 385; C. 1924. II. 1002. 2686.) Untersucht wurden: Phenoltetrachlor-(brom-, jod-)phthalein (I.), o-Kresoltetrachlorphthalein, Dibromkresoltetrachlorphthalein, Chlorsulfphthalein (Phenoltetrachlorphthaleinsulfonsaures Na), Brom- u. Jodsulfphthalein, o-Kresoltetrachlorphthaleinsulfonsaures Na, Tetrabromphenolphthalein (II.), Tetraajodphenolphthalein, Tetrachlorfluorescein, Tetraajodtetrachlorfluorescein, Hydroxymercurifluorescein, Dibromoxymercurifluorescein.



Alle diese Verb. wirken auf *Bacillus typhosus* u. *Staphylococcus albus* baktericid. Die Verb. der Gruppe der Phenoltetrahalogenphthaleinsulfonfarbstoffe werden zu 60—90% in 1 Stde. nach intravenöser Injektion von 5 mg/kg am Kaninchen in die Leber ausgeschieden. Nach künstlicher Leberschädigung durch Abbinden von etwa 80% der Kaninchenleber wurde die Wirksamkeit einiger dieser Farbstoffe zur Kennzeichnung von Leberschädigungen, beruhend auf ihrer Entfernung aus der Blutbahn, bestimmt. Bromsulfphthalein erscheint hierfür am ge-

eignetsten, da es sehr langsam die Blutbahn verläßt. *Mercurochrom* wird zu 30—55% in die Leber in 2 Stdn. ausgeschieden; derartige vorbereitete Galle wirkt stark baktericid auf die genannten Erreger. (Journ. Pharm. and. Exp. Therapeutics 24. 265—88. 1924.)

WOLFF.

Juzuru Mita, *Zur Pharmakologie der Ätheroxydationsprodukte*. Mittels der Froschherzmethode lassen sich in alten Ätherproben in W. l., stark giftige Substanzen nachweisen u. auch ihre Entstehung im Ä. — durch Autoxydation bei Aufbewahrung unter Luft- u. Lichtzutritt — quantitativ verfolgen. Sie besitzen neben lokaler Reiz- u. Ätzwirkg. resorptive Wirkg. auf Blut, Herz u. Zentralnervensystem. Das Herz wird in maximaler Kontraktur stillgestellt. Am isolierten Herzen können noch sehr geringe Verunreinigungen des Ä., die am ganzen Tier keine Symptome mehr machen, festgestellt werden. Aus stark giftigem Ä. ließ sich *Dioxyäthylperoxyd* (WIELAND, LIEBIGS Ann. 431. 301; C. 1923. III. 826) als das giftige Prinzip isolieren. Die kontrakturierende Wirkg. der leicht Aldehyd absplattend Substanz ist eine Aldehydfunktion. Die B. der Giftsubstanz in Ä. läßt sich durch Aluminiumamalgam verhindern. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 104. 276—88. 1924. München. Pharmakol. Inst.)

WOLFF.

Mignel Ozorio de Almeida, *Vergleich der Wirkung von Nicotin und Adrenalin auf die Wärmepolypnöe*. Bei durch Wärme polypnöisch gemachten Tieren bewirkte Adrenalin entgegen seiner sonstigen Wirkungsart Beschleunigung des Rhythmus (Bestätigung einer Angabe von LANGLOIS, GARRELOU u. POY), Nicotin dagegen Apnöe. (C. r. soc. de biologie 92. 79—81.)

SPIEGEL.

Emil Abderhalden, *Fortgesetzte Studien über die Beeinflussung der Entwicklung von Kaulquappen durch Verbindungen mit bekannter Struktur*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 201. 432; C. 1924. I. 789.) *3,5-Dijodtyrosin* beeinflußt Wachstum u. Metamorphose noch in Dosen von 0,0015 g in 100 cem W., u. zwar bei einmaliger Gabe. Zumeist zeigen Kaulquappen, die ohne besondere Nahrungszufuhr (Algen) bleiben, früher Erscheinungen als solche, denen Nahrung zur Verfügung steht (reiner Hunger bestand nicht, denn die Tiere wurden nicht steril gehalten). Die Aminosäure $C_{11}H_{14}O_3N_2$ (β -Bz-oxy-Pr-dihydroindolylalanin) (ABDERHALDEN u. SICKEL, Ztschr. f. physiol. Ch. 138. 108; C. 1924. II. 2054) beschleunigt die Metamorphose von Kaulquappen in analoger Weise wie 3,5-Dijodtyrosin u. Schilddrüse. Im jodierten Zustande ist die Verb. bedeutend wirksamer, d. h. ihr Einfluß macht sich bedeutend früher geltend. *Insulin* bewirkt keine charakterist. Erscheinungen bzgl. Wachstum u. Entw. von Kaulquappen. Es hemmt beide; in nicht zu kleinen Dosen wirkt es schädigend. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 206. 467—72. 1924. Halle. Univ.)

WOLFF.

Juan Planelles, *Resorption dampfförmiger Medikamente durch die Nasen-Rachenschleimhaut*. In Leuchtgasatmosphäre hat *Veronal* F. 177°, Sublimation beginnt bei 171° unzers., ebenso *Dial* (F. 135°), *Salicylsäure* u. *Acetylsalicylsäure*. *Salol* ist flüchtig, aber nicht unzers. wiederzugewinnen. *Antipyrin* sublimiert glatt bei 109° unzers. *Chinin*, *Hydrastinin* u. *Novocain* werden zers. — Alle mit Leuchtgasstrom sublimierenden Substanzen gehen auch in beträchtlichem Maße im Modellvers. in den Tabakrauch über. — Man läßt mit der betr. Substanz imprägnierten Tabak rauchen u. untersucht den Harn. *Antipyrin* u. *Veronal* konnten krystallin. aus dem Harn ausgeschüttelt werden, *Salicylsäure* u. *Acetylsalicylsäure* gaben im Harn die $FeCl_3$ -Rk. Von *Veronal* fand sich $\frac{1}{8}$ im Harn. Der Geschwindigkeit nach ist die Resorption von der Nasen-Rachenschleimhaut aus im *Antipyrin*vers. sehr günstig u. der vom Magen aus beträchtlich überlegen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 104. 272—75. 1924. München. Pharmakol. Inst.)

WOLFF.

C. Langton Hewer, *Äthylenanästhesie, mit Beobachtungen über 120 Anwendungen*. Bestätigung vorliegender Angaben über gewisse Vorzüge des Äthylens, besonders

für kleinere Operationen, bei denen N₂O nicht ausreicht. (Lancet 208. 173 bis 175.)

SPiegel.

Hermann Lange und Martin Erich Mayer, *Untersuchungen über Narkose*. III. Mitteilung. *Einfluß der Allgemeinnarkose auf den Chemismus des quergestreiften Froschmuskels*. (II. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 124. 140; C. 1923. I. 985.) Bei der Äthernarkose von Fröschen wird der Lactacidogehalt des Froschmuskels auf Kosten der anorgan. H₃PO₄ erhöht. Das Lactacidogen wird unter den Bedingungen der B-Best., d. h. der bei 37° leicht abspaltbaren H₃PO₄ nach vorangegangener Allgemeinnarkose weniger vollständig — wenn auch im Anfang rascher als unter n. Verhältnissen — gespalten. Die beschriebenen Wrkgg. haben ihren Angriffspunkt wahrscheinlich an den Kolloiden der Muskulatur, wobei möglicherweise die bei der Allgemeinnarkose eintretenden Ionenverschiedenheit mitbeteiligt sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. 141. 233—41. 1924. Frankfurt, Univ.) GUGGENHEIM.

E. Starckenstein, *Über die Abhängigkeit der Diurese vom Salzgehalt und der Wasserstoffionenkonzentration des getrunkenen Wassers*. (Vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 92. 339; C. 1922. III. 189.) Nach früheren Unterss. wird von getrunkenem W. um so mehr innerhalb 4 Stdn. im Harn ausgeschieden, je geringer der Salzgehalt ist, z. B. von 1 Liter dest. W. in 4 Stdn. der größte Teil, von 1 Liter physiol. NaCl-Lsg. in dieser Zeit nur der kleinere Teil. Dieses Retentionsvermögen des Organismus steigt parallel mit dem Salzgehalt bis zur Blutisotonie. Die diuret. Wrkg. von Mineralwässern ist nicht allein durch ihren Salzgehalt bedingt, sondern ist eine Komplexfolge ihres Salz- u. CO₂-Gehaltes. Salz hemmt, CO₂ fördert die Ausscheidung aufgenommenen Wassers. Überschießende Diurese wurde bei den untersuchten Mineralwässern nie beobachtet. Es handelt sich hier somit ausschließlich um die Ausscheidungsgröße aufgenommenen Wassers bzw. um dessen Deponierung im Organismus. Die diuresefördernde Wrkg. der CO₂ ist nicht unbeschränkt, sondern durch den Salzgehalt des betreffenden Wassers begrenzt; sie ist am deutlichsten bei halbisoton. Wässern. Diese Wrkg. der CO₂ beruht auch nicht auf einer resorptionsfördernden Wrkg. der CO₂ vom Magen aus, sondern sie ist prinzipiell durch die [H⁺] bedingt, welche ganz allgemein diuresefördernd wirkt. Die Faktoren, welche die Ausscheidungsgröße des getrunkenen Wassers im 4 Stdn.-Vers. bestimmen, sind der Gehalt an H-Ionen in Mineralwässern, bedingt durch den Gehalt an CO₂ wie an HCO₃['], sowie die Äquivalentkonz. an Salzen u. das dadurch bestimmte Isotonieverhältnis. Im allgemeinen wirkt eine CO₂-Lsg. ein wenig stärker diuret. als eine isohydr. Lsg. anderer Säuren. Die diuresehemmende Wrkg. der Salze ist ebenso wie die diuresefördernde der CO₂ bzw. der H-Ionen auf extrarenale Ursachen zurückzuführen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 104. 6—22. 1924. Prag, Deutsche Univ.)

WOLFF.

Robert Bierich und Axel Rosenbohm, *Untersuchungen über die Biochemie der Krebsbildung*. Den Veränderungen beim experimentellen Teerkrebs liegen biol. Vorgänge zugrunde. Diese Vorgänge beim Einwuchern der Krebszellen ins Bindegewebe lassen sich auf bestimmte physikal.-chem. Gesetzmäßigkeiten zurückführen. Der gesamte Vorgang bei der Krebsbildung verläuft kreislaufartig, indem die im Teer enthaltenen Substanzen, die den primären kapillarchem. Grenzflächenvorgang im Epithel der n. Haut auslösen, auch an den Vorgängen im angrenzenden Bindegewebe beteiligt sind. Bei dem gesteigerten Abbau der Kohlenhydratreserven durch die Krebszellen tritt Milchsäure auf, die vom Epithel her in das Bindegewebe eindiffundiert u. hier gepuffert wird. Durch diese Milchsäure wird das Protein der kollagenen Fasern entionisiert u. weiter nach Abspaltung von Aminosäuren u. anderen Bausteinen in eine gelatineartige Substanz verwandelt. Diese Zustandsänderung des Bindegewebes ist die Vorbedingung für das Einwuchern der Krebszellen. Bestandteile der Abbauprodukte des Bindegewebes

spielen wiederum eine wichtige Rolle beim Zustandekommen u. weiteren Verlauf der Vorgänge im Epithel. (Biochem. Ztschr. 152. 193—202. 1924. Hamburg-Eppendorf, Krebsinst.)

WOLFF.

Pierre Focsa, *Versuche zur Behandlung der Meerschweinchen-Tuberkulose mit Calciumchlorid*. Die Vers., bei denen in verschiedenen Zeiträumen nach der Infektion 1%ig. CaCl_2 -Lsg. intraperitoneal gegeben wurde, zeigten keinen Erfolg. (C. r. soc. de biologie 92. 12—13. Paris, Inst. PASTEUR.)

SPIEGEL.

H. F. Stephenson, *Mitteilungen über die Giftigkeit von Handelsabfällen*. Von einer Reihe von Fabrikationsabfällen, die üblicher Weise in Flüsse geleitet werden, wurde die Giftigkeit für Fische untersucht; die Absorption von gel. O, bzw. die Red. von KMnO_4 können nicht als Maßstab für die Giftwrg. gelten. HCl u. NaOH wirken in Konz. 1:5000 schädlich für Fische, bei NaOH ist die Konz. 1:20000 für Fische noch 2 Stdn. verträglich. NH_3 , 1:100000, schädlich; 1:250000 unschädlich. NH_4 -Sulfat, -Sulfid, -Carbonat u. -Chlorid wirken bei Konz. 1:1000 schädlich, CaO bei 1:2000 schädlich u. 1:100000 unschädlich. Von Farbstoffen sind Nitroverb. vom Typus der Pikrinsäure giftig; im übrigen sind große Schwankungen in der Giftwrg. der verschiedenen Gruppen von Farbstoffen zu beobachten. Freies Cl (Bleichlaugen) wirkt in Konz. 1:150000 giftig. Sulfid entzieht dem W. schnell den gel. O, Thiosulfat nur wenig, Konz.-Grenze 1:2000. Von den Gasfabrikationsabfällen ist HCN am gefährlichsten, Giftwrg. noch bei 1:1000000; Kresol giftig bei 1:100000; Thiocyanat ist weniger giftig, Karpfen lebten weiter, nachdem sie vier Stdn. in Konz. 1:1000 gelassen waren. Anilin u. o-Toluidin sind bei Verd. 1:10000 noch giftig; Pyridin bei dieser Verd. unschädlich; Naphthalin 1:1000000 unschädlich. CuSO_4 bei Konz. 1:1000000 giftig. As_2O_3 giftig bei 1:10000. Wss. Lsgg. von CS_2 (1:1000) wirken in wenigen Min. tödlich. Für Alkaloide, die zwar im allgemeinen nicht in Abfällen auftreten, wurden die giftig wirkenden Konz. festgestellt, Morphinhydrochlorid 1:500, Atropinsulfat 1:5000, Strychninsulfat 1:330000. Ölschichten auf der Wasseroberfläche können als Lösungsm. für giftige Substanzen wirken. — Die angegebenen Konz. gelten nur als rohe Annäherungswerte, da sich verschiedene Gattungen von Fischen verschieden widerstandsfähig gegen diese Gifte verhalten. (Chemistry and Ind. 44. 23—24.)

ZANDER.

F. Pharmazie. Desinfektion.

H. Pabisch, *Josef Moeller* †. Am 4. Okt. 1924 starb in Graz der emeritierte Prof. JOSEF MOELLER, Vertreter der mkr. Richtung der Pharmakognosie im 77. Lebensjahre. (Arch. der Pharm. 262. 549—52. 1924. Wien.)

DIETZE.

I. M. Kolthoff und **O. Tomiček**, *Der Zustand des Silbers in Protargol und Kollargol*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 103—12. — C. 1925. I. 258.)

HORST.

Willy Wobbe, *Technische Mitteilungen*. Es werden Vorschriften zu Adhäsionsfett u. anderen techn. Mitteln gegeben. (Arch. der Pharm. 262. 629—32. 1924.)

DIETZE.

—, *Apparate zur rationalen Fabrikation steriler Injektions-Präparate in Ampullen*. Beschrieben werden die prakt. App. der Sauerstoff-Zentrale für medizin. Zwecke (Dr. E. SILTEN, Berlin NW 6). Die Leistungsfähigkeit des neuen Ampullenabschneiders u. des Ampullen-Füllapparates ist sehr groß. (Chem.-Ztg. 49. 93—94. Df.)

Ch. Vischniac, *Über die Gegenwart von Schwefel in Jod*. Bei der Darst. von Tinctura Jodi blieben von 8 kg Jod. bisubl. 7,5 g unl. Rückstand. Der zum größten Teil aus S bestand. Dieses stammt davon, daß das NaNO_3 , aus welchem das J, als NaJO_3 gewonnen, mit NaHSO_4 behandelt wurde, um jenes in NaJ überzuführen. (Bull. Sciences Pharmacol. 31. 635—36. 1924.)

DIETZE.

W. Schöniger, *Gebrauchsfertige Pillenmasse „Cenomassa“ und deren Verwendung zur raschen Herstellung weichbleibender Pillen*. Cenomassa besteht aus

gereinigter, stark entbitterter, bei 120° getrockneter Bierhefe u. aus Hefextract in entsprechendem Verhältnis. Die Masse eignet sich vorzüglich als Ersatz für Rad. u. Succ. Liquir. zum Anstoßen von Pillenmassen, besonders mit Glycerinw. (Apoth.-Ztg. 40. 63. Erlangen.)
DIETZE.

J. W. Le Heux, *Über die Haltbarkeit von Cholinlösungen in Ampullen.* Das Cholin wurde aus bei 127—128° fraktioniertem, mit K_2CO_3 von HCl befreitem Äthylchlorhydrin u. 25%ig. Lsg. von Trimethylamin in einem Verhältnis, daß auf 1 Gewichtsteil von letzterem 2 Gewichtsteile Chlorhydrin kommen, durch 24-std. Erhitzen des in zugeschmolzenen Röhren befindlichen Gemisches im sd. Wasserbad, Waschen mit Ä., Kochen mit Chlf. u. Umkrystallisieren aus absol. A. dargestellt. Zur Prüfung der Haltbarkeit wurden 5%ig. Lsgg. des erhaltenen synthet. Cholin-HCl in Ampullen gefüllt, A mit Zusatz von HCl, sodaß die Lsg. $\frac{1}{1000}$ -n. HCl enthält, in Jenaer braunes Violaxglas, B mit ebensoviel HCl, aber in Ampullen von gewöhnlichem Glas, C ohne HCl in Violaxglas, D ohne HCl in gewöhnliches Glas. Nach $\frac{1}{2}$ Jahre waren A—C physiol. (Prüfung der Wrkg. am Dünndarm von Kaninchen) u. chem. völlig unverändert, D zum Teil zurückgegangen. Nach 1 Jahre war nur Lsg. A völlig unverändert; C war wenig, B etwas u. D deutlich verändert. Auf Grund des chem. Verh., der Wertbest. am isolierten Dünndarm u. der intravenösen Einspritzung läßt sich sagen, daß Lsgg. von Cholin-HCl mit einem Gehalte von $\frac{1}{1000}$ -n. HCl sich in Ampullen von braunem Jenaer Violaxglas sterilisiert 1 Jahr lang unverändert halten. Nach mehr als 3 Jahren hatte sich Lsg. C kaum merkbar verändert. (Arch. der Pharm. 262. 570—75. 1924.)
DIETZE.

P. W. Danckwortt, *Die Haltbarkeit der Arzneimittel. II. Die Oxydation der arsenigen Säure in Lösungen.* (I. vgl. Pharm. Ztg. 68. 895; C. 1924. I. 1057.) Der Gehalt an As^{III} geht in Lsgg. bei Zusätzen von organ. kolloiden Stoffen nach Monaten stark zurück, da ein Teil der As_2O_3 an das Kolloid adsorbiert wird. Bei Zusatz von 3 g Kohle zu 100 g 1% K-Arsenitlg. ist nach 5 Monaten As_2O_3 nicht mehr nachzuweisen. 3 g Stärke oder 10 g NaCl oder 30 g Glycerin sind ohne jeden Einfluß. Fe-Lsgg. bewirken Rückgang des As^{III} auf die Hälfte. Mit Zucker überzogene Tabletten, z. B. Arsen-Chlorosan BÜRGI, waren haltbar. (Arch. der Pharm. 262. 563—67. 1924.)
DIETZE.

P. W. Danckwortt, *Die Haltbarkeit der Arzneimittel. III. Alkaloidsalzlösungen.* (II. vgl. vorst. Ref.) STICH (Pharm. Zentralhalle 65. 1; C. 1924. I. 1414) hatte empfohlen, den Alkaloidlsgg. $NaHCO_3$ zuzusetzen, weil dadurch die allmählich abgespaltene Base lipoidl. würde u. die so hergestellten Präparate wirksamer wären als die reinen Salzlsgg. Vf. kommt aber zu der Überzeugung, daß vor der von STICH vorgeschlagenen Rezeptkombination nicht dringend genug gewarnt werden muß, zumal es sich um Ampullen handelt, die zum Teil lange aufbewahrt werden. Je alkal. eine Alkaloidlsg. wird, desto weniger haltbar ist sie, weil die Einzelmoleküle sich aggregieren u. schließlich ausflocken oder auskrystallisieren können. — F. v. Bruckhausen bestätigt die Angaben DANKWORTTS. (Arch. der Pharm. 262. 567—69. 1924. Hannover, Tierärztl. Hochsch.)
DIETZE.

Willy Wobbe, *Spezialitäten und Geheimmittel. Milchinjektion, Dr. Seidels* (Alpine Chem. A.-G., Kufstein-Schaftenau), bakterien- u. toxinfreie Kuhmilch für die parenterale Proteinkörpertherapie. — *Salluen* (IMHAUSEN & Co., Witten-Ruhr), „Adsorptionsverb. von Bi u. As mit organ. Kolloidkomplex nicht eiweißartiger Natur“, intramuskulär u. intravenös gegen Syphilis. — *Tuberkatin* (Pharmus, Leipzig), gegen Tuberkulose hämatogenen Ursprungs u. bronchogene Tuberkulose. (Arch. der Pharm. 262. 619—29.)
DIETZE.

J. Mindes, *Die Arzneimittel im abgelaufenen Dezennium. Jodthymintabletten*

(FREUND & REDLICH, Berlin), je 1 g frische Thymusdrüse u. 2,8 mg J_2 , gegen Basedow'sche Krankheit. (Pharm. Presse 30. 15. Sep.) DIETZE.

The Medical Research Council of the National Institute for Medical Research und Harold Ward Dudley, London, *Herstellung von reinem Insulin*. Das rohe Insulin wird in wss. Lsg. mit Pikrinsäure behandelt u. der unl. Nd. durch eine Mineralsäure zers. — Z. B. wird das bei der Extraktion von Pankreasdrüsen mit A. erhaltene Insulin in möglichst wenig W. gel. u. die Lsg. durch Zentrifugieren von amorphen unl. Begleitstoffen befreit (beim Filtrieren, sogar durch Papier, büßt das Insulin an Wirksamkeit ein). Man verd. dann die Lsg. durch Zusatz von W. auf eine Konz. von 1,5%, berechnet auf die angewandte Menge des rohen Insulins u. stellt die p_{II} auf ca. 5 ein. Zu dieser Lsg. wird die Hälfte des Vol. gesätt. wss. Pikrinsäurelsg. gegeben, wobei sofort ein flockiger, amorpher Nd. ausfällt. Nach 1—2-tägigem Stehen bei 15° wird die überstehende klare Fl. abgegossen, der am Gefäßboden haftende Nd. mit wenig W. aufgerührt u. mit soviel $\frac{1}{10}$ -n. Na_2CO_3 -Lsg. in kleinen Anteilen versetzt, das eine klare gelbbraune Lsg. entsteht. Diese wird gegebenenfalls zentrifugiert oder filtriert, u. zwar möglichst schnell, zweckmäßig bei 10° nicht übersteigenden Temp. u. mit dest. W. verd. Nach Zugabe der berechneten Menge HCl fällt das *Insulinpikrat* wieder aus, wobei die Fällung durch Zusatz von $\frac{1}{4}$ des Vol. gesätt. wss. Pikrinsäurelsg. vervollständigt wird. Man läßt stehen, dekantiert die überstehende Fl. ab oder saugt den Nd. ab, wäscht mit stark verd. wss. Pikrinsäurelsg. nach u. dann zur Entfernung des NaCl, mit W., bringt den feuchten Nd. in ein Gefäß u. verrührt ihn mit wss.-alkoh. HCl bis sich die in öligen Tropfen ausscheidende Pikrinsäure vollständig gel. hat u. eine trübe, dunkelgelbe Fl. entstanden ist. Schließlich wird solange mit Aceton versetzt, als noch ein Nd. entsteht, dieser abgesaugt, mit wenig Aceton bis zur vollständigen Entfernung der Pikrinsäure u. dann mit trockenem Ä. gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über konz. H_2SO_4 wird das *Insulinhydrochlorid* als schneeweißes, in W. vollkommen zu einer farblosen Fl. l. Pulver erhalten. (E. P. 219778 vom 27/3. 1923, ausg. 24/9. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Burlock-Walford Co., Inc., Boston, Massachusetts, übert. von: Frank F. B. Chapman, Nashua, New Hampshire, V. St. A., *Zur Herstellung von Kataplasmen dienendes Gemisch* bestehend aus gepulverter Bruchwurz oder Wasserdosten (*Eupatorium perfoliatum*), einer Farnart (*Comptonia asplenifolia*), Leinsamen u. gemahlener Eucalyptusblätter (*eucalyptus globulus*). — Zum Gebrauch wird das innige Gemisch in sd. W. eingetragen, gegebenenfalls unter Zusatz von Weizenstärke, u. zu einer Paste verarbeitet, die in der üblichen Weise als *Kataplasma* therapeut. Verwendung findet. (A. P. 1519755 vom 13/12. 1923, ausg. 16/12. 1924.) SCHOTTL.

C. H. Boehringer Sohn, Chemische Fabrik (Erfinder: Alfred Hänbler), Nieder-Ingelheim a. Rh., *Herstellung wässriger Lösungen* von in Wasser unl. oder wl. organ. Verb. unter Ausschluß von Fetten, Eiweißkörpern u. Fette oder Eiweiß enthaltender Prodd., 1. gek. durch die Verwendung von *Dialkylamiden* niedriger *Fettsäuren* als Lösungsvermittler. — 2. dad. gek., daß als Lösungsvermittler *Acetdiäthylamid* verwendet wird. — Die Dialkylamide niedriger *Fettsäuren* übertreffen als Lösungsvermittler für unl. oder wl. organ. Verb. die entsprechenden unsubstituierten Amide erheblich. Da sie ferner schwerer verscifbar sind, so lassen sie sich vorteilhaft bei der Herst. von unter Druck sterilisierbarer Lsgg. oder in den Fällen verwenden, bei denen die Ggw. oder B. von NH_4 - oder Aminsalzen störend wirken kann. Die Dialkylamide der niedrigen *Fettsäuren* sind subcutan u. intravenös injizierbar u. ermöglichen insbesondere die Überführung von Heilmitteln, wie *Campher* oder *Papaverininitrit*, in konz., genau dosierbare wss. Lsgg. *n-Butyrdiäthylamid* u. *i-Butyrdiäthylamid* sind die Endglieder der als Lösungsvermittler brauch-

baren Reihe der Dialkylamide. Z. B. lösen 100 ccm einer wss. Lsg. von *Ameisensäurediäthylamid* 3,5 g *Bzl.*, 3,5 g *Caprylalkohol*, 1 g *Borneol* oder 3,5 g *Benzaldehyd*, während wss. Formamidlsgg. gleicher Konz. nur Spuren dieser Stoffe lösen. — 100 ccm einer wss. 50%_{ig} Lsg. von *Acetdimethylamid* oder *Acetdiäthylamid* lösen 5 g *Papaverinitrit*. Die Lsgg. sind ohne Abscheidung des Salzes mit W. unbegrenzt verdünnbar. Wss. Acetamidlsgg. gleicher Konz. lösen dagegen nur den dritten Teil oder die Hälfte der gleichen Salzmengen, wobei das Salz beim Verdünnen mit W. wieder ausgeschieden wird. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. von wss. Lsgg. von *Benzoesäure*, *Brenzschleimsäure*, *Cholsäuremethylester*, *Acetanilid* oder *Campher* mit Hilfe einer 30%_{ig} wss. Lsg. von *Propionsäurediäthylamid*, — von *Chinolin* bezw. *Campher* mit Hilfe von wss. *Butyrdimethylamidlsg.*, sowie von *Nitrobenzol*, *Menthol* oder *Cyclohexanol* mit Hilfe von wss. *i-Butyrdiäthylamidlsg.* (D. R. P. 403508 Kl. 12 o vom 9/2. 1922, ausg. 26/9. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Ivan Rahlejev, Belgrad, Jugoslawien, *Herstellung eines Heilmittels gegen Rheumatismus*. Auf Gelatineböden gezüchtete Kulturen von *bacillus subtilis*, *oidium albicans* oder *Staphylokokken* werden getrocknet, mit physiolog. NaCl-Lsg. emulgiert u. bis zur B. von 3 Schichten zentrifugiert. Die leichteste Schicht wird abgetrennt u. mit CH₂O-Lsg. sterilisiert, um den Rest der noch lebenden Bakterien abzutöten. Mit diesem Prod. wird eine Fl. vermischt, die wie folgt gewonnen wird: Ein neutrales Öl, wie Sesamöl wird mit FeCl₃ erhitzt, nach dem Abkühlen mit chem. reinem BaSO₄ versetzt, wieder zum Sieden erhitzt, abgekühlt u. 24 Stdn. bei 15° stehen gelassen. Man erhitzt dann unter allmählichem Zusatz von Li₂CO₃ zum Sieden, kühlt auf 15° ab u. gibt Sr(NO₃)₂ hinzu, das unter Erwärmen in Chlf. gel. wurde u. beim Abkühlen wieder krystallisierte. Die im Verhältnis 1:3 vermischten Bestandteile werden 48 Stdn. bei 15° stehen gelassen u. bilden dann eine hellgelbe Fl., die nach Bedarf mit neutralem Chlorophyll grün gefärbt werden kann. Zum Gebrauch wird das Mittel vorsichtig in die Haut der schmerzenden Körperteile eingerieben. (E. P. 193024 vom 30/1. 1923, ausg. 11/4. 1923. Jugoslav. Prior. 11/2. 1922. Schwz. P. 103981 vom 9/2. 1923, ausg. 1/4. 1924. Jugoslav. Prior. 11/2. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Howard S. Clemmer, übert. von: **Everett Brown Castleman**, Spokane, Washington, *Mittel zur Reinigung künstlicher Zähne oder Gebisse*. Man vermischt Weinsäure mit einer gesätt. wss. Lsg. von Na-Benzolat, verd. mit W. u. färbt die Lsg. mit einem roten vegetabil. Farbstoff. — Zum Gebrauch werden die zu reinigenden Teile mit dem Mittel abgebürstet oder abgerieben, wobei alle Bakterien u. Zersetzungsprodd. zerstört werden. (A. P. 1488315 vom 17/10. 1922, ausg. 25/5. 1924. Can. P. 238607 vom 22/1. 1923, ausg. 11/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

G. Analyse. Laboratorium.

Hase, *Das Pyrometer „Pyro“*. Beschreibung dieses neuen, äußerst einfachen Strahlenpyrometers u. seiner Arbeitsweise. (Sprechsaal 58. 29—30. Hannover.) WE.

F. Henning, *Über die effektive Wellenlänge von Farbgläsern bei der optischen Pyrometrie*. (Vgl. S. 124.) Vf. stellt auf Grund theoret. Betrachtungen die effektive Wellenlänge eines Farbglases als Funktion der Farbtemp. des durch das Farbglas beobachteten Strahlers dar. Weiter wird eine Beziehung zwischen der effektiven Wellenlänge des Farbglases u. der effektiven Wellenlänge, die bei der Helligkeitsvergleichung zweier Strahlen verschiedener Farbtemp. anzunehmen ist, aufgestellt. Experimentell werden diese abgeleiteten Ausdrücke für die effektive Wellenlänge des Schottischen Rotglases F. 4512 bestätigt. (Ztschr. f. Physik 30. 285—96. 1924. Charlottenburg, Physikal. Techn. Reichsanstalt.) BECKER.

I. M. Kolthoff und **B. D. Hartong**, *Die Antimonelektrode als Indikator für*

Wasserstoffionen und ihre Anwendung für potentiometrische Titrations von Säuren und Basen. Die Resultate werden besser, wenn man ein wenig Sb_2O_3 zusetzt, wodurch das konstante Potential rascher erreicht wird. Für gewöhnliche Titrations ist das nicht nötig, wie auch schon UHL u. KESTRANEK (vgl. Monatshefte f. Chemie 44. 29; C. 1923. IV. 865) festgestellt haben, jedoch wenn man von der EK. auf den H-Ionen-Exponenten schließen will. Während der Messung muß die Fl. gerührt werden. Nach 2 Min. ist meist der konstante Wert erreicht. Es wurden so die Potentiale der Elektrode bei verschiedenen $[\text{H}^+]$ gemessen (Tabelle im Original). Die Beziehung zwischen EK. u. pH sind in alkal. u. saurer Lsg. voneinander verschieden. Theoret. ist dies vorläufig nicht zu erklären. — Für Neutralisationsrk. hat sich die Antimonelektrode sehr gut bewährt. Es sind Verss. mit HCl , NaOH , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ mit guten Resultaten gemacht worden. Die Antimonelektrode kann in vielen Fällen die H-Elektrode ersetzen. So können Alkaloidsalze gut mit NaOH titriert werden. Auch in Fällen, wo die H-Elektrode nicht angewandt werden kann, wie in Ggw. stark oxydierender Substanzen (Dichromat, KMnO_4), wird die Antimonelektrode mit Erfolg benutzt werden können. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 113—20. Utrecht, Univ.) HORST.

P. Gmelin, *Über einige Anwendungen von Thermoelementen in der Meßtechnik der chemischen Großindustrie.* Vf. beschreibt einen App. zur Registrierung des O_2 -Gehaltes in H_2 , N_2 u. H_2 - N_2 -Gemischen. An diesen App. werden folgende Anforderungen gestellt: 1. Selbsttätige Aufzeichnung des O_2 -Gehaltes in beliebiger Entfernung. 2. Alarmanzeige beim Überschreiten eines gewissen O_2 -Gehaltes (etwa 2%). 3. Alarmanzeige bei auftretenden Störungen. 4. Brauchbarkeit des App. zur Best. des Gehaltes von Gas- u. Dampfgemischen an Bestandteilen, die miteinander Rkk. eingehen. — Das Prinzip der Versuchsanordnung besteht darin, daß die bei einer Rk. auftretende Wärmetönung mittels eines Thermoelements gemessen wird. Zu diesem Zweck wird die Rk. (z. B. $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$) an einer bestimmten Stelle eines mit konstanter Geschwindigkeit strömenden Probegases durch Einbringen eines diese Rk. beschleunigenden Katalysators eingeleitet u. die Erhitzung des Katalysators mittels Thermoelements gemessen u. registriert. Dabei müssen der Katalysator u. das Thermoelement so konstruiert sein, daß beide in stets wieder reproduzierbarer Form erhalten werden. Vf. konstruiert nach diesem Prinzip einen App. zum Nachweis von Spuren von O_2 im Elektrolytwasserstoff, in N_2 - H_2 -Gemischen u. in N_2 , welcher nach dem Lindeverf. hergestellt wurde. Im letzten Fall wird zwecks Eintritt der Knallgasrk. dem Probegas vorher H_2 zugemischt. Als Katalysator wird reines Pt verwendet, welches auf die Lötstelle des Thermoelements niedergeschlagen ist. Die Messung erfolgt in der Weise, daß das Gas durch zwei Rohre aus Marquardmasse strömt, welche mittels eines elektr. Ofens auf dieselbe Temp. gebracht sind. In dem einen dieser Rohre befindet sich ein Thermoelement mit dem Katalysator, in dem anderen ein zweites gleich empfindliches Thermoelement ohne Katalysator. Beide werden gegeneinander geschaltet, so daß bei Abwesenheit von O_2 keine Rk. gemessen werden kann. — Weiter wurde vom Vf. ein registrierender Heizwertmesser für brennbare Gemische konstruiert, bei dem ein Teil der Wärmestrahlung, welche von dem in Luft brennenden Gasgemisch ausgesandt wird, mittels einer empfindlichen Thermosäule gemessen u. dadurch der Heizwert registriert wird. Durch eine Anzahl von Verss. wurde die Abhängigkeit der Gesamtstrahlung von der Zus. u. vom Heizwert des brennenden Gasgemisches bestimmt. Dabei wurden Gase untersucht, wie sie in techn. Gasgemischen vorkommen, u. zwar H_2 , CO , Wassergas, sämtliche mit H_2 oder CO_2 verdünnt. In den meisten Fällen ergab sich eine Proportionalität zwischen Zus. des Gemisches u. dem Heizwert. Sendet jedoch die brennende Flamme eine selektive Strahlung aus, dann erweist sich die gemessene Gesamtstrahlung vom Heizwert unabhängig.

Um solche Unstimmigkeiten, welche von einer selektiven Strahlung der Flamme herrühren könnten, zu vermeiden, wird ein „Strahler“ von geringer Wärmekapazität, wie etwa ein Porzellanröhrchen, in die Flamme gebracht u. dessen Wärmestrahlung gemessen. Dadurch wird außerdem die Empfindlichkeit der Methoden gesteigert. Die Methode wird an Heizwertbest. von Generatorgas, dem wechselnde Mengen von Wassergas beigemischt worden waren, geprüft. (Ann. der Physik [4] **76**. 198—224. Oppau.)
BECKER.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Fr. Kühl, *Ein Schnellverfahren zur Gehaltsbestimmung von Schwefel*. Das titrimetr. Verf. ist in wesentlich kürzerer Zeit durchführbar als das gebräuchliche mittels Fällungsmethode. Man kocht mit abgemessener Menge n-NaOH, wodurch eine Reihe verschiedener, höherer S-Verbb. gebildet wird (1 Stde.). Nach dem Abkühlen vorsichtiger Zusatz von 5 cem Perhydrol, wodurch die S-Verbb. zu Na_2SO_4 oxydiert werden. Die unverbrauchte NaOH wird mit n-HCl zurücktitriert. Nach der Gesamtgleichung: $\text{S} + 2\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ entsprechen 1 cem n-NaOH 16 mg S. (Ztschr. f. anal. Ch. **65**. 185—86. 1924. Kopenhagen.) Ho.

—, *Pilztötende Ammoniumpolysulfide. Verfahren zur schnellen Analyse*. 20 cem NH_4 -Polysulfid werden auf 1000 cem mit frisch gekochtem, dest. W. verd.; NH_4 -u. Sulfid-S werden wie gewöhnlich bestimmt, ersterer durch direkte Titration, letzterer jodometr. Der Polysulfid-S ist die Differenz zwischen Gesamt- u. Sulfid-S. — Zur Best. des Gesamt-S eignet sich ammoniakal. H_2O_2 . Das Verf. besteht im allgemeinen in der Best. des NH_3 im gebildeten $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. 25 cem NH_4 -Polysulfid werden zu einer Mischung von 20 cem H_2O_2 (10 Vol.-%) u. 10 cem NH_3 (0,880) zugesetzt; man läßt einige Min. stehen, bis die Gelbfärbung verschwindet. Die Fl. wird auf ein kleines Vol. konz., bis fast alles freie NH_3 ausgetrieben ist u. dann genau mit n-Säure neutralisiert, Methylrot als Indicator; das Vol. der Säure wird notiert. Dann werden 20 cem n-NaOH zugesetzt, die Fl. wird auf ein kleines Vol. verdampft u. das Alkali mit Säure gemessen. Die Menge Säure, die anfangs gebraucht wird, entspricht den Spuren NH_3 , die nach dem Kochen zurückbleiben u. wird von der Alkalimenge abgezogen, die zur Zers. des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nötig war 1 cem n-NaOH = 0,016 g S. (Chem. Trade Journ. **76**. 76. London, Leeds u. Nottingham, MURPHY & SON, Ltd.)
DIETZE.

Lemarchands, *Qualitative Trennung von Ni, Co, Zn, Mn*. (Vgl. Ann. chim. analyt. appl. [2] **3**. 86; C. **1921**. IV. 167.) Eine die Chloride der genannten Metalle enthaltende konz. Lsg. wird in der Kälte mit KOH oder NaOH versetzt (Gesamtalkalikonz. = ca. 20%); zur lauwarmen Lsg. wird allmählich festes NaBO_3 im Überschuß gegeben, wobei sich MnO_2 u. Peroxyde von Ni u. Co ausscheiden; nach Filtrieren u. Waschen des Rückstands mit sd. W. wird im Filtrat mittels H_2S das Zn nachgewiesen. Der Filterrückstand wird mit 20%ig. HNO_3 auf 60° erhitzt, wodurch MnO_2 ungel. zurückbleibt, im Filtrat hiervon wird nach Neutralisieren mit KOH in einem mit Essigsäure angesäuerten Teil durch Zugabe von festem NaNO_2 , Kobalt als Kobaltkaliumnitrit nachgewiesen; der andere Teil der Lsg. wird tropfenweise mit KCN-Lsg. versetzt, bis der Nd. sich wieder gel. hat, dann mit überschüssiger KOH u. Bromwasser versetzt: Abscheidung von schwarzem $\text{Ni}(\text{OH})_2$. — Das in HNO_3 unl. MnO_2 wird durch Schmelzen mit KOH in Manganat übergeführt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 1666—68. 1924. Lyon, Fac. des Sciences.)
HABERLAND.

C. Mayr, *Bestimmung von metallischem Blei in Bleiglätte*. Nach der Arbeitsvorschrift der österreich. u. deutschen Pharmakopoe werden bei der Best. von metall. Pb in Bleiglätte dadurch divergierende Resultate gefunden, daß wechselnde Mengen von Pb durch die angewandte Essigsäure mitgelöst werden. Bei Ver-

wendung alkal. Lösungsmm. liegt die Gefahr nahe, daß bei längerer Versuchsdauer auch etwas Pb in Lsg. geht. Dem wurde durch Zusatz mehrwertiger Alkohole (Mannit) entgegengewirkt, wodurch der Lösungsvorgang beschleunigt wird. Man kocht das Pb-haltige Oxyd mit Mannit u. NaOH, bis sich das Oxyd gel. hat. Der abfiltrierte Rückstand wird mit 1%ig. NaOH gewaschen, dann in warmer HNO₃ gel. u. das Pb als Sulfat bestimmt. Auch das im Bleioxyd des Handels in geringen Mengen enthaltene Bleisuperoxyd wird nach diesem Verf. mitgelöst. Da aber Verunreinigungen wie Silikate u. BaSO₄ ungel. bleiben, ist es nötig, den unl. Rückstand mit warmer HNO₃ zu lösen u. darin das Pb zu bestimmen. Die Vorschrift hat sich bei der Best. von Pb in Pb-reicher Glätte u. in Kahlbaumschem Bleioxyd gut bewährt. Mannit u. NaOH greifen das metall. Pb nicht an. (Ztschr. f. anal. Ch. 65. 254—57. 1924. Liesing bei Wien.)

HORST.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Fr. Müller, *Die potentiometrische Bestimmung von Alkaloiden an der Wasserstoffelektrode*. Es wird am Beispiel der Titration von NH₄Cl mit NaOH die Theorie der elektrometr. Best. der Salze schwacher Basen kurz entwickelt. Die bekannten Verff. zur Best. von Alkaloiden werden krit. gewürdigt u. eigene Verss. über die Best. von Alkaloiden an der H₂-Elektrode angegeben. Untersucht wurde das Verh. von *Atropin, Cocain, Veratrin, Narcotin, Narcein, Theobromin, Morphinchlorid, Pilocarpinchlorid, Isopilocarpinchlorid, Kodeinphosphat, Emetinbromid* u. *Arecolinbromid*. Aus den Potentialkurven wurde der ungefähre Wert der Dissoziationskonstanten (D. K.) abgeleitet u. zur Titration geeignete Farbstoffindikatoren (F. J.) ermittelt, mit denen Kontrolltitrationen ausgeführt wurden. Die erhaltenen Resultate sind (Gen. = Genauigkeit %):

	Gen.	D. K.	F. J.
Atropin	0,6	$1,0 \times 10^{-4}$ (16,5°)	Azolithmin p-Nitrophenol Bromphenolblau
Cocain	1,3	$2,5 \times 10^{-6}$ (24°)	
Veratrin	keine einheitl. Substanz		Methylrot
Narcotin	1,3	$7,3 \times 10^{-9}$ (24°)	Methylorange Bromphenolblau
Narcein	} sehr schwache Basen; nicht titrierbar		
Theobromin			
Morphinchlorid	1,6 ¹⁾		Thymolphthalein
Pilocarpinchlorid	1,4	$1,07 \times 10^{-7}$ (18°)	
i-Pilocarpinchlorid	0,7	$0,68 \times 10^{-7}$ (18°)	"
Kodeinphosphat	1,4		"
Arecolinbromid	0,15	$0,81 \times 10^{-8}$ (16°)	"
Emetinbromid	0,9	$1,45 \times 10^{-7}$ (17,5°)	Tropäolin 0 (?)

¹⁾ Wegen Reduktionserscheinungen nicht an der H₂-Elektrode titrierbar, wohl aber an glattem Pt.

(Ztschr. f. Elektrochem. 30. 587—600. 1924. Dresden, Techn. Hochsch.) HERTER.

O. Meyerhof, *Bemerkung zu der Arbeit von Hirsch-Kauffmann „Zur Methodik der Milchsäurebestimmung in tierischen Organen“*. Vf. weist darauf hin, daß das im Titel erwähnte Verf. (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 140. 25; C. 1924. II. 2684) in allen wesentlichen Punkten mit dem früher von ihm (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 204. 295; C. 1924. II. 1220) beschriebenen übereinstimmt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 141. 316. 1924.)

GUGGENHEIM.

Max Gilbert und Joseph C. Bock, *Über die Bestimmung des Zuckers in geringen Mengen von Blut*. Da sich gezeigt hat, daß die Verwendung von Mikropipetten verhältnismäßig beträchtliche Fehler verursachen kann, wird die Blut-

probe in einem vorher mit Mischung von NaF u. Thymol behandelten kleinen capillaren Röhrechen aufgefangen, das vorher u. nachher mittels Torsionswaage gewogen wird, von da direkt in etwas W., das sich in einem kleinen Fällungsgefäß, einem nach unten kon. zugespitzten Kölbchen, befindet, entleert. Die weitere Behandlung erfolgt im wesentlichen nach FOLIN u. WU, die vielen Einzelheiten können hier nicht wiedergegeben werden. (Journ. Biol. Chem. 62. 361—69. 1924. Milwaukee, MARQUETTE Univ. med. school.) SPIEGEL.

Benjamin Kramer und **I. Gittleman**, *Eine jodometrische Methode zur Bestimmung von Natrium in kleinen Mengen von Serum*. Der nach KRAMER u. TISDALL (Journ. Biol. Chem. 46. 467; C. 1921. IV. 229) abgeschiedene Nd. von Natriumpyroantimoniat wird zentrifugiert, einmal mit 30% ig. A. gewaschen, dann in HCl gel., mit KJ-Lsg. behandelt u. das freigewordene J mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. (Journ. Biol. Chem. 62. 353—60. 1924. Baltimore, JOHNS HOPKINS-UNIV.) SPIEGEL.

G. Leendertz, *Beitrag zur Untersuchung der Serumweißkörper. Erwidern auf die Arbeit von W. v. Frey*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 148. 53; C. 1924. II. 853.) v. FREYS Einwürfe gegen die Feststellung des Vf. (vgl. Klin. Wchschr. 2. 746: C. 1923. II. 1237), daß durch Gerinnung von Plasma erhaltenes Serum mehr Eiweiß enthält als in üblicher Weise bei der Blutgerinnung gewonnenes Blutserum, sind nicht berechtigt. (Biochem. Ztschr. 150. 494—95. 1924. Königsberg, Med. Klin.) WOLFF.

Ed. Moreau, *Anwendung der Opacimetrie in der Eiweißdiagnose. Bestimmung des Eiweiß in den Serumflüssigkeiten*. Man bestimmt den Gesamteiweißgehalt einer Körperfl. opacimetr., indem man 1 cem Fl. in ein bei 100 cem geeichtes Glas gibt, ca. 2 g NaCl oder Na_2SO_4 zufügt, mit dest. W. auf 100 cem verd., in einem Glas von demselben Durchmesser 2 cem der ebenso behandelten Fl. verd. u. bis zum Sieden erhitzt, 0,2 cem Trichloressigsäure (25%) zusetzt, mischt, 10 Min. absetzen läßt u. die erhaltenen Trübungen Seite an Seite vergleicht, indem man die Gläser gegen ein beschriebenes Papier hält. Die Resultate werden mit denen von Lsgg. mit bekanntem Eiweißgehalt verglichen. (Bull. Sciences Pharmacol. 31. 632—34. 1924. Saint-Germain-en-Laye.) DIETZE.

A. Pfefferkorn, *Über die Lanzsche Indicatorenmethode zur Aciditätsbestimmung im Magensaft*. Vf. hat in seiner Dissertation (Halle 1922) die Ergebnisse nach der Lanzschen Methode (vgl. Arch. f. Verdauungskrankh. 27. 282; C. 1921. IV. 848) an 100 Magensäften verglichen mit den Säurewerten, die sich nach den üblichen Titrationsmethoden ergeben, u. versucht die betreffenden Werte mit der jeweiligen Pepsinverdauungsfähigkeit der einzelnen Säfte (Best. nach FULD) in Beziehung zu setzen. Diese Vergleiche führten zu folgenden Feststellungen: 1. Die aktuelle Acidität ist kleiner als die bei Titration gegen Phenolphthalein, im allgemeinen auch kleiner als die gegen Kongo bzw. nach TÖPFER bestimmte freie Acidität. — 2. Die aus der Differenz von Gesamt- u. aktueller Acidität gewonnene potentielle ist bei den schwachen Säuren (Milchsäure) u. säurebindungsfähigen Substanzen (Eiweiß, Schleim u. a.) enthaltenden Säften relativ hoch. — 3. Die Werte von potentieller u. gebundener Acidität laufen annähernd parallel. — 4. Die nach der jodometr. Methode gewonnenen Werte sind im allgemeinen kleiner als die Phenolphthaleintitrationswerte, größer als die Werte der aktuellen u. freien Acidität. — 5. Die Schwankungen der Gesamtaacidität werden durch die p_{H} -Zahlen nur in größten Zügen wiedergegeben, indem sich im Bereiche von 80—30 Gesamtaacidität vorherrschend p_{H} -Werte von 1,5, bei 30—8 meist solche von 0,365 finden. Nur bei kongonegativen Säften steigt mit zunehmender Gesamtaacidität von 0—41 auch die aktuelle Acidität von 0—0,0120% HCl ($p_{\text{H}} = 7-3,5$) unabhängig von den zugehörigen Werten an fehlender Säure. — 6. Die Edestinwerte bewegen sich im Intervall $p_{\text{H}} = 1,5-3,5$ unabhängig von der jeweiligen p_{H} -Zahl. Die höchsten

lagen bei $p_H = 1,5-2,0$, doch fehlte auch hierbei einigen Säften die Verdauungskraft u. fand sich bei $2,0-3,5$ noch Eiweißverdauung, mehrfach mit höheren Werten als bei jener „physiol.“ Acidität. Jenseits $p_H = 3,5$ waren alle Edestinproben negativ. — 7. Kongo schlägt bei geringerer $[H^+]$ um als TÖFFERS Reagens. — Die Lanzsche Methode hat danach für die Diagnostik des patholog. Magenchemismus keinen Fortschritt gebracht. Ihr überlegen ist die Indicatorenmethode von MICHAELIS infolge der feiner abgestuften Säurewerte. Aber auch sie nützt nicht mehr als die alten Titrationsmethoden, so lange entsprechende Krankheitsbilder klin. nicht bekannt sind. Eine Überfeinerung der Säurebestimmungsmethoden lehnt Vf. um so mehr ab, als Säuregehalt u. Pepsinwerte, wie gezeigt, nicht parallel laufen. Für prakt. Zwecke wird Beobachtung der Stärke des Farbumschlages auf Kongo- u. rotem u. blauem Lackmuspapier als genügend erachtet. (Zentralblatt f. inn. Med. 46. 73—77. Zwickau, Staatl. Krankenstift.) SPIEGEL.

James B. Sumner, unter Beihilfe von Charles V. Noback, *Die Bestimmung des Zuckers im diabetischen Harn unter Anwendung von Dinitrosalicylsäure*. Bei dem Verf. von SUMNER u. GRAHAM (Journ. Biol. Chem. 47. 5.; C. 1921. IV. 772) wird die Lsg. von O_2 im Reagens, der einen Teil des Zuckers zerstören kann, weitgehend verhindert durch Zugabe einer reichlichen Menge Seignettesalz, wodurch bei kleinen Zuckermengen auch die Intensität der Färbung erheblich gesteigert wird. Dinitrosalicylsäure (880 cem 1% ig. Lsg.), NaOH (300 cem 4,5% ig. Lsg., frei von Na_2CO_3) u. Seignettesalz (255 g) werden zu einem in gut verschlossenem Gefäße unbegrenzt haltbaren Reagens vereinigt, von dem 3 cem mit 1 cem Harn 5 Min. in sd. W. erwärmt werden. Als Dauerstandardlsg. dient Lsg. von Dinitrosalicylsäure mit Ferriammoniumalaun. (Journ. Biol. Chem. 62. 287—90. 1924. Ithaca, CORNELL Univ. med. coll.) SPIEGEL.

M. Cadière, *Einfache Technik für Imprägnierung der Bindegewebsfasern mit Silber*. Genaue Vorschrift für ein Verf., dessen einzelne Phasen in Kürze folgende sind: Befreien der entparaffinierten Paraffinschnitte von jeder Spur des Fixierungsmittels, gründliches Waschen mit W. (wenigstens 1 Stde.), Beizen mit Tanninlsg., Waschen (10—15 Min.) mit dest. W., Behandlung mit frisch bereiteter u. filtrierter ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. 2—12 Stdn. im Dunkeln, Waschen mit dest. W. 10 Sekunden, Red. in Formollsg. 1 : 4, Waschen, Behandeln mit Cajalscher Viragefl. bis zu schwarzer oder dunkelgrauer Färbung, dann 1 Minute mit 5% ig. $Na_2S_2O_3$ -Lsg., langes Waschen, Entwässern usw. (C. r. soc. de biologie 92. 83—85. Marseille.) SP.

Alfred Marchionini, *Die Schellackreaktion. Eine neue klinische Kolloidreaktion des Liquor cerebrospinalis*. Abweichend von einer Angabe von URECHIA u. DANETZ wird als Stammlsg. ein nach 24-std. Einw. filtrierter Auszug von Schellack mit der 10-fachen Menge absol. A. verwendet, von der zum Gebrauche auf 8 cem absol. A. 2 cem gegeben werden, worauf das Gemisch langsam in 40 cem redest. W. eingeblasen wird; nach 10 Min. Reifezeit ist diese Lsg. gebrauchsfertig u. hält sich unter gutem Verschuß 4—6 Wochen. Sie wird zur Prüfung mit der gleichen Menge Liquor versetzt. Bei n. Liquor bleibt das Gemisch in der Durchsicht völlig klar, in der Aufsicht leicht opaleszierend, bei patholog. werden 4 Grade der Veränderung unterschieden, die auf Teilchenvergrößerung des elektronegativen Schellackkolloids durch positiv geladene (Euglobuline) bezogen werden. (Klin. Wchschr. 4. 211—12. Leipzig, Univ.) SPIEGEL.

Otto Warburg, *Verbesserte Methode zur Messung der Atmung und Glykolyse*. Es fehlt bisher eine Methode zur manometr. Messung der Atmung bei Ggw. freier CO_2 u. eine zur manometr. Messung der Glykolyse bei Ggw. von O_2 . Eine solche Methode wird beschrieben. Sie beruht auf der Tatsache, daß CO_2 in W. leichter L ist als O_2 , sowie auf der Anwendung der Gasgesetze u. des Henri'schen Ver-

teilungssatzes. (Biochem. Ztschr. 152. 51—63. 1924. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Biol.) WOLFF.

J. Barnewitz, *Die Tuschkulturmethode als Verfahren zur Untersuchung entwicklungs-hemmender und entwicklungs-fördernder Mittel*. Die von BURRI angegebene, seitdem weiter ausgearbeitete (vgl. ADELMANN, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 401; C. 1923. I. 609) Methode wurde benutzt, um Geschwindigkeit u. Art des Vermehrungsvorganges von *Staphylokokken* u. *Bact. coli* zu untersuchen a) unter dem Einfluß hemmender Substanzen, b) unter dem Einfluß wachstums-fördernder Konz. von A. u. K-Arsenit. Mit $HgCl_2$ konnte bei Konz. von 1 : 500 000 bis 1 : 10 000 000 keine fördernde Wrkg. festgestellt werden. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 104. 81—90. Kiel, Univ.) SPIEGEL.

Noel Fiessinger und Castéran, *Die direkte Diazoniumreaktion als Grundlage für die Klassifikation der Ikterusarten*. Die Verzögerung der Rk. hängt nach Verss. der Vff. viel mehr von der Eiweißkonz. u. der Temp. ab als vom Bilirubingehalt des Blutserums. (C. r. soc. de biologie 92. 71—73. Clin. méd. du Pr. CHAUFFARD.) SPIEGEL.

A. Kircher und F. v. Ruppert, *Arsenbestimmungsmethode für Salvarsan und seine Abkömmlinge*. Das früher (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 30. 419; C. 1921. II. 684) gegebene Verf. zur Best. des As im Neosalvarsan wird vereinfacht. Der As-Gehalt im Salvarsan, Salvarsan-Na, Neosalvarsan u. Sulfozyl-Salvarsan wird wie folgt ermittelt: 0,25—0,3 g Substanz bringt man durch Differenzwägung in einen Hartglasrundkolben, dem eingeschliffen ein spitzwinkelig abwärts gebogenes, eine mit etwas W. beschickte Kugelvorlage tragendes Kugelrohr angeschlossen ist u. mineralisiert durch Kochen mit 20 cem H_2SO_4 u. 15 g gepulvertem K_2SO_4 . Wenn die Fl. nach 2—3 Stdn. farblos geworden ist, läßt man erkalten, spült den Inhalt des Kugelrohres u. der Vorlage mit insgesamt 200 cem W. in den Kolben zurück u. erhitzt 10 Min. lang zum Sieden, um SO_2 zu vertreiben. Nach dem Abkühlen wird die farblose Lsg. in einen Meßkolben (250 cem) umgegossen u. unter Nachspülen mit W. zur Marke ergänzt. 100 cem davon werden mit 1 g KBr u. 1 Tropfen Methylorange (0,1%) versetzt u. nach GIÖRY mit $\frac{1}{10}$ -n. $KBrO_3$ -Lsg. (2,7837 g $KBrO_3$ im l) titriert, bis Rotfärbung eben verschwunden ist. Zweckmäßig führt man nebenbei einen blinden Vers., d. h. ohne Salvarsan usw. aus, um sich von der As-Freiheit der H_2SO_4 u. des K_2SO_4 zu überzeugen; die event. verbrauchten Mengen $KBrO_3$ werden abgezogen. 1 cem $\frac{1}{10}$ -n. $KBrO_3$ = 0.003748 g As. — Zur Ermittlung des As-Gehaltes im Silber- u. Neosilbersalvarsan werden zunächst, wie bei Salvarsan, 0,25—0,3 g mit 20 g H_2SO_4 u. 15 g K_2SO_4 mineralisiert; sobald Fl. farblos, spült man den Inhalt der Vorlage u. des Kugelrohres mit wenig W. unter Abkühlung in den Kolben zurück, fügt 2 cem n. HCl zu u. filtriert in einen Stehkolben von 500 cem. Darauf spült man Rundkolben u. Filter mit W. nach, bis der Stehkolben etwa zur Hälfte gefüllt ist. Nunmehr wird die Fl. 10 Min. lang zum Sieden erhitzt u. in einen Meßkolben (250 cem) umgegossen. Davon werden 100 cem zur Titration mit $KBrO_3$ -Lsg. angewendet, wie bei Salvarsan angegeben ist. (Arch. der Pharm. 262. 613—14. 1924. Höchst a. M., Labor. MEISTER LUCIUS & BRÜNING.) DIETZE.

Ph. Bretin und A. Leulier, *Versuche zur Erkennung von Drogen durch die Fluorescenz*. Mit Hilfe einer Quarzlampe GEORGES, Modell GALLOIS, (Hg-Bogen in Ar), deren Licht durch 2 Pyrexglasplatten filtriert ist, kann man Guajakharz, Kolophon, Terpentine, Benzoe, Aloc, Rhabarber, Rhapontika, Faulbaumrinde, Sagradarinde, Chinarinde usw. erkennen. Die Unterschiede werden beschrieben. (Bull. Sciences Pharmacol. 31. 630—31. 1924. Lyon, Faculté de Med. et de Pharm.) DIETZE.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

—, *Rührwerksantrieb*. Die Zahnradübertragung läuft in einer geschlossenen Kapsel in Öl. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 589. 1924.) JUNG.

—, *Verbesserungen des Vakuumtrommeltrockners*. (Vgl. S. 420.) Bei dem Trockner wird die Fl. durch eine Rolle gegen die Trockentrommel gesprüht, wodurch sich die Dicke des entstehenden Häutchens genau einstellen läßt. Das getrocknete Material erhält eine höhere D. (Abbildung des App. im Original). (Chem. Metallurg. Engineering 31. 589—90. 1924.) JUNG.

—, *Verbesserungen bei rotierenden Trockentrommeln und rotierenden Öfen*. Bei dem Dichtungsring Patent HAAS werden durch 3 Gleitflächen die Längenausdehnung, Auf- u. Abbewegungen u. Schlingerbewegungen ausgeglichen. (Chem.-Ztg. 49. 77.) JU.

Wayne Tank & Pump Co., Fort Wayne, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Zuführung von Flüssigkeiten* in im wesentlichen gleichförmigen Beschickungen, 1. dad. gek., daß an der Einlaufseite eines Kolbens in einem Kanal oder einer Kammer, durch die die Fl. strömt, abwechselnd eine Erhöhung bzw. Verringerung des Druckes hervorgerufen wird. — 2. bestehend aus einem senkrechten Zylinder, der einen lose eingepaßten, frei schwimmenden Kolben enthält, u. dessen Einlaß für die Fl. sich unterhalb des Kolbens befindet, während eine Auslaßöffnung oberhalb des Kolbens angeordnet ist. (D. R. P. 408058 Kl. 12f vom 5/11. 1922, ausg. 9/1. 1925.) KAUSCH.

Vesuvius Crucible Co., Swissvale, V. St. A., *Feuerfeste Gefüße*. Mindestens 15% Graphit u. mindestens 15% eines keram. Bindemittels enthaltende MM., z. B. Mischung von 15—65 Teilen Graphit, 15—50 Teilen Ton u. 5—15 Teilen eines siliciumhaltigen Stoffes, welche auch noch Al_2O_3 , SiC_2 , ZrO_2 u. Flußmittel wie Dolomit oder Magnesit enthalten können, werden geformt u. bei mehr als 1100° gebrannt. (E. P. 223986 vom 31/7. 1923, ausg. 27/11. 1924.) KÜHLING.

Continuous Centrifugal Separators Limited, Johannesburg, Südafrika, *Schleudertrommel mit zwei Schalen, die an ineinander verschieblichen Wellen befestigt sind*, dad. gek., daß die Hohlwelle u. die innere Welle durch Kniegelenke verbunden sind, welche in gestrecktem Zustand die Schalen geschlossen halten, u. daß Hebel oder eine ähnliche Schubvorr. vorgesehen sind, welche die Wellen zusammen abwärts bewegen u. nach dem Aufsetzen der Hohlwelle auf einen Anschlag o. dgl. die Kniegelenke mittels an den Knien angreifender Spreizhebel ausknicken. (D. R. P. 407983 Kl. 82b vom 19/9. 1919, ausg. 19/1. 1925. E. Priorr. 12/10. 1917 und 2/4. 1918.) KAUSCH.

Robert Alexander Sturgeon, Chapelton, Engl., *Trennschleuder, bei der ein vollwandiger Hilfsboden durch Flüssigkeitsdruck in Richtung der undurchbrochenen Trommelwand beweglich ist*, dad. gek., daß die Fl. drucklos durch die Hohlwelle in den durch den Trommelboden u. Hilfsboden gebildeten Zwischenraum eingeleitet u. daß ein nachgiebig an der Trommelwand gelagerter Deckel am Ende des Hubes des Hilfsbodens durch Vorsprünge an ihm angehoben wird. Zwei weitere Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen der Trommelschleuder. (D. R. P. 408339 Kl. 82b vom 9/3. 1920, ausg. 15/1. 1925. E. Prior. 23/10. 1923.) KAUSCH.

United Filters Corporation, New York, V. St. A., *Saugfilter mit auf einer hohlen Welle aufgereihten Saugfilterscheiben*, dad. gek., daß für jede Filterscheibe ein besonders leicht auswechselbarer Trog vorgesehen ist. — 2. dad. gek., daß am oberen Rande des Troges oberhalb des Flüssigkeitsspiegels zwei Schlitzrohre liegen,

die der Filterscheibe die zu filtrierende Fl. auf beiden Seiten zuführen. (D. R. P. 407770 Kl. 12d vom 27/6. 1920, ausg. 8/1. 1925. A. Prior. 24/5. 1917.) KAUSCH.

Marvin Pipkin, Fort Meade, Florida, *Katalytische Gasreaktionen*. Man verwendet hierbei aktive Kohle u. höheren als atmosphär. Druck. Die aktive Kohle kann man auch mit einem Metall, Metalloxyd oder beiden überziehen. (A. P. 1520437 vom 29/9. 1921, ausg. 23/12. 1924.) KAUSCH.

G. Schmies, Immenstadt, Bodensee, und **Deutsche Luftfilter-Bauges.**, Berlin, *Filtrieren und Trocknen von Gasen*. (E. P. 216708 vom 26/6. 1923, ausg. 26/6. 1924. — C. 1923. IV. 570.) KAUSCH.

Nya Luth & Roséns Elektriska Aktiebolag, Stockholm, *Trockentrommelanlage*. Die Vorr. besteht aus mehreren gleichachsig ineinander angeordneten drehbaren Trommeln, in deren innere das Getreide eingeführt u. durch die Trommeln im Zickzack geführt wird, u. zwar im Gegenstrom zu einem von einem Gebläse durch die Trommeln geführten u. von einem außerhalb liegenden Wärmeezeuger erhitzten Luftstrom. Hierbei sind die in dem eigentlichen Trockenabteil befindlichen, für die Hindurchführung des Gutes bestimmten Trommeln mit zwischen ihnen liegenden Trommeln für das Durchströmen der trocknenden Luft versehen, welche nur für sich miteinander in Verb. stehen, so daß die Wärmeüberführung mittelbar durch die Wände der Trommeln erfolgt, ohne daß die Warmluft direkt mit dem Getreide in Berührung kommt. (D. R. P. 403632 Kl. 82a vom 20/4. 1922, ausg. 1/10. 1924.) OELKER.

François Noël Halary, Paris, *Trockenvorrichtung*. Um bei der Vorr. nach dem Hauptpat. eine leichte Regelung der Wärme in den Kammern oder Behältern, die das Trockengut enthalten, zu ermöglichen, wird einerseits die Wärmequelle unter der unteren Saughaube des Zugrohres angeordnet u. mit einem Schieber versehen, mittels dessen die unmittelbare Verb. der Wärmequelle mit der Saughaube versperrt oder freigegeben werden kann. Andererseits ist die Wärmequelle mit einem Heizraum verbunden, der im unteren Teil der Trockenvorr. angeordnet ist u. unter der Saughaube mündet, so daß die Heizgase der Wärmequelle je nach der Stellung des Schiebers ganz oder teilweise in den Heizraum oder unmittelbar in das Zugrohr gelangen. (D. R. P. 406763 Kl. 82a vom 15/3. 1923, ausg. 1/12. 1924. Zus. zu D. R. P. 379087; C. 1923. IV. 571.) OELKER.

Paulin Pasquet, Frankreich, *Destillation*. Man arbeitet in einem Kreislauf unter Verwendung einer Hilfsfl., deren Kompressionswärme die für die Dest. erforderliche Wärme liefert u. deren Expansionskälte zur Kondensation der Dämpfe dient. (F. P. 576584 vom 2/2. 1924, ausg. 22/8. 1924.) KAUSCH.

Maurice Charpentier und **Henri Louis Jules Tailleur**, Frankreich, *Destillations-Reinigung-Rektifikation*. Man arbeitet unter Druck, um die Differenz der Dampfspannungen der zu trennenden Flüssigkeitsdämpfe (z. B. W. A., Aceton, Ä. usw.) zu erhöhen. (F. P. 576824 vom 6/2. 1924, ausg. 27/8. 1924.) KAUSCH.

Ernst Jung, Deutschland, *Vorrichtung zur Erzielung fester Körper aus Flüssigkeiten, wie Blut, Sirup, Mutterlaugen, Lösungen usw.* Man verwendet zur Verdampfung oder Abkühlung der Fl. Vorr., die durch Trennwände in einzelne Abteilungen geteilt sind. (F. P. 577014 vom 9/2. 1924, ausg. 29/8. 1924.) KAUSCH.

Ernst Flammer und **L. Christian Kelber**, Heilbronn a. N., *Darstellung der Oxydationsprodukte von Kohlenwasserstoffen* aus diesen durch Behandlung mit O oder sauerstoffhaltigen Gasen in Ggw. eines Katalysators bei erhöhter Temp., dad. gek., daß Manganresinate als Katalysator dienen. — Es wird gegenüber der bekannten Verwendung von stearinsäurem Mn als Katalysator eine wesentliche Beschleunigung der Oxydation erzielt. (D. R. P. 406866 Kl. 12^o vom 22/5. 1919, ausg. 29/11. 1924.) OELKER.

Arthur Beckett Lamb, V. St. A., *Katalysatoren*, bestehend aus Gemischen von Fe oder Fe₂O₃ u. einer Anregersubstanz (Alkali-, Al- oder Si-Oxyd). (F. P. 576680 vom 29/1. 1924, ausg. 25/8. 1924.) KAUSCH.

Silica Gel Corporation, Baltimore, Maryland, übert. von: **Walter A. Patrick**, Baltimore, *Adsorptionsmaterial und katalytische Oxyde*. Man mischt unter Umrühren ein l. Salz eines Metalls, dessen Hydroxyd unl. in W. ist (z. B. ein Fe-Salz) u. eine Lsg. eines l. Alkalis solcher Konz., daß das Gemisch schwach alkal. ist, hält es auf einer Temp. nicht über 10°, wäscht u. trocknet den gelatinösen Nd. (A. P. 1520805 vom 1/7. 1921, ausg. 23/12. 1924.) KAUSCH.

III. Elektrotechnik.

C. Elliott, *Elektrolytische Darstellung von NaOH. Eine vergleichende Studie über Zellenmuster und Leistungsfähigkeit*. II. Zellen vom Diaphragmatyp. III. Zellen vom Quecksilber- und geschmolzenem Salztyp. IV. Die Hauptgesichtspunkte bei der Wahl der Zelle. V. Das Muster einer Diaphragmazellenanlage. VI. Die Verdampfung des Zellenausflusses. (Forts. von Chem. Trade Journ. 75. 91; C. 1924. II. 1725.) (Chem. Trade Journ. 75. 123—24. 151—53. 211—13. 239—40. 327—28. 357—58. 387—88. 515—16. 671—72. 1924.) GOTTFRIED.

Walter Cordes, *Die Weitschirmisolatoren*. Entstehung, Überschlagswerte, Durchschlagsfestigkeit, Spannungsverteilung, mechan. Festigkeit, Stützenhöhe, Kittung, Beschaffenheit des Porzellans, Temperatursturzprüfung, Wetterbeständigkeit, Reinigung der Isolatoren. (Keramos. 3. 559—67. 1924. KRONACH. Sep.) WE.

C. Woodburn, *Vergleich von aus verschiedenen Holzarten hergestellten Akkumulator-separatoren*. Untersucht wurden Separatoren aus verschiedenen Holzarten in ihrem Verh. gegen sd. 2%ig. NaOH; die Abnahme der Alkalität der Lsgg. wurde gemessen. Ferner wurde die Permeabilität der Separatoren für H₂SO₄ bestimmt. (Trans. Proc. Roy. Soc. Canada [3] 18. Sekt. III. 123—24. 1924.) ZANDER.

G. Frederick Smith und **C. E. Hollister**, *Ein neuer Stromunterbrecher für Laboratoriumsthermostaten*. Es handelt sich um ein prakt. elektr. Gerät mit Ag-Kontakten von möglicher Reinheit, um die B. von Ag₂O, welches schlecht leitet, auszuschalten. Einzelheiten ergeben die Bilder des Originals. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1162—63. 1924. Urbana [III.]) GRIMME.

Emil Piffner, Budapest, *Herstellung von Metallüberzügen auf Dielektrika*, bei welcher AgNO₃ oder andere Metallsalze (Cu[NO₃]₂, Hg[NO₃]₂ usw.), z. B. in einer Mischung von W., A. u. Aceton auf den Dielektrikum haftbar aufgebracht sind, 1. dad. gek., daß das AgNO₃ bzw. die anderen Metallsalze durch Zusammenbringen mit einer Chloridlsg. in AgCl bzw. die andere Metallchloride übergeführt u. sodann dieses oder die Metallsalze unmittelbar durch Red. mit Zn vorteilhaft in Walzenform in H₂SO₄ zu Metall reduziert werden. — 2. dad. gek., daß die Zinkwalzen in einem schwefelsauren Galvanisierungsbad (Cu, Ag, Ni usw.) an die Anode, das metallisierte Dielektrikum an die Kathode geschaltet werden, so daß weiteres Metall auf dem Dielektrikum niedergeschlagen wird. — Als Dielektrikum kann Cellon oder Celluloid verwendet werden. (D. B. P. 407888 Kl. 21g vom 25/4. 1923, ausg. 30/12. 1924.) KÜHLING.

André Marinot, Frankreich, *Als Detektoren für Radiozwecke geeignete Mischungen*. Fein gepulverter silberhaltiger oder mit Silber vermischter Bleiglanz wird mit Se, Te oder S u. einem Metall der Platingruppe, welches komplexe Blei- oder Silberselenide, -telluride oder -sulfide bildet, z. B. Rh, Ir, Pt, Pd, Os o. dgl. gemengt, mehrere Stdn. auf 1320° erhitzt u. dann so langsam abgekühlt, daß der Temperaturabfall je Stde. 200° beträgt. Besonders wirksam sind Mischungen, welche Os neben einem anderen

Metall der Platingruppe enthalten. (F. P. 576371 vom 26/1. 1924, ausg. 20/8. 1924.) KÜHLING.

Deutsche Maschinenfabrik A.-G., Duisburg, *Vorrichtung zur Abdichtung der Elektroden von elektrischen Schmelzöfen*, die aus einem doppelwandigen Zylinder besteht, in dessen mit Kühlwasser gefüllten Ringraum eine dicht an der Elektrode befestigte Haube taucht, dad. gek., daß der obere Abfluß des Kühlwassers aus dem Ringraum des doppelwandigen Zylinders innerhalb der eingetauchten Abschlußhaube erfolgt. — Die bei bekannten ähnlichen Vorr. eintretende Verdampfung des Kühlwassers u. die dadurch bedingte Schädigung des Bades wird vermieden. (D. B. P. 407560 Kl. 21 h vom 21/3. 1924, ausg. 29/12. 1924.) KÜHLING.

Seizo Katatani, Yokohama, und **Kengo Idzumi**, Tokio, *Elektrische Widerstandsmasse*, dad. gek., daß Eisenlegierungen in Pulverform mit einem feuerfesten Bindemittel (Ton, Magnesium u. dgl.) gemischt u. zu geeigneter Form geknetet u. einer Temp. von 1500—1600° unterworfen werden. — Die Erzeugnisse sind zur Verwendung in elektr. Öfen, Blitzableitern u. dgl. geeignet. (D. B. P. 407880 Kl. 21 c vom 24/4. 1923, ausg. 30/12. 1924.) KÜHLING.

Rütgerswerke-Aktiengesellschaft, Deutschland, *Kohlenelektroden*. Als Rohstoffe werden durch Schaumschwimmverf. gewonnene aschearme Anteile beliebiger Kohlen, wie geringwertiger Anthrazite, Schlamm von der Kohlenwäsche u. dgl. verwendet, diese mit einem Bindemittel gemischt, zu kleinen Stücken gepreßt, verkocht, dann zu Stücken von der bei der Herst. von Kohlelektroden üblichen Größe zerkleinert u. geformt. (F. P. 575641 vom 10/1. 1924, ausg. 2/8. 1924. D. Prior. 13/2. 1923.) KÜHLING.

Otto Kurz, Gelsenkirchen und **Elektrische Gasreinigungs-G. m. b. H.**, Charlottenburg, *Von hängenden Ketten getragene Sprühelektrode für elektrische Gasreinigungsanlagen*, dad. gek., daß zwischen den Ketten dünne Drähte gezogen sind. (D. B. P. 408341 Kl. 12 e vom 1/2. 1922, ausg. 15/1. 1925.) KAUSCH.

Max Zeiler, Berlin-Treptow, *Trockenelement nach Patent 403060*, 1. dad. gek., daß der zur vorläufigen Aufnahme des pastenförmigen Elektrolyts bestimmte Raum in Gestalt eines in den Zinkzylinder des Elementes einpassenden, von ihm getrennten Zylinders aus beliebigem Material ausgebildet ist. — 2. dad. gek., daß der pastenförmige Elektrolyt in einem besonderen, von dem Zinkzylinder des Elements getrennten u. in diesen hineinpassenden Zinkzylinder untergebracht wird, der zur Inbetriebsetzung des Elements in den Zinkzylinder des Elektrolyts hereingeschoben wird. — Der Nachteil der Vorr. gemäß dem Hauptpatent, eine größere als die übliche Länge des Zinkzylinders zu erfordern, wird vermieden. (D. B. PP. 406343 vom 7/12. 1921 u. 406344 vom 14/6. 1922, Kl. 21 b, ausg. 22/11. 1924. Zuss. zu D. B. P. 403060; C. 1925. I. 745.) KÜHLING.

Louis de Montmorency Cattley, Llandaff, England, *Sammlerplatten*. PbSO₄ u. ein Bleioxyd, zweckmäßig PbO, z. B. in gleichen Mengen, werden mit etwa 20% gekochter u. gedämpfter Kartoffeln innig gemischt u. mittels H₂SO₄ von 1,2 D. zum steifen Brei angerührt. Dieser wird etwa 2—3 Wochen lang getrocknet, dann in Papier eingeschlagen, dicht in Ruß verpackt, innerhalb dreier Stdn. auf 100°, dann rascher auf 525—550° erhitzt, etwa 3 Stdn. bei dieser Temp. erhalten, dann allmählich abgekühlt u. gereinigt. Die Elektroden sollen sehr haltbar sein u. gute Stromausbeute geben. (A. P. 1516373 vom 31/12. 1921, ausg. 18/11. 1924.) KÜHLING.

Diamond State Fibre Company, übert. von: **John M. Taylor**, Bridgeport, V. St. A., *Membranen für Fernsprecher u. dgl.* Zellstoffbrei wird mit etwa 30% Eisenfeilspänen gemischt, die M. zu einheitlichen Blättern geformt u. diese, gegebenenfalls als Zwischenlagen innerhalb eisenfreien Papiers angeordnet, das Erzeugnis pergamentiert, mit l. synthet. Harz getränkt u. letzteres durch Erhitzen unter Druck gehärtet. (A. P. 1514406 vom 23/1. 1924, ausg. 4/11. 1924.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

De Jussieu, *Entwicklung der Herstellung von Schwefelsäure nach dem Bleikammerv erfahren in den letzten Jahren*. Zusammenfassende Besprechung. Im vorliegenden Teile wird an Hand statist. Angaben, die die Herkunft des erforderlichen S, als Rohschwefel u. in Pyriten u. Blenden enthaltener S, u. deren Aufarbeitung (Röstung) erörtert. (Ind. chimique 11. 530—33. 1924.) RÜHLE.

D. Stavorinus, *Das synthetische Ammoniak*. Es werden die Verfahren nach HABER u. CLAUDE einander gegenübergestellt u. deren Vor- u. Nachteile besprochen. (Het Gas 45. 17—23. Amsterdam.) K. WOLF.

C. M. Smith und **G. E. Miller**, *Einfluß von Quecksilber und anderen Verunreinigungen auf den Verlauf der Oxydation von Arsenitrioxyd durch Salpetersäure*. Calciumarseniat wird technisch aus CaO u. As₂O₃ unter Oxydation des letzteren mit HNO₃ hergestellt. Hierbei treten nach Verss. der Vf. leicht Verluste ein, wenn metall. Verunreinigungen, vor allem Hg-Salze vorhanden sind, welche als negative Katalysatoren wirken. Es genügen schon 0,01% Hg. Als Gegenmittel werden geringe Zusätze von HCl, HBr oder HIJ empfohlen. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1168—71. 1924. Washington [D.C.]) GRIMME.

Lucien Maugé, *Die Stellung des Wasserstoffs in der neuzeitlichen Industrie*. Vf. erörtert die Bedeutung des H für die Industrie der Ggw. u. die Umsetzungen, die er mit O, C u. N erfährt, an Hand einer graph. Darst., die die großen Zusammenhänge ihrer Art u. Menge nach anschaulich macht. (Ind. chimique 11. 538—40. 1924.) RÜHLE.

Ernst Kordes, *Untersuchungen über die Ursache der Rotfärbung des technischen Chlormagnesiums*. (Vgl. C. L. REIMER, Kali 6. 533 [1912].) Farblose oder schwach gelbliche Lauge von *Magnesiumchlorid* wird beim Erkalten oder erst später rotviolett oder ähnlich gefärbt. An der Luft verschwindet die Färbung nach längerem Stehen wieder. Durch Verss. stellt Vf. fest, daß der Wassergehalt, welcher durch die Siedetemp. feststellbar ist, einen großen Einfluß auf das Auftreten der Färbung ausübt. In jedem roten Salz läßt sich neben Fe⁺⁺⁺ immer Fe⁺⁺ nachweisen, welches sich hier als äußerst beständig gegen verschiedene stärkere Oxydationsmittel erweist. Eine weitere wichtige Rolle spielt die Anwesenheit von MgO. Es gelingt Vf. unter Berücksichtigung des W.- u. MgO-Gehaltes die Färbung des Salzes durch Umschmelzen beliebig zu verhindern oder hervorzurufen. Verss. des Vf. die färbende Verb. zu isolieren zeigen, daß dieselbe aus Fe⁺⁺ u. Fe⁺⁺⁺ besteht u. zwar irgendwie geschützt, u. daß, wie vermutet, Entfärbung keine Oxydationserscheinung ist, sondern durch Wasseraufnahme bedingt wird. (Kali 19. 24—28. 39—43. Neustaßfurt, Salzbergwerk-Fabriklab.) ULMANN.

Chemische Fabrik Weissenstein, G. m. b. H., Weissenstein, Österr. (Erfinder: **G. Baum**), *Perverbindungen*. (Schwed. P. 54905 vom 14/6. 1922, ausg. 29/8. 1923. — C. 1923. IV. 527.) KAUSCH.

Th. Goldschmidt A. G., Essen, Ruhr (Erfinder: **Hans Schrader**, Essen, Bredeneu und **Harold Schoeller**, Essen), *Herstellung dispersen Schwefels*, dad. gek., daß man mit reinem oder durch ein anderes Gas verdünntem NH₃ S-Dämpfe dispergiert u. den S aus dem entstehenden Rauch nach einer der bekannten Gasreinigungsmethoden als hochdisperses Pulver gewinnt. (D. R. P. 408415 Kl. 12i vom 17/8. 1923, ausg. 15/1. 1925.) KAUSCH.

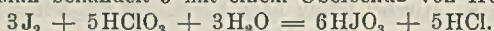
Hercules Powder Company, Wilmington, Delaware, übert. von: **James H. Shapleigh**, Dover, New Jersey, *Schwefelsäure*. Man verbrennt S mit O₂ in Abwesenheit inerte Gase, katalysiert die erhaltenen SO₂-Gase zu SO₃ unter Hindurchleiten von O₂ durch den Kontaktraum; aus den entweichenden Gasen wird

das SO₂ durch Absorption entfernt u. die nicht umgesetzten Gase (SO₂ u. O₂) werden nochmals katalysiert. (A. P. 1520 093 vom 13/10. 1923, ausg. 23/12. 1924.) KAUSCH.

Verein für Chemische und Metallurgische Produktion, Außig a. E., *Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff*. Man leitet H₂ u. Cl₂ durch oder über einen aus widerstandsfähigem Stoff bestehenden Wärmespeicher. (F. P. 577546 vom 20/2. 1924, ausg. 6/9. 1924. Tschechoslowak. Prior. 20/2. 1923.) KAUSCH.

American Bromine Company, Maywood, N. J., übert. von: **Henri Tobler**, Hackensack, N. J., *Apparat zur Bromgewinnung*. Der App. besteht aus einer Mischkammer (für die Br enthaltende Lauge u. ein Extraktionsöl) mit entgegengesetzt angeordneten Düsen. An diese Kammer schließen sich Absatzgefäße an. (A. P. 1519642 vom 27/12. 1920, ausg. 16/12. 1924.) KAUSCH.

Arthur B. Lamb, Cambridge, Mass. und **William C. Bray**, Berkeley, Californ., *Jodsäure*. Man behandelt J mit einem Überschuß von HClO₃:



(A. P. 1519381 vom 17/7. 1922, ausg. 16/12. 1924.) KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Elektrische Erhitzung von Gasen unter Druck bei der katalytischen Erzeugung von Ammoniak*. Man verwendet ein Rohr mit einem konzentrierten Stab oder ein doppeltes Rohr u. verbindet den inneren metall. Körper mit dem äußeren am weitest von dem Einführungspunkt entfernten Körper. (E. P. 208760 vom 20/9. 1922, ausg. 24/1. 1924.) KA.

Theodore Nicholson, Wellington, *Neutralisieren von Ammonsulfat*. Die sauren (NH₄)₂SO₄-Kristalle werden mit einem Neutralisationsmittel (andere als NH₃-Gase) in einem geschlossenen Behälter behandelt u. dann getrocknet. (E. P. 209561 vom 24/11. 1922, ausg. 7/2. 1924.) KAUSCH.

Louis Arnold Jordan, Suffolk, *Behandlung von Arsensulfid enthaltenden Schlümmen*. Man behandelt den Schlamm mit einer organ. Substanz (Bzl., Petroleum, Paraffinöl, Mineralöl, Toluol, CS₂, Kresole, CHCl₃, Terpentin, Amylacetat, C₆H₅NO₂ usw.), wodurch sich voneinander trennbare Schichten bilden, die man absetzen läßt, dekantiert oder filtriert. (E. P. 209350 vom 10/4. 1923, ausg. 31/1. 1924.) KA.

National Benzole Association, England, *Absorptionsstoffe*. Man hydrolysiert eine Si-Verb. (z. B. SiCl₄) in Abwesenheit einer l. Base u. trocknet das erhaltene SiO₂-Gel bei erhöhter Temp. (F. P. 576822 vom 6/2. 1924, ausg. 27/8. 1924. E. Prior. 23/2. 1923.) KAUSCH.

Chemische Werke vorm. Auerges., F. Sommer und J. d'Ans, Berlin, *Titanoxyd*. (E. P. 214483 vom 30/5. 1923, ausg. 13/5. 1924. — C. 1924. I. 230.) KA.

Georg Schiller, Berlin, *Herstellung von Siliciumcarbid* aus SiO₂ u. Kohle durch Erhitzen, dad. gek., daß hierbei eine Heizvorr. verwendet wird, die das Reaktionsgemisch umschließt u. die Hitze allmählich gleichmäßig an dieses abgibt. (D. B. P. 408355 Kl. 12i vom 25/1. 1923, ausg. 16/1. 1925.) KAUSCH.

Elektrochemische Werke G. m. b. H., Otto Dreibrodt, Hermann Espig und David Strauß, Bitterfeld, *Herstellung von Borcarbid*, dad. gek., daß Boracit oder andere B-Verbb. mit Dextrin, Holzkohle, Koks mit oder ohne Zusatz von Al im elektr. Ofen zusammengeschmolzen werden. (D. B. P. 408354 Kl. 12i vom 15/5. 1923, ausg. 16/1. 1925.) KAUSCH.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken Act.-Ges., Aachen (Erfinder: F. L. Schmidt, Berlin-Lichterfelde, C. Clar und Walter Prahl, Hönningen a. Rh., *Trennung von Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat*, dad. gek., daß das K in Form von MgCO₃ + KHCO₃ + 4aq zur Krystallisation gelangt, indem zunächst das Na als NaHCO₃ gefällt, abfiltriert u. dann aus der Lsg. durch weiteres Einleiten von CO₂ das MgCO₃ + KHCO₃ + 4aq gefüllt wird. — 2. dad. gek., daß zunächst das Na in der Hauptsache als Krystallsoda auskrystallisiert wird, dann ein weiterer

Teil als NaHCO_3 u. darauf das K in Form des obigen Doppelsalzes gefällt wird. — 3. dad. gek., daß zunächst durch Zusatz der dem K-Gehalt äquivalenten Menge geeigneter Mg-Verb. u. Einleiten von CO_2 das Magnesium-Kaliumbicarbonat gefällt, abfiltriert u. dann die Mutterlauge zur Gewinnung des Na eingedampft zur Krystallisation gebracht wird. (D. R. P. 408510 Kl. 121 vom 16/3. 1923, ausg. 19/1. 1925.)

KAUSCH.

A/S de Norske Saltverker, Bergen, Norwegen, übert. von: Henrik J. Bull Bergen, *Magnesiumchlorid*. (Can. P. 234834 vom 8/6. 1922, ausg. 9/10. 1923. — C. 1923. IV. 580.)

KAUSCH.

Norsk Hydro Elektrisk Kraelstofaktieselskab, Kristiania, übert. von: Hans Joachim Falck, Nottoden und Thor Mejdell, Skoien b. Kristiania, *Tonerde und Nitrate*. (A. P. 1507993 vom 27/2. 1922, ausg. 9/9. 1924. — C. 1923. IV. 821.)

KAUSCH.

American Lurgi Corporation, New York, übert. von: Heinrich Specketer und Gustav Münch, Griesheim a. M. und Fritz Rossteutscher, Schwanheim a. M., *Reine Tonerde*. (A. P. 1519880 vom 6/10. 1922, ausg. 16/12. 1924. — C. 1924. II. 1383 [H. SPECKETER].)

KAUSCH.

Louis Gabriel Patrouilleau und Société Anonyme Alumine et Dérivés, Frankreich, *Aluminiumsulfat und reine Tonerde*. Man behandelt Ton oder Bauxit mit H_2SO_4 u. führt die erhaltenen l. Fe-Sulfate in unl. bas. Sulfate über, indem man die Lsgg. vollständig oxydiert. (F. P. 577422 vom 19/2. 1924, ausg. 5/9. 1924.)

KAUSCH.

Gulf Refining Company, Pittsburgh, Pennsylvan., übert. von: George L. Prichard und Herbert Henderson, Port Arthur, Texas, *Aluminiumchlorid*. Öliger AlCl_3 enthaltender Schlamm wird auf einem Bade von geschmolzenem Pb oder dgl. in dünner Schicht erhitzt u. die übergelenden AlCl_3 -Dämpfe werden verdichtet. (A. P. 1520080 vom 10/3. 1922, ausg. 23/12. 1924.)

KAUSCH.

Manufacture des Glaces et Produits Chimiques de Saint Gobain, Chauny et Ciry, Frankreich, *Eisenoxyde*. Man führt Fe mit HCl in FeCl_2 über u. zers. dieses in der Wärme mit einem Strom von Wasserdampf gegebenenfalls in Ggw. von Luft u. behandelt das erhaltene Fe_2O_3 mit k. oder h. Luft. (F. P. 577673 vom 30/4. 1923, ausg. 9/9. 1924.)

KAUSCH.

Waterloo Chemical Works Limited, Sydney, Austr., übert. von: Lionel Venn Brown, Sydney, *Eisenhydroxyd*. (Aust. P. 6083 vom 15/3. 1922, ausg. 20/3. 1923. — C. 1923. IV. 239.)

KAUSCH.

Chemische Fabrik Buckau, Magdeburg und Theophil Silbermann, Halle a. S., *Verarbeitung von Zinnchlorid*, beliebiger Herkunft auf reine l. Sn-Salze oder metall. Sn nach dem Verf. des D. R. P. 302497, 1. dad. gek., daß man in gleicher Weise wie bei dem Verf. nach Anspruch 1 des Hauptpatents aus der SnCl_4 -Lsg. mit Sulfaten oder H_2SO_4 unter Verd. mit W. reines $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ausfällt u. dieses durch Verglühen mit Kohlenstoff zu Sn reduziert. — 2. dad. gek., daß man in gleicher Weise wie bei dem Verf. nach Anspruch 3 des Hauptpatents die SnCl_4 -Lsg. mit einem Metall, vorzugsweise Fe, reduziert, das Sn mittels alk. reagierender Substanzen, vorzugsweise Carbonate, in Form von reinem SnO fraktioniert niederschlägt u. dieses in bekannter Weise weiter zu metall. Sn verarbeitet oder es in HCl zu reinem SnCl_2 auflöst. — 3. dad. gek., daß man die reduzierte Sn-Lsg. mit W. oder sehr verd. Sulfatlsg. oder sonstigen ähnlich wirkenden Stoffen versetzt u. das niedergeschlagene Zinnoxydechlorür in HCl zu reinem SnCl_2 auflöst. (D. R. P. 305554 Kl. 12n vom 7/10. 1917, ausg. 19/1. 1925. Zus. zu D. R. P. 302497; C. 1923. II. 89.)

KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

A. Z., *Turmtrockner für keramische Erzeugnisse* mit abwärts u. aufwärts laufender Kette, an der zur Aufnahme des Trockengutes passende Schüsseln hängen. (Keram. Rdsch. 33. 39—40.) WECKE.

Alphons Schoblik, *Glasurefehler an Steingut*. I. Die mikroskopische Erkennung übersättigter und unterfeuerter Glasuren. II. Die Beurteilung der verschiedenen Glasurefehler. I. Besprechungen der Krystallbildung in durch falsche Zus. übersättigten Glasuren. II. Kurze Zusammenfassung der Beurteilungsmöglichkeiten der verschiedenen Glasurefehler. (Keram. Rdsch. 33. 7—9.) WECKE.

K. G. Vershofen, *Über Flußmittel und ihre Wirkung auf die in der Feinkeramik verwendeten Rohstoffe*. Die Einw. folgender Flußmittel: die stark bas. Verb. von Ca, Mg, Na, sowie die wasserl. Fluoride, auf die 4 Hauptrohstoffe der Feinkeramik: Ton, Kaolin, Feldspat, Quarz, bei Temp. bis zu 1000° wurde studiert. Die ersten beiden zeigten keinerlei Einw.; Feldspat verhielt sich zumeist auch indifferent; die hauptsächlichste Wrkg. zeigte sich bei Quarz, die jedoch abhängig ist von der Feinheit dessen Kornes. (Keramos 3. 451. 1924. Sep.) WECKE.

Walter Pohl, *Referat über den Vortrag „Neues über Tunnelöfen in der feinkeramischen Industrie.“* (Sprechsaal 57. 659—61. 1924. Dresden. — C. 1925. I. 883.) WECKE.

Otto H. Keller und **Richard Burghardt**, *Die feuchte Ringofensohle*. Diskussion über die Hoffmannsche Ringofenisolierung. (Tonind.-Ztg. 48. 1241—42. 1924.) WECKE.

Hermann Barth, *Ist eine Bodenkühlung bei Wannenöfen notwendig?* Erörterung u. Veranschaulichung der Wrkg. der Bodenkühlung. (Keram. Rdsch. 32. 744—45. 1924. Hannover.) WECKE.

E. S., *Die Glasschmelze an Oberflam- u. Schlitzöfen*. (Sprechsaal 58. 45 bis 47.) WECKE.

E. Zschimmer, *Bemerkungen zu Keppelers Überblick über die Haltbarkeit der Alkali-Kalk-Gläser*. (Vgl. S. 151.) Berichtigung eines Mißverständnisses KEPPELERS, daß sich auf die graph. Darst. des Kalkgehaltes in funktionalem Zusammenhang mit der Gesamtzus. des Glases bezieht. (Sprechsaal 57. 678—80. 1924. Karlsruhe.) WECKE.

Hugo Hermann, *Die Darstellung der Zusammensetzung von Gläsern und Glasuren*. Entglasungen geben Aufschluß über die im Glas enthaltenen Verb.; es ist deshalb natürlicher, eine Glaszus. nach Silicaten anzugeben anstatt nach Oxyden. (Sprechsaal 58. 15—18.) WECKE.

Herbert Schönborn, *Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Gläsern bei höheren Temperaturen, die Ausbildung von Spannungen und der Kühlvorgang*. Bericht über Verss. mit Hilfe des photographisch registrierenden App. von HERAEUS, der für die Praxis mit genügender Genauigkeit arbeitet. (Keram. Rdsch. 33. 17—22. Berlin.) WECKE.

H. Thiene, *Jenaer Reflexionsglas „Maxos“*. Mitt. über vergleichende Verss. mit dem „Maxos“-Glas u. den bisher im Handel befindlichen Reflexionsgläsern; jenes ist diesen bei weitem überlegen. (Sprechsaal 58. 45. Jena.) WECKE.

R. Schmidt, *Über Straßgläser*. Begriffbeschreibung u. Schilderung der Entw. der nach dem Wiener Juwelier STRASZER benannten stark bleihaltigen Gläser für die Erzeugung künstlicher Diamanten. (Keram. Rdsch. 33. 51—53.) WECKE.

E. Kempcke, *Veränderungen in der Mikrostruktur des Porzellans und einige physikalische Eigenschaften desselben während des Brennprozesses im Tunnelofen*. Mitt. über Verss., den Verlauf der Porzellanbildung oberhalb einer Temp. von 1000°. die wechselseitige Einw. der Rohstoffe aufeinander u. die Veränderungen in

der Struktur des Porzellans mit Hilfe des Mkr., neben der Unters. einiger phys. Eigenschaften während des Brennprozesses im Tunnelofen zu verfolgen. Zwischen 1050—1160° entstanden steingutartige transparente Prodd.; bei 1180° traten Sinterungserscheinungen auf u. Porzellanbildung begann, die bei 1420° ihren Höhepunkt erreichte. 12 Bilder. (Keramos 3. 551—57. 1924. Sep.) WECKE.

Brunow, *Über die Anwendung von Magneten zur Enteisung keramischer Massen.* Beschreibung von Elektromagneten u. ihrer Anwendung für diesen Zweck. (Sprechsaal 57. 678. 1924.) WECKE.

W. Hoppe, *Die Bauxitlagerstätten des Vogelsberges.* Beschreibung des Vork. u. seiner Entstehung u. Vergleich mit amerikan. u. französ. Bauxit in Hinblick auf die Herst. von Schmelzzement. (Beton u. Eisen 24. 9—10. Darmstadt.) WECKE.

Walter Dyckerhoff, *Über den Verlauf der Mineralbildung beim Erhitzen von Gemengen aus Kalk, Kieselsäure und Tonerde.* Beschreibung des vom Vf. bei seinen Arbeiten gebrauchten Verf. bei der Beobachtung der Mineralbildung, der mkr. Unters. u. der Feststellung der hydraul. Eigenschaften. Besprechung der einzelnen Komponenten des Systems, im Besondern des CaO; betreffs SiO₂ u. Al₂O₃ wird auf die Arbeiten FENNERS u. BOWENS verwiesen. (Zement 13. 681—83. 1924.) WECKE.

A. Kleinogel, *Die Lagerbeständigkeit von Zement.* Zusammenfassender Bericht über Verss. in Amerika, Spanien u. Deutschland mit der Feststellung, daß jeder Zement, der wie in der Baupraxis üblich gelagert wird, mit der Zeit an Güte verliert. Ratschläge für die sachgemäße Lagerung von Zement, die sich im Besondern auf die Fernhaltung der Feuchtigkeit der Luft beziehen. (Zement 13. 642—46. 664—66. 1924. Darmstadt.) WECKE.

A. Hummel, *Über hochwertigen Portlandzement.* Mitt. einiger Daten über die Eigenschaften dieses Zements; im Besondern werden die Verss. von RÜTH u. von GEILLER berücksichtigt. (Gas- u. Wasserfach 68. 23—24. Karlsruhe.) WECKE.

H. Luftschtz, *Kohlenaschenzemente.* Überblick über den derzeitigen Stand der Arbeiten des Vf. zur Auswertung der Braunkohlenaschen. (Tonind.-Ztg. 48. 1240—41. 1924. Dresden.) WECKE.

Heinrich Luftschtz, *Tonerde-Schmelzzement. Versuch einer Deutung seiner Widerstandsfähigkeit — Magnesiaschmelzzement.* Nach der Ansicht des Vf. ist gewöhnlicher Portlandzement nicht widerstandsfähig, weil er zuviel Basen hat u. nicht im Schmelzfluß entstanden ist, seine kleinsten Teilchen also beweglicher als beim Schmelzzement sind. Der Tonerde-Schmelzzement ist dagegen widerstandsfähiger, weil er aus einem säurebildenden Element hergestellt wird. Des Weiteren vermutet Vf., daß, wenn man im Portlandzement das CaO durch MgO ersetzt, dadurch höhere Widerstandsfähigkeit des Zements erzielt wird. (Tonind.-Ztg. 48. 1224 bis 1226. 1924.) WECKE.

Adolf Spengel, *Zement im Druckstollenbau. Ein Beitrag zur Gipsfrage in Betonrohstoffen.* Bericht über die Betonherst. beim Druckstollen des Ritomwerks in der Schweiz, bei der Anmachew. von hohem Gipsgehalt u. gipshaltiger Sand verwendet werden mußte. u. über eine Rißbildung im Stollen, die aber nicht auf den Gips, sondern mechan. Einflüsse, Druckverschiebung im Gebirge, zurückgeführt wird. (Tonind.-Ztg. 48. 1207—8. 1924.) WECKE.

Wolfgang Kalk, *Über die Raumvermehrung und Wasseraufnahme von hydraulischen Bindemitteln.* Aus den Unterss. des Vf. ergibt sich folgendes: ein objektiver Befund der Raumvermehrung u. der Wasseraufnahme im abbindenden Zement ist durch die einfache spezifische Gewichtsbest. nicht möglich; es folgt jedoch aus der Divergenz der Ergebnisse der unmittelbaren Versuchsmethode u. der spezif. Gewichtsbest., daß der Wasserbindevorgang sich darstellt als Summe zweier Gruppen nebeneinander verlaufender Vorgänge, nämlich 1. der rein chem. Hydratbildung u.

2. des rein physikal. Ad- u. Absorptionsvermögens der kolloidalen Zementmasse. Die günstige Verschmelzung der beiden Prozesse ist für die hydraul. Eigenschaften der Bindemittel von entscheidender Bedeutung. Die Auffassung vom Wachsen der einzelnen Körner des „Zementpulvers“ beim Aufnehmen von W. u. beim Bilden des „Zementsteines“ ist durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigt worden. (Zement 13. 666—69. 679—81. 1924. Hannover.) WECKE.

—, *Si-Stoff*. Si-Stoff ist ein mehrlartig feines Silicat mit 30% verbindungs-fähigem SiO₂. Dieses macht es in Verb. mit seiner Feinheit zur Veredelung von Bindemitteln für Mörtel geeignet. Die Eigenschaften des Stoffes u. seine Einw. auf Weißkalk, Zementkalk, dolomitische Kalke u. Zementkalke, sowie Portlandzemente werden beschrieben u. zahlenmäßig belegt. Si-Stoff kann Traß ersetzen. (Tonind.-Ztg. 48. 1227—28. 1924.) WECKE.

Ernst Buss, *Über Wärmeisolersteine und -Massen aus Si-Stoff*. Bericht über diesen Zweig der Verwertung des Abfallstoffes der Tonerdesulfatfabrikation. (Keram. Rdsch. 32. 741—44. 1924. Dresden.) WECKE.

H. Schilling, *Über den Silicastein und seine Herstellung*. Beschreibung des Herstellungsverf. (Chem.-Ztg. 49. 6—7. Wirges, Westerwald.) PFLÜCKE.

Amos, *Wasser-Aufnahme und -Wiedergabe bei Mauersteinen*. Schaulinienwiedergabe der Ergebnisse von Verss. mit Ziegeln u. Zement-Schlacken-Platten. Die ersteren nehmen nicht soviel W. auf wie die letzteren u. geben das aufgenommene W. auch leichter wieder ab. (Tonind.-Ztg. 48. 1208—9. 1924. Hohen-Dölzchen.) WE.

H. Burchartz, *Zur Bewertung und Verwendung des Trasses*. Vf. beschäftigt sich mit der Ansicht BACHS über die Bewertung des Trasses u. weist im Gegensatz zu diesem nach, daß der Hydratwassergehalt als Gütemaßstab für Traß nicht in Frage kommt, da keinerlei gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen Hydratwassergehalt u. Mörtelfestigkeit besteht. „Den Traß nach dem wahren Gehalt an mörteltechn. Substanz zu werten“, ist nicht möglich. (Tonind.-Ztg. 48. 1221—23. 1924.) WECKE.

Hans Hirsch, *Der Erweichungsversuch und seine Möglichkeiten*. (Keram. Rdsch. 32. 761—66. 1924. Berlin. — C. 1924. I. 1580.) WECKE.

—, *Vergleich der analytischen Verfahren für die Gipsuntersuchung*. (Sprechsaal 58. 44—45.) WECKE.

Norton Company, Worcester, V. St. A., *Herstellung eines Schleifmittels* durch Schmelzen eines tonerthaltigen Stoffes im elektr. Ofen, dad. gek., daß als tonerdehaltige Beschickung eine solche verwendet wird, die möglichst frei von SiO₂ u. TiO₂ ist, aber bis zu 15% Fe₂O₃ enthält. — Die Erzeugnisse besitzen die gleiche Schleifwrkg., wie reine geschmolzene Al₂O₃, sind aber leichter herzustellen. (D. R. P. 407411 Kl. 80b vom 22/6. 1920, ausg. 12/12. 1924. A. Prior. 12/2. 1917.) KÜHLING.

Frédéric Michel Oppermann, Tschechoslovakei, *Behandeln von Glas*. Die in Häfen geschmolzene u. geläuterte oder in Wannen geschmolzene u. in Häfen geläuterte Glasm. wird gleichmäßig auf die Temp. des Gießens oder Blasens abgekühlt, indem die mit der Schmelze gefüllten Häfen durch einen Kanal geleitet werden, der bei stetigem Betriebe nach einmaligem Anheizen keiner weiteren Beheizung bedarf, da er durch die Abhitze der Glasm. genügt erwärmt wird. (F. P. 576341 vom 25/1. 1924, ausg. 14/8. 1924. Blg. Prior. 23/5. 1923.) KÜHLING.

Quartz & Silice, Paris, *Quarzglasgegenstände*. Sand, Bergkrystall oder Glas von hohem Gehalt an SiO₂ wird durch Induktion mittels elektr. Ströme von hoher Wechselzahl geschmolzen. Das Schmelzen erfolgt innerhalb von Gefäßen aus feuerfestem leitendem Stoff, vorzugsweise Graphit, welche von Holzkohle, Ruß oder anderen Wärmeschutzmitteln umgeben sind. Das Ganze befindet sich innerhalb eines Behälters aus feuerfestem, nicht leitendem Stoff, um den ein von W. durch-

flossenes Kupferrohr gewunden ist, durch das der benutzte Wechselstrom geleitet wird. Das Formen geschieht entweder in den Graphitbehältern selbst oder nach dem, gegebenenfalls durch enge Öffnungen erfolgenden Herauspressen der Schmelze. (E. P. P. 224163 u. 224164 vom 5/5. 1924, Auszug veröff. 24/12. 1924. Prior. 2/11. 1923.)

KÜHLING.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen (Erfinder: **Adolf Doering**, Köln-Deutz), *Herstellung eines hochwertigen geschmolzenen Zements*, dad. gek., daß die als Ausgangsstoffe dienenden Basen u. Säuren, welche SiO₂, Fe₂O₃ u. Al₂O₃ bzw. CaO enthalten, im Verhältnis der Hälfte des hydraul. Moduls von

MICHAELIS
$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,8 - 1,2, \text{ zweckmäßig in der Zus.}$$

SiO₂ = 11—20%, Fe₂O₃ = 16—33%, Al₂O₃ = 8—16% u. CaO = 45—55% innig gemischt niedergeschmolzen werden oder daß die vorgenannten Stoffe mit entsprechenden Zuschlägen vermischt, auf diese Zus. gebracht u. niedergeschmolzen werden. — Das Verf. gestattet die Verwendung wertloser eisenhaltiger Stoffe, wie Raseneisenerz, stark eisenhaltiger Kalke, Tonschiefer o. dgl., sowie eisenreicher Brennstoffabfälle als Zuschläge. (D. R. P. 407373 Kl. 80b vom 3/11. 1922, ausg. 11/12. 1924.)

KÜHLING.

Dr. Kunze & Soller, Köln-Mülheim, *Herstellung von Zement aus Gips und Silicaten*, 1. dad. gek., daß in einem Sinterungs- oder Schmelzprozeß in eine schlackenartige M. soviel CaSO₄ einverleibt wird, daß das mehr oder weniger schnell gekühlte Brengut nach dem Vermahlen ohne weiteren Zusatz einen selbst abbindenden lagerbeständigen Mörtelbildner ergibt. — 2. dad. gek., daß Ton oder andere silicat. Stoffe mit CaSO₄ nach einem der üblichen Verf. so zu Zement umgesetzt werden, daß ein der Hochofenschlacke entsprechender, bas. schwefelsaures CaO in fester Lsg. enthaltender Mörtelbildner erhalten wird. — Es kann auch Hochofenschlacke selbst in noch fl. oder in kaltem Zustande mit der erforderlichen Menge CaSO₄ versetzt u. erhitzt werden. (D. R. P. 407659 Kl. 80b vom 26/2. 1922, ausg. 19/12. 1924.)

KÜHLING.

Aktiengesellschaft für Aschenchemie, Berlin, *Herstellung von Bausteinen und anderen geformten Gebilden aus Aschen aller Art*, die zunächst einer Waschung u. Auslaugung unterworfen u. dann mit Zement oder CaO oder einem Gemisch abgebunden u. eingeformt werden, dad. gek., daß die so geformten Gebilde mit der geklärten, bei der Waschung entfallenden Lauge zwecks Wiederaufführung der darin enthaltenen kolloidalen Bestandteile behandelt werden. — Es wird eine vorzügliche Nachhärtung erzielt. Wird Washwasser von Braunkohlensche verwendet, so erhalten die Erzeugnisse eine Färbung, welche derjenigen der Ziegelsteine entspricht. (D. R. P. 407364 Kl. 80b vom 15/4. 1924, ausg. 11/12. 1924.)

KÜHLING.

S. E. Fournier, Royan, Frankreich, *Kunststeine*. Abfall kalkfreier Steine wird mit trockenem Zement gemischt, mit einer wss. Lsg. von ZnSiF₆ befeuchtet, Alaun u. geschmolzener Talg zugegeben u. die Mischung unter hohem Druck geformt. (E. P. P. 223884 vom 16/9. 1924, Auszug veröff. 24/12. 1924. Prior. 24/10. 1923.)

KÜHLING.

Heinrich Klein, Essen-Ruhr, *Herstellung eines Mörtelstoffes aus Hochofenschlacke*, 1. dad. gek., daß Schlacke von Halden durch frische, fl. Schlacke eingeschlossen u. gegläht wird. — 2. dad. gek., daß auf der Halde lagernde Schlacke gelockert u. die Schlackenbrocken mit einer Schicht glühender Schlacke überdeckt werden, worauf das Gemisch nach dem Erstarren vermahlen wird. — Alte u. fl. Schlacke können auch in einem Gefäß zusammengebracht, zur gegenseitigen Einw. gebracht u. nach dem Erstarren vermahlen werden. (D. R. P. 407362 Kl. 80b vom 24/9. 1923, ausg. 11/12. 1924.)

KÜHLING.

Aktiengesellschaft für Aschenchemie, Berlin, *Erzeugung von luftdurchlässigen Baustoffen feinsten Körnung für die Herstellung von Fußböden, von Putz oder von geformten Gebilden aller Art*, dad. gek., daß aus dem beim Waschen von Aschen, besonders Braunkohlenaschen, entstehenden Salzlsgg. die feinen Schwebeteilchen abgesondert, getrocknet, gekörnt u. sodann in bekannter Weise mit einem Zusatz von Zement oder hydraul. CaO oder einem Gemisch beider versehen werden, worauf die M. in ebenfalls bekannter Weise geformt bzw. auf Flächen aufgebracht u. mit fein verteiltem W. oder mit Dampf nachbehandelt, getrocknet u. gegebenenfalls poliert wird. — Die mit den Stoffen hergestellten Fußböden erregen kein Kältegefühl. (D. R. P. 407 363 Kl. 80 b vom 15/4. 1924, ausg. 11/12. 1924.) KÜHL.

Soc. d'Études des Agglomérés, Paris, *Bindemittel zum Verbinden von Gegenständen aus Zirkonerz mit feuerfesten Gegenständen aus gleichen oder anderem Stoff*. Gemäß E. P. 223 573 (S. 888) behandeltes Zirkonerz oder ZrO₂ wird, gegebenenfalls unter Zusatz anderer feuerfester Stoffe, mit einem organ. u. einem unorgan. Bindemittel, z. B. Dextrin bzw. H₂BO₃ gemischt, die Mischung im elektr. Ofen bei 2500° erhitzt, in k. W. abgeschreckt u. vermahlen. (E. P. 224 214 vom 15/10. 1924, Auszug veröff. 24/12. 1924. Prior. 29/10. 1923.) KÜHLING.

Lucien Liats, Frankreich, *Körnige oder pulverförmige Massen zum Straßenbelag*. Petroleum- oder Teer anderer Herkunft wird in h. Zustand mit etwa 25% CaCO₃, gegebenenfalls auch noch etwas Mergel, Sand, CaO o. dgl. u. dann mit etwa 5% NaHCO₃ versetzt, wobei die M. schaumig wird. In diesem Zustand wird sie in ein Gefäß mit ruhendem oder fließendem W. gegossen, wobei sie sich in Tröpfchen auflöst, die zu Körnern erstarren. Will man noch kleinere, pulverförmige Teilchen erzielen, so sprüht man während des Ausgießens W. gegen die M. (F. P. 575 798 vom 14/1. 1924, ausg. 6/8. 1924.) KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

E. Berl und A. Braune, *Über die Darstellung von Natriumcyanid aus Luftstickstoff, Soda und Kohle*. Nach einem ausführlichen geschichtlichen Überblick über die Entwicklung des Cyanidverf. zur Verwertung von N₂ aus Luft, weisen Vff. auf die Bedeutung dieses Verf. für die Zukunft hin. — Durch Verss. finden Vff., daß man es beim Cyanidprozeß, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{C} + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaCN} + 3\text{CO}$, mit einer rasch verlaufenden Rk. zu tun hat, welche bei ungehinderter Gasdiffusion u. starker Herabsetzung des CO-Druckes fast quantitativ verläuft. Von Wichtigkeit ist ein Überschuß von C u. Fe (oder dessen Oxyde als wirksame Katalysatoren), wodurch innige Berührung der Komponenten u. Erleichterung der Gasdiffusion bewirkt wird. Gleichzeitig wird das Schmelzen der Masse verhindert, wodurch die Verschiebung des Gleichgewichtes nach links, verursacht durch die gegenseitige Löslichkeit von Na₂CO₃ u. NaCN vermieden wird. Am geeignetsten erwies sich eine Mischung gleicher Teile Na₂CO₃, C u. Fe. Bei zu hohen N₂-Strömungsgeschwindigkeiten tritt metall. Na in wesentlichen Mengen auf, woraus Vff. schließen, daß dieses beim Cyanidprozeß stets intermediär gebildet wird. Bei größerem Fe- u. C-Zusatz unterbleibt die B. von Na naturgemäß. Die geeignetste Temp. liegt bei 950—1000°. Bei dem Prozeß tritt stets auch etwas Ferrocyanid auf, dessen Menge vom angewandten Katalysator abzuhängen scheint. — Soll das Cyanid zur NH₃-Darst. dienen, so wird es am günstigsten bei 150° im Autoklaven mit Wasserdampf verseift. Die Ausbeute an NH₃ u. HCOONa ist quantitativ. (Fortschr. d. Ch., Physik u. physik. Ch. 18. Heft 4. 1—36.) ULMANN.

Johann Schneider, Dessau, *Herstellung von Formaldehydsulfoxylaten*, dad. gek., daß *schweflige Säure* unter Zutropfen von *Formaldehyd* elektrolyt. zu *Diformaldehydsulfoxylsäure* reduziert u. diese hierauf mit Basen oder kohlensauren Salzen

in die *Formaldehydsulfoxylate* übergeführt wird. — Man elektrolysiert z. B. bei einer Stromstärke von 1,1 Amp. eine gesätt. SO₂-Lsg. im SO₂-Strom unter Zutropfen einer CH₂O-Lsg. in dem Maße, daß die Katholytflüssigkeit eben farblos bleibt, bei ca. 20°. Der Katholyt enthält nach 6 Stdn. Stromdurchgang außer großen Mengen SO₂ *Diformaldehydsulfoxylsäure*, H₂SO₃·2CH₂O, als Hauptprod. u. *Formaldehydthioschwefelsäure* als Nebenprod., neben Spuren stark riechender Thioaldehyde. Zur Entfernung der SO₂ aus der Katholytflüssigkeit wird diese nach beendigter Elektrolyse unter Durchleiten eines gereinigten u. trockenen H₂-Stromes im Vakuum dest., wobei sie vollständig entfärbt wird. Hierauf wird die Lsg. mit wasserfreiem Na₂CO₃ genau neutralisiert, im Vakuum im H₂-Strom bei 35–40° bis auf 30 cem eingeeengt u. im CaCl₂-Vakuummexsiccator mehrere Tage weiter eingedunstet, wobei sich eine farblose, klebrige, etwas lauchartig riechende, in W. klar l. M. abscheidet, die nach der jodometr.-acidimetr. Methode einen Gehalt von 25% NaHSO₃·CH₂O u. einem solchen von 20% wasserfreiem Na₂S₂O₃ aufweist. (D. R. P. 403193 Kl. 12o vom 12/1. 1923, ausg. 27/9. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln a. Rh., übert. von: **Henry Hahl** und **Hermann Weyland**, Elberfeld, *Silbernatriumsalz der Thiodiglykolsäure*. Zu den Ref. nach Schwz. P. 105813; S. 1011) ist nachzutragen, daß das Prod. als *Antigonorrhoeicum* therapeut. Verwendung findet. (A. P. 1517002 vom 22/6. 1923, ausg. 25/11. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

The Grasselli Chemical Company, übert. von: **Henry Howard**, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Konzentrierte Essigsäure aus Acetaten*. Man mischt eine starke Mineralsäure, ein essigsäures Salz u. verd. wss. CH₃CO₂H miteinander, dest. das Gemisch u. fängt die zuerst übergelenden Fraktionen des Destillats besonders auf. — Z. B. wird *Ca-Acetat* in einer wss. Lsg. von HCl, ca. 22° Bé, oder in einer Lsg. von HCl in einer von einer früheren Dest. stammenden verd. CH₃CO₂H, enthaltend dieselben Mengen W. u. HCl wie die wss. HCl-Lsg. von 22° Bé gel. Die HCl-Lsg. muß ca. 90–95% der dem Ca-Acetat chem. äquivalenten Menge HCl enthalten. Das Reaktionsgemisch kann auch durch Lösen von Ca-Acetat in einer verd. wss. CH₃CO₂H u. Einleiten von HCl-Gas in die Lsg. oder umgekehrt durch Lösen von Ca-Acetat in einer mit HCl-Gas gesätt. wss. CH₃CO₂H-Lsg. gewonnen werden. Das Reaktionsgemisch wird alsdann in eine mit Dampfmantel umkleidete eiserne Destillationsblase gefüllt u. soviel Wachs, Fett oder eines ähnlichen Stoffes, vorzugsweise Paraffinwachs, zugegeben, daß eine zusammenhängende Schicht auf der Oberfläche der Charge entstehen kann. An die Destilliervorr. ist ein Skrubber angeschlossen, der mit einer geeigneten Menge einer Ca-Acetatls. u. CH₃CO₂H beschickt ist. Die Konz. dieser CH₃CO₂H schwankt zwischen 50 u. 60% oder höher, je nach der Konz. der zu destillierenden CH₃CO₂H-Lsg. Auch der Skrubberinhalt erhält einen Zusatz von Paraffinwachs in einer zur B. einer zusammenhängenden Schicht ausreichenden Menge. Das Paraffinwachs dient als Mittel zur Verhinderung des Schäumens der sd. Fl. in Destillierblase u. Skrubber. Diese werden unter verminderten Druck, zweckmäßig 120 mm Hg, gesetzt, die Skrubberflüssigkeit annähernd zum Sieden, u. die Charge im Destillierapp. auf ca. 90°, durch Anlassen der Dampfheizung, erwärmt (höhere Temp. sind zweckmäßig zu vermeiden, da andernfalls zu große Mengen HCl mit der CH₃CO₂H überdest. würden). Die überdestillierende CH₃CO₂H wird durch den Skrubber geleitet, hierauf kondensiert u. während der ersten Stufen der Dest. als Endprod. besonders gesammelt. Im Verlauf des Verf. wird die Konz. des Destillats immer niedriger. Geht keine CH₃CO₂H mehr über, wird die Dest. unterbrochen u. das Destillat fraktioniert. Zur vollständigen Zers. das Ca-Acetats wird frische HCl zum Blaseninhalt gegeben, die Dest. weiter fortgesetzt, zum Schluß unter Einleiten von Dampf in die Fl. unter gewöhnlichem Druck, um die CH₃CO₂H möglichst vollständig aus der Vorr.

auszutreiben. Diese letzten Fraktionen gehen zweckmäßig ebenfalls durch den Skrubber, um die HCl möglichst zu entfernen u. einen Angriff der an den Skrubber angeschlossenen Apparatur zu verhindern, u. werden dann zur Herst. eines neuen Ansatzes der obigen Reaktionsmischung verwendet. Bei Unwirksamwerden der Skrubberflüssigkeit, kann diese zeitweise durch frische Lsg. ersetzt u. die erschöpfte Fl. ebenfalls zur Herst. eines neuen Ansatzes des Reaktionsgemisches verwendet werden. In dieser Weise gelingt es ca. 80% oder mehr der CH₃CO₂H-Komponente des Ca-Acetats als 50—60%ig. *Essigsäure* wieder zu gewinnen, wobei die Ausbeute auf das umgesetzte Ca-Acetat berechnet 90% u. mehr beträgt. Die farblose u. reine Säure enthält nur Spuren HCl. (A. P. 1463212 vom 15/12. 1922, ausg. 31/7. 1923. E. P. 221256 vom 30/5. 1923, ausg. 2/10. 1924. F. P. 567374 vom 13/6. 1923, ausg. 29/2. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

The Grasselli Chemical Company, übert. von: John E. Haggemacher, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Konzentrierte Essigsäure aus Acetaten*. (A. P. 1463209 vom 16/12. 1922, ausg. 31/7. 1923. — vorst. Ref.)

SCHOTTLÄNDER.

Forrest J. Rankin, St. Louis, Missouri, V. St. A., *Herstellung von Oxalsäure durch Oxydation von Kohlenhydraten*. Man behandelt *Kohlenhydrate*, wie Zuckerarten, Stärke, Cellulose, Holzfasern, Fruchtzucker, insbesondere *Reishülsen*, in fein verteiltem Zustande mit HNO₃ in Ggw. von O₂ oder O₂-haltigen Gasen bei mäßig erhöhter Temp. unter Druck. — Z. B. werden fein zerkleinerte Reishülsen allmählich in einen Autoklaven eingeführt, der zu ²/₃ seines Vol. mit HNO₃, D. 1,38—1,42 gefüllt ist. Der geschlossene Autoklav wird durch Dampf auf 60—80° erwärmt u. O₂, Luft oder ein Gemisch aus N₂ u. O₂ eingeleitet, wobei der Druck erheblich steigt. Unter Red. der HNO₃ zu NO werden die Reishülsen zu *Oxalsäure* oxydiert (verwendet man *Fructose* enthaltende *Kohlenhydrate* so entstehen in der Hauptsache *Glykolsäure* u. *Weinsäure*). Ein Teil des NO wird hierbei zu N₂O₃ u. N₂O₄, u. demgemäß zu HNO₂ u. HNO, regeneriert, während das in der Nähe der Oberfläche der Fl. befindliche NO zusammen mit höheren N-Oxyden, HNO₃-Dampf, Luft u. Wasserdampf aus dem Autoklaven abgeleitet u. außerhalb in HNO₃ umgewandelt wird. Nach Beendigung der Rk. wird Luft oder Dampf durch den Autoklaven geblasen, bis alle N₂-haltigen Gase entfernt sind. Der Rückstand wird in einen Absatzbehälter abgelassen u. die Fl. von den unveränderten Ausgangsstoffen u. SiO₂-haltigen Bestandteilen abdekantiert. Man filtriert u. läßt die *Oxalsäure* bzw. *Weinsäure*, die so in hoher Ausbeute entstehen, auskrystallisieren (hierzu vgl. auch Carbide and Carbon Chemicals Corporation u. YOUNG, A. P. 1509575; C. 1925. I. 574). (A. P. 1520885 vom 9/6. 1921, ausg. 30/12. 1924.)

SCHOTTL.

Werner Schilt, Zürich (Schweiz), *Darstellung von Citronensäuretribenzylester*, 1. dad. gek., daß man *Citronensäure* in Ggw. mindestens einer anorgan. oder organ. Base oder Gemischen dieser, mit oder ohne Zusatz von Lösungsm., mit *Benzylhalogeniden* erhitzt. — 2. dad. gek., daß man *Citronensäure* mit *Benzylalkohol*, gegebenenfalls unter Abdestillieren des Reaktionswassers u. unter Zusatz von Katalysatoren, erhitzt. — Man erhitzt z. B. *Citronensäure* in wss.-alkal. Lsg. mit *Benzylchlorid* während 16 Stdn. am Rückflußkühler im Ölbad auf 115—120°, nimmt das Öl in Bzl. auf, trocknet die Lsg. u. dest. unter schwachen Vakuum bei 160—170°. Der erstarrte Rückstand wird aus A. umkrystallisiert. Der *Citronensäuretribenzylester* mkr. Nadeln, F. 51°, geruch- u. geschmacklos, findet therapeut. Verwendung. — Erhitzt man krystallisierte wasserhaltige *Citronensäure* mit *Benzylalkohol* am absteigenden Kühler während 10 Stdn. auf 150—160°, so dest. W. u. überschüssiger Alkohol ab. Aus dem honigartigen Rückstand wird der *Citronensäuretribenzylester* mit A. extrahiert u. krystallisiert beim Erkalten der alkoh. Lsg. aus. Beim Abdest. des A. aus der Mutterlauge hinterbleibt ein hauptsächlich *Citronensäuredibenzylestersäure* enthaltendes Öl, das durch Ausziehen mit verd. NaOH, Ansäuern mit

H₂SO₄ u. Ausäthern rein gewonnen werden kann; Na-Salz in W. l., F. 104°; Ca-Salz, F. 190°, in W. unl., läßt sich durch längeres Erhitzen mit Benzylalkohol, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Citronensäure als Katalysator, in den neutralen Citronensäuretribenzylester überführen. (Schwz. P. 100318 vom 23/1. 1922, ausg. 16/11. 1923 u. Schwz. P. 105863 [Zus.-Pat.] vom 9/1. 1923, ausg. 1/7. 1924.) SCHOTTL.

Werner Schilt, Zürich (Schweiz), *Herstellung von Carbonsäureestern*. Salze von aliph., arom. aliph. u. alicycl. Carbonsäuren werden in Ggw. von Pyridin oder Chinolin mit Alkylhalogeniden erhitzt. — Beispiele sind angegeben für die Herst. von Benzylacetat aus Benzylchlorid u. K-Acetat in Ggw. von Pyridin bei 120—130°, — von Benzylformiat aus K-Formiat u. Benzylchlorid bei 140—150°, bezw. 180°, in Ggw. von Pyridin, — von Citronensäuretribenzylester aus K-Citrat u. Benzylchlorid in Ggw. von Pyridin bei 160—165°, — von Zimtsäurebenzylester aus zimtsaurem Na u. Benzylchlorid in Ggw. von Chinolin bei 200—205° — u. von Camphersäurebenzylester aus camphersaurem K u. Benzylchlorid in Ggw. von Pyridin. Man verwendet die wasserfreien, gut getrockneten Alkalisalze, zweckmäßig die K-Salze, der Carbonsäuren. Durch den Zusatz von Pyridin u. Chinolin wird die Veresterung wesentlich beschleunigt u. die Ausbeute verbessert. (Schwz. P. 103885 vom 9/1. 1923, ausg. 17/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

California Cyanide Company, Inc., übert. von: **Floyd J. Metzger**, New York, *Herstellung von Alkalicyaniden*. (A. P. 1498637 vom 25/3. 1924, ausg. 24/6. 1924. — C. 1923. IV. 660 [Can. P. 228238].) KÜHLING.

Carl Heinrich Borrmann, Essen, Ruhr, *Herstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Phenolen und Wasserstoff*, dad. gck., daß die Phenole durch eine oder mehrere in einem von oben beheizten Ofen angeordnete, aufrecht stehende Rohrschlangen in der Weise im Gegenstrom zu den Heizgasen geführt werden, daß sie im unteren Teile der Schlangen vorgewärmt u. verdampft u. im oberen Teile nach Beimischen von H₂ reduziert werden, wonach die aus den Schlangen austretenden Dämpfe gegebenenfalls unmittelbar in Kolonnen fraktioniert, kondensiert u. schließlich in Ölwäschern absorbiert werden. — Die Temp. der in den Ofen eintretenden Gase beträgt an der Eintrittsstelle ca. 800—900°. Die Phenoldämpfe werden im oberen Teil der Rohrschlange mit dem vorgewärmten H₂ gemischt u. dann auf einem verhältnismäßig langen Wege auf 750° erhitzt. Diese Temp. muß möglichst genau innegehalten werden. Die Ausbeute an KW-stoffen kann bis zu 92% gesteigert werden. Die den Hydrierungssofen verlassenden Dämpfe werden beim Durchleiten durch die mit Rückflußkühlern versehenen Kolonnenapp. infolge des erzeugten Rückflusses ausgiebig gewaschen u. gereinigt, so daß alle schwerer sd. Anteile in jeder Kolonne scharf abgeschieden werden u. nur reine Leichtöldämpfe nach der nächsten Kolonne übergehen. Leicht- u. Schwerbenzol laufen so gesondert ab u. gelangen durch Kühler in Lagerbehälter. Um die aus der letzten Kolonne austretenden Restgase von den in ihnen noch befindlichen Leichtbenzolanteilen zu befreien, werden sie durch einen Ölwäscher geführt. Das in diesen zulaufende Washöl reichert sich mit Leichtbenzol an u. muß von diesem nach seinem Austritt aus dem Wäscher wieder durch Dest. befreit werden. Das Verf. ermöglicht insbesondere die wirtschaftliche Verwertung von Urteerphenolen. (D. R. P. 403192 Kl. 12o vom 15/6. 1922, ausg. 25/9. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Etablissements Poulenc Frères und Carl Oechslin, Paris, *Herstellung in Wasser löslicher Derivate des 3,3-Diamino-4,4-dioxyarsenobenzols*. Man läßt auf eine wss. Suspension eines Mol. des Diaminodioxyarsenobenzols ein oder mehrere Mol. formaldehydsulfoxylsaures Na in Ggw. von Na₂CO₃ bei 15° einwirken. — Beispiele sind angegeben für die Herst. der N-Monoformaldehydsulfoxylsäure des Diaminodioxyarsenobenzols, die entweder durch Ansäuern der entstandenen lsg. mit HCl

als freie Säure oder, nach Neutralisation der Lsg. mit $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, durch Fällung mit A. als Na-Salz abgeschieden werden kann, — sowie der *N-Diformaldehydsulfoxyssäure des Diaminodioxyarsenobenzols*. Das Verf. ermöglicht die Gewinnung auch des N-disubstituierten Deriv. ohne Anwendung von Wärme. (F. P. 556372 vom 30/12. 1921, ausg. 19/7. 1923. A. P. 1490 020 vom 11/2. 1922, ausg. 8/4. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

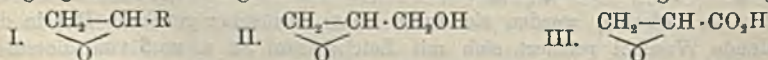
Établissements Poulenc Frères und Marcel René Louis Pomaret, Paris, Frankreich, Herstellung von Derivaten des 4,4'-Dioxy-3,3'-diaminoarsenobenzols. Man behandelt die *N-Mono- oder Diformaldehydsulfoxyssäuren* bezw. *N-Mono- u. Diformaldehydisulfitderiv.* des Dioxydiaminoarsenobenzols in wss. Lsg. mit konz. wss. Lsgg. eines *reduzierenden Zuckers*. — Z. B. werden wss. Lsgg. des Na-Salzes der 4,4'-Dioxy-3,3'-diaminoarsenobenzolmonoformaldehydsulfoxyssäure u. einer 75%ig. Glucoselsg. bei 15° unter Schütteln gel. Das in W. ll. Prod. wirkt infolge der Ggw. von freien Phenolhydroxylgruppen stark ätzend. Es findet als Ausgangsstoff für die Herst. von *Arzneimitteln*, sowie infolge seiner stark reduzierenden Eigenschaften auch als *photograph. Entwickler* Verwendung. Die wss. Lsgg. des Prod. lassen sich ohne Zers. sterilisieren. (F. P. 556 636 vom 28/12. 1921, ausg. 24/7. 1923. Schwz. P. 104209 vom 1/12. 1922, ausg. 1/5. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Établissements Poulenc Frères, Paris, und Carl Oechslin, Ablon, Frankreich, Oxyalkylarsinsäuren. Aliph., ein oder mehrere Male die Gruppe $\text{R}^1\text{-CH(X)-R}^2$, worin R^1 verschiedene Substituenten, X ein Halogenatom u. R^2 Wasserstoff oder einen anderen Substituenten bedeutet, im Mol. enthaltende Verbb. werden mit Na_3AsO_3 behandelt. — Der Substituent R^1 kann entweder den Rest CH_2OH , die CO_2H -Gruppe oder den Rest $\text{CH}_2\text{-AsO(OH)}_2$ bedeuten. Z. B. wird *Äthylendibromid* mit wss. Na_3AsO_3 -Lsg. am Rückflußkühler bis zum Verschwinden des Bromids erhitzt, die Lsg. mit HCl neutralisiert, mit H_2O_2 die freie H_3AsO_3 zu H_3AsO_4 oxydiert, letztere mit Magnesiamischung ausgefällt u. aus der filtrierten Lsg. das Ba-Salz der *Oxyäthylarsinsäure* $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-AsO(OH)}_2$ mit BaCl_2 abgeschieden (hierzu vgl. F. P. 556366; C. 1923. IV. 721). — Analog erhält man aus dem α,β -Dibrompropylalkohol $\text{CH}_2(\text{Br})\text{-CH}(\text{Br})\text{-CH}_2\text{OH}$ die *Monoarsinsäure* $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH}(\text{AsO(OH)}_2)\text{-CH}_2(\text{OH})$ u. aus der α,β -Dibrompropylmonoarsinsäure $\text{CH}_2(\text{Br})\text{-CH}(\text{Br})\text{-CH}_2\text{-AsO(OH)}_2$ die *Diarsinsäure* $\text{CH}_2(\text{AsO(OH)}_2)\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-AsO(OH)}_2$. (F. P. 569541 vom 28/10. 1922, ausg. 14/4. 1924. E. P. 206143 vom 19/10. 1923, Auszug veröff. 19/12. 1923. F. Prior. 28/10. 1922. Schwz. P. 106897 vom 1/10. 1923, ausg. 16/9. 1924. F. Prior. 28/10. 1922.)

SCHOTTLÄNDER.

Établissements Poulenc Frères, Paris, und Carl Oechslin, Ablon, Frankreich, Oxyalkylarsinsäuren. Man läßt *Alkaliarsenite* auf aliphat. Verbb. der Zus. I., worin R entweder H, CH_3 , C_2H_5 , CO_2H oder CH_2OH bedeutet, einwirken. — Z. B. wird *Glycid* (II.) mit einer wss. Lsg. von Na_3AsO_3 auf 80° erwärmt u. nach Beendigung der Rk. die Lsg. mit HCl neutralisiert. Zur Entfernung freier H_3AsO_3



wird diese mit H_2O_2 zu H_3AsO_4 oxydiert u. letztere mit Mg(OH)_2 ausgefällt. Durch Zugabe von BaCl_2 zu der filtrierten Lsg. wird das Ba-Salz der *Dioxypropylmonoarsinsäure*, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-AsO(OH)}_2$, ausgefällt. — Analog erhält man aus *Äthlenoxydcarbonsäure* (III.) u. Na_3AsO_3 das betreffende Salz der *Arsinsäure*: $\text{CH(CO}_2\text{H)}\text{-(OH)-CH}_2\text{-AsO(OH)}_2$. — Das Verf. des F. P. 556366 läßt sich auch weiterhin derart abändern, daß man das Na_3AsO_3 auf *Halogenhydrine*, die in derselben C-Kette bereits andere Gruppen substituiert enthalten, wie CO_2H , CN, $\text{CH}_2\text{-AsO(OH)}_2$, einwirken läßt. — Z. B. wird α -Oxy- β -chlorpropionsäurenitril mit wss. Na_3AsO_3 -Lsg. auf 80° erwärmt, die Lsg. neutralisiert, mit H_2O_2 oxydiert, die über-

schüssige H_3AsO_4 mit sd. $Mg(OH)_2$ -Suspension gefällt, filtriert u. aus dem Filtrat das Ba-Salz der *Arsinsäure*, $CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot AsO(OH)_2$, mit $BaCl_2$ ausgefällt. — Ersetzt man das α -Oxy- β -chlorpropionsäurenitril durch die β -Oxy- α -chlorpropionsäure, so läßt sich analog die *isomere Arsinsäure*, $CH_2(OH) \cdot CH(AsO[OH]_2) \cdot (CO_2H)$, gewinnen. (F. PP. 27329 u. 27330 vom 26/10. 1922, ausg. 6/6. 1924. Zuss. zu F. P. 556366; C. 1923. IV. 721. E. P. 206152 vom 24/10. 1923, Auszug veröff. 19/12. 1923. F. Prior. 26/10. 1922.)

SCHOTTLÄNDER.

Gelsenkirchener Bergwerks-Akt.-Ges. und Franz Schütz, Gelsenkirchen, Darstellung von aromatischen Aldehyden aus aromat. KW-stoffen u. ihren Substitutionsprodd. mittels Kohlenoxyd u. Salzsäuregas bei Ggw. von $AlCl_3$, gek. durch die Mitverwendung aromat. Nitro-KW-stoffe als Lösungsm. — Man trägt z. B. in ein Gemisch von Bzl. u. Nitrobenzol bezw. Nitrotoluol bei 15° gepulvertes sublimiertes $AlCl_3$ ein. In die klare rotgelbe Lsg. wird alsdann während 6—8 Stdn. bei 50—60° ein trockener Gasstrom von CO u. HCl eingeleitet. Nach Zers. des Reaktionsprod. mit Eiswasser wird der *Benzaldehyd* mit unverbrauchtem Bzl. u. Nitrobenzol durch Wasserdampf abgetrieben u. über die Bisulfitverb. abgeschieden u. gereinigt. Die Ausbeute beträgt über 90% des verbrauchten Bzl. — Analog erhält man aus *Monochlorbenzol* in einer Ausbeute von 70% *p*-Chlorbenzaldehyd u. aus *Toluol* den *p*-Toluylaldehyd. Das Verf. führt zu vollkommen chlorfreien Aldehyden, die als Ausgangsstoffe für die Herst. von *Riechstoffen* u. *Konservierungsmitteln* dienen sollen. (D. R. P. 403489 Kl. 12o vom 29/11. 1921, ausg. 29/9. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Naamlooze Vennootschap Vereenigde Fabrieken van Chemische Producten, Deventer, Niederlande, übert. von: Vereinigte Chemische Werke Akt.-Ges., Berlin-Charlottenburg, und Thilo Kroeber, Berlin-Westend, Herstellung von organischen Superoxyden in fein verteiltem Zustande. Man bewirkt die Zerkleinerung der organ. Superoxyde, insbesondere von *Benzoylsuperoxyd*, in Ggw. von Fl. — Z. B. werden Benzoylsuperoxyd u. W. in einem rotierenden Holzfaß, in dem sich Porzellankugeln verschiedener Größen befinden, 4—6 Stdn. bei 50—60 Umdrehungen des Fasses pro Minute vermahlen. Man erhält dann das Benzoylsuperoxyd als leichte, dünne, leicht absaugbare Paste, die bei Verlängerung der Mahldauer, nach Zugabe von W., stundenlang haltbare Suspensionen liefert. An Stelle von W. können beim Vermahlen Salzsgg. oder gegen Superoxyd indifferente organ. Fl., wie Bzl., k. A., oder Gemische von organ. u. anorgan. Fl. verwendet werden. Das Superoxyd kann vor der eigentlichen Behandlung trocken zerkleinert werden, ferner kann die Vermahlung bei 15° oder tieferen Temp. erfolgen. Außer durch Absaugen lassen sich das W. oder die anderen Fl. aus den vermahlenden Superoxyden auch durch Überleiten von Gasen bei mäßigen Temp. entfernen. In Ggw. von W. usw. findet beim Vermahlen der Superoxyde keine Abspaltung von O_2 statt. Die fein verteilten Superoxyde finden zum *Bleichen fester Stoffe*, mit denen sie sich leicht vermischen lassen, Verwendung. (E. P. 200508 vom 3/7. 1923, ausg. 5/9. 1923. D. Prior. 4/7. 1922. F. P. 568212 vom 19/6. 1923, ausg. 18/3. 1924. D. Prior. 4/7. 1922. Schwz. P. 104787 vom 12/6. 1923, ausg. 16/5. 1924. D. Prior. 4/7. 1922.)

SCHOTTLÄNDER.

Howards & Sons Limited, Ilford, und John William Blagden, South Woodford, Essex, Großbritannien, Herstellung von krystallisiertem Menthol. Zwecks Vergrößerung der Ausbeute an opt.-inakt. krystallisiertem Menthol wird *Thymol* unter Zusatz des bei der Hydrierung als Nebenprod. entstehenden fl. *i*-Menthols erneut der Hydrierung mit H_2 in Ggw. von Katalysatoren unterworfen. Das fl. *i*-Menthol dient hierbei als Lösungsm. für das *Thymol* u. wird seinerseits allmählich in festes *Menthol* umgewandelt. — Z. B. wird geschmolzenes *Thymol* mit Ni-Katalysator versetzt u. in einem Autoklaven unter einem Druck von 2—5 kg pro qcm u. kräftigem Rühren bei 130—160° mit H_2 behandelt, bis kein Gas mehr absorbiert wird. Man

trennt die h. Lsg. vom Katalysator u. kühlt sie langsam auf ca. 10° ab. Die ausgeschiedenen, ca. 30% des Thymols betragenden Krystalle werden entfernt u. die Fl. mit einer diesen Krystallen entsprechenden Menge frischen Thymols versetzt. Das Gemisch wird dann erneut hydriert u. weiter behandelt wie vorher, der fl. i-Menthol wieder mit Thymol vermischt u. das Verf. beliebig oft wiederholt. — Kühlt man die h. Hydrierungsflüssigkeit nur auf 110–120° ab u. rührt sie bei dieser Temp. kräftig unter andauerndem Einleiten von H₂, läßt dann auf 10° erkalten u. arbeitet weiter wie oben, so wird die Ausbeute an festem *Menthol* noch weiter erhöht. — Schließlich kann man das fl. i-Menthol mit Ni-Katalysator in einer H₂-Atmosphäre unter andauerndem Rühren während mehrerer Stdn. auf 120° erhitzen. Kühlt man dann auf 10° ab, so erhält man festes *Menthol* in einer Ausbeute von ca. 50% des fl. Ausgangsstoffes. (E. P. 213991 vom 12/1. 1923, ausg. 8/5. 1924. F. P. 575205 vom 3/1. 1924, ausg. 25/7. 1924. E. Prior. 12/1. 1923. Schwz. P. 107618 vom 31/12. 1923, ausg. 1/11. 1924. E. Prior. 12/1. 1923.) SCHO.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Erfinder: **Alwin Mittasch** und **Martin Müller-Cunradi**), Ludwigshafen a. Rh., Herstellung chemischer Verbindungen aus gas- oder dampfförmigen Stoffen, dad. gek., daß in den Füllen, in denen bisher AlCl₃ benutzt wurde, metall. Al, zweckmäßig in aktivierter Form, oder Gemische oder Legierungen desselben in Ggw. von HCl verwendet werden. — Die Rk. zwischen den gasförmigen organ. Verb., gasförmigen HCl u. metall. Al tritt, ohne Vorhandensein einer gasförmigen Phase, bereits bei einer weit niedrigeren Temp. ein als derjenigen, bei der Al allein mit HCl-Gas reagiert. Gegenüber den bisher mit AlCl₃ ausgeführten Synthesen werden vielfach bessere Ausbeuten erzielt. Die Aktivierung des Al kann durch Zugabe von wenig AlCl₃ oder durch kurzes Erhitzen des Metalles im Halogen- oder Halogenwasserstoffstrom erfolgen. Statt reinen Al kann man auch dieses enthaltende Metallabfälle u. Legierungen, z. B. eine solche aus 30% Zn u. 70% Al, verwenden. Beim Durchleiten von Phosgen durch auf ca. 40° h. Bzl. u. Führung des COCl₂-Bzl.-Dampfgemisches durch ein mit Al-Spänen, die mit etwas AlCl₃ gemischt sind, beschicktes Rohr bei 50–60° wird z. B. *Benzophenon* erhalten, — während beim Überleiten eines Gemisches aus Äthylen u. HCl bei 300–350° u. zuletzt bei 100° über Al-Späne Äthylchlorid gewonnen werden kann. (D. R. P. 403507 Kl. 12o vom 7/9. 1920, ausg. 26/9. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Chemosan Aktiengesellschaft, Wien, Darstellung von leicht löslichen Doppelsalzen aus Monomethyl-, Dimethyl- und Trimethylxanthenen, dad. gek., daß man auf die Ca-Verbb. der methylierten Xanthine im wss. Medium Ca-Lactat einwirken läßt. — Die ll. Doppelsalze zeigen die verstärkte Wrkg. aller 3 Komponenten, indem sie einerseits die blutdrucksenkende u. diuret. Wrkg. des Theobromins, Theophyllins u. Coffeins u. gleichzeitig die stypt. Wrkg. der Ca-Salze besitzen, ohne wie bisher durch schwer abzubauenen arom. Carbonsäuren belastet zu sein, da die Milchsäure im Organismus vollständig verbrannt wird. Die Ca-Verbb. der methylierten Xanthine, wie *Theobromincalcium*, *Theophyllincalcium*, *Paraxanthincalcium* u. *Coffeincalcium*, geben sowohl mit 2, als auch mit 1 Mol. Ca-Lactat in W. sl. Doppelsalze. Ein Beispiel für die Herst. des Doppelsalzes *Theobromincalcium* + 2 Mol. Ca-Lactat ist angegeben. (D. R. P. 406211 Kl. 12p vom 14/2. 1922, ausg. 15/11. 1924. Oe. Prior. 3/2. 1922. Oe. P. 95241 vom 3/2. 1922, ausg. 10/12. 1923.) SCHOTTL.

Établissements Poulenc Frères und Auguste Béhal, Paris, Herstellung von *Theobromin-1-essigsäure* und deren Homologen. Man behandelt *Theobromin* in alkal. Lsg. mit aliph. Halogen-carbonsäuren. Z. B. wird eine Lsg. von *Theobromin* in wss. NaOH mit einer wss. von monochloressigsäurem Na 6 Stdn. unter Druck auf 115° erhitzt. Man filtriert, neutralisiert mit verd. HCl u. krystallisiert aus sd. W. um. Die *Theobromin-1-essigsäure* (Coffeincarbonsäure), C₇H₇O₂N₄·CH₂·CO₂H, F. 259 bis 260° ohne Zers., ist in W. von 15° nur wl. (zu 0,342%), in sd. W. etwas leichter

l. (12 Teile in 100 Teilen W.), ebenso in wss. HCl u. H₂SO₄, l. in sd. 95%ig. A. Die Salze sind in A. weniger l. als in W. Das Na-, NH₄-, K-, Ca- u. Mg-Salz sl. in W., das Li-Salz weniger l. in W. Das K-Salz kann z. B. durch Lösen der Säure unter Zugabe von KIIO₃ u. Versetzen der Lsg. mit 96%ig. A. krystallin. erhalten werden. Die Salze mit organ. Basen sind in W. sl. Man erhält sie durch Neutralisation der freien Basen, ihrer Hydrate oder Carbonate mit der Säure oder durch Umsetzung des Ba-Salzes der Säure mit den Sulfaten der Basen. Das aus gleichen Mol. der Säure u. Chininhydrat gewonnene *Chininsalz* ist in 1 Teil, das *Hexamethylentetraminsalz* in 2 Teilen W. l. (F. P. 556365 vom 29/12. 1921, ausg. 19/7. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Darstellung der phosphorhaltigen Grundsubstanz des Milchcaseins in chemisch reiner Form, dad. gek., daß man die in bekannter Weise durch Verdauung von Milchcasein mit Pankreasfermenten in schwach alkal. Medium erhaltene abfiltrierte Verdauungsflüssigkeit mit Schwermetallsalzen ausfällt, die Schwermetallsalzfällung zwecks Entfernung des Schwermetalls aus der organ. P-Verb. u. Trennung der letzteren von Mineralphosphorsäure mit Alkalicarbonatlg. behandelt, die dadurch entstehende Lsg. der Alkalisalze der organ. P-Verb. einer zweiten Verdauung mit Pankreasfermenten während kurzer Zeit aussetzt, mit A. versetzt, das abgeschiedene Alkalisalz der chem. reinen Verb. in W. löst, mit einem Schwermetallsalz ausfällt, die Fällung mit H₂S vom Metall befreit, die so erhaltene Lsg. der freien Säure mit A. fällt u. die Fällung zur Trockne bringt. — Ein Beispiel für die Herst. der Verb. durch Verdauung von *Milchcasein* in wss. Suspension unter Zusatz von Na₂CO₃ u. NaHCO₃ durch Trypsin in Ggw. von Toluol bei 40 bzw. 15° u. Abscheidung der P-Verb. über das Pb-Salz ist angegeben. Die *freie Säure aus abgebautem Casein* läßt sich durch Trypsin nicht weiter abbauen u. durch Fraktionierung nicht weiter zerlegen. Das weiße, amorphe Pulver ist in W. klar l., in A. u. anderen organ. Lösungsm. wl. bzw. unl., in wss. Lsg. auf Kongorot neutral, auf Methylorange u. Lackmus sauer reagierend. Zur Neutralisation auf Methylorange sind ca. 4 Äquivalente, zur Rosafärbung von Phenolphthalein genau 14 Äquivalente NaOH erforderlich. Die wss. Lsg. der Säure wird durch Magnesiamixtur auch nach längerem Stehen nicht getrübt, Mo-Fl. ruft in konz. Lsg. der Säure einen rein weißen, in verd. Lsg. keinen Nd. hervor, Cu-Acetat gibt einen hellblauen, Pb-Acetat u. Hg-Salze einen weißen, AgNO₃ u. FeCl₃ keinen Nd. Die mit NaOH neutralisierte Lsg. gibt dagegen mit AgNO₃ einen weißen, mit Fe-Salzen einen gelben Nd. Die Alkalisalze haben ein glasartiges Aussehen, Erdalkalisalze weiße, amorphe, in W. ll. Pulver (hierzu vgl. auch D. R. P. 401272; C. 1925. I. 410). Biuret- u. Millon'sche Xanthoprotein- u. Molisch'sche Rk. völlig negativ. Gleichwohl scheint die Verb. eine Kohlenhydratgruppe zu besitzen. Kocht man sie einige Stdn. unter Rückfluß mit konz. HCl u. dest. nachher die HCl ab, so geht gleichzeitig ein zwar mit Anilinacetat keine Furfurolk. gebendes Prod. über, das jedoch mit Phloroglucin ein rotes Phloroglucid ausfällt u. Fehling'sche Lsg. reduziert. Gegenüber Mineralsäuren in der Kälte, gegenüber NH₃ u. NaHCO₃ unter 40° ziemlich widerstandsfähig. KOH u. Ba(OH)₂ spalten bei 15° allmählich die Hälfte der H₃PO₄, sd. fast augenblicklich sämtliche H₃PO₄ ab. Die als organ. P-Kern des Caseins anzusehende, 5,86% P enthaltende Verb. soll zur P-Therapie Verwendung finden. Die Verteilung des N im Mol. nach Hydrolyse mit 25%ig. H₂SO₄ ist = ca. 16% Amid-, 12% Basen- u. 73% Amin-N, so daß in der Verb. 4 Atome P u. 18 Atome N anzunehmen sind. (D. R. P. 406963 Kl. 12p vom 13/3. 1923, ausg. 3/12. 1924. Schwz. Prior. 25/1. 1923. Schwz. P. 104336 vom 25/1. 1923, ausg. 16/4. 1924. E. P. 221716 vom 31/12. 1923, ausg. 9/10. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Adrien Alphonse Guigon, Rhône, Frankreich, *Kleb- oder Appreturmittel*. Man vermischt 10 Teile Kartoffelmehl mit 90 Teilen NaOH 1° Bé.; zum Gebrauch vermischt man die M. mit der 3—5-fachen Menge W. (F. P. 577385 vom 17/4. 1923, ausg. 4/9. 1924.)
FRANZ.

Société pour la Fabrication de la Soie „Rhodiaseta“, Paris, übert. von: **Maurice Ernest Bouvier**, Lyon, Frankreich, *Färben von Celluloseacetat*. (A. P. 1489814 vom 25/4. 1922, ausg. 8/4. 1924. — C. 1923. IV. 209.)
FRANZ.

Maurice Roger Raffin, Frankreich, *Deckfarbstoff*. Eisen u. Titan enthaltende Erze, wie Ilmenit, werden, wenn sie nicht bereits in Sandform vorliegen, grob zerkleinert, mit einem Reduktionsmittel, wie Kohle, u. einem schmelzbaren, neutralen, nicht oder schwer reduzierbaren Salz, wie NaCl, gemischt u. in reduzierender Atm. auf etwa Rotglut erhitzt, wobei aber das Erhitzen nicht soweit gesteigert werden darf, daß völlige Red. des Fe u. gegebenenfalls des Salzes oder Verflüchtigung des letzteren erfolgt. Das Erzeugnis wird dann vom Salz u. nicht verbrauchtem Reduktionsmittel getrennt u. kann nun im Gegensatz zum Rohstoff leicht zu einem unfühlbaren Pulver von grauer Farbe vernahlen worden, das als Deckfarbstoff verwendet werden soll. (F. P. 575935 vom 17/1. 1924, ausg. 8/8. 1924.)
KÜHLING.

Lionel Venn-Brown, Australien, *Eisenoxydpigment und Salzsäure*. Man mischt Fe(OH)₃ u. FeCl₂ u. zersetzt es bei einer niedrigeren als der gewöhnlichen Temp. in Ggw. von Luft durch Erhitzen. (F. P. 577513 vom 21/2. 1924, ausg. 6/9. 1924.)
KAUSCH.

Alexandre Pedemonte, Frankreich, *Aluminiumsulfat, Ammoniumsulfat und Preußisch-Blau aus Bauxit*. Man läßt auf Bauxit eine Säure (H₂SO₄) einwirken, filtriert von der SiO₂ ab, red. die Lsg. mit Zn, Fe oder Al, dann läßt man NH₃ durch die kalte Lsg. hindurchströmen u. calciniert den erhaltenen Ammoniakalaun. (F. P. 577671 vom 30/4. 1923, ausg. 9/9. 1924.)
KAUSCH.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: **Hermann Wagner**, Bad Soden i. T. u. **Otto Sohst**, Höchst a. M., *Darstellung von Azofarbstoffen*. (D. R. P. 407563 Kl. 22a vom 19/1. 1923, ausg. 16/12. 1924. **Schwz. P. 107620** vom 15/1. 1924, ausg. 1/11. 1924. D. Prior. 18/1. 1923. F. P. 575934 vom 17/1. 1924, ausg. 8/8. 1924. D. Prior. 18/1. 1923. — C. 1924. I. 2307.)
FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen, übert. von: **Johann Huismann**, Wiesdorf, *Monoazofarbstoffe*. (A. P. 1483447 vom 15/3. 1923, ausg. 12/2. 1924. — C. 1923. IV. 330.)
FRANZ.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Erfinder: **Hermann Wagner**, Höchst a. M., *Herstellung von Azofarbstoffen*. (Austr. P. 6969 vom 18/5. 1922, ausg. 16/1. 1923. — C. 1923. IV. 210.)
FRANZ.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Wagner**, Höchst a. M., *Herstellung von Azofarbstoffen*. (Aust. P. 8430 vom 15/8. 1922, ausg. 16/1. 1923. — C. 1923. IV. 989.)
FRANZ.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: **L. Laska** und **A. Zitscher**), *Herstellung von Monoazofarbstoffen*. (Schwed. P. 55603 vom 6/9. 1922, ausg. 20/11. 1923. D. Prior. 4/11. 1921. — C. 1923. IV. 989. [E. P. 200739].)
FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., übert. von: **Wilhelm Nedmeier** und **Karl Heusner**, Leverkusen bei Köln a. Rh., *Herstellung von Disazofarbstoffen*. (A. P. 1504134 vom 14/4. 1923, ausg. 5/8. 1924. — C. 1923. IV. 381.)
FRANZ.

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, übert. von **Werner Lange** und **Ludwig Neumann**, Berlin, *Tetrakisazofarbstoffe*. (A. P. 1504125 vom 23/8. 1922, ausg. 5/8. 1924. — C. 1923. IV. 990.) FRANZ.

Chemische Fabrik Rohner A.-G., Pratteln, Baselland, Schweiz, *Beizenziehender Triphenylmethanfarbstoff*. Man behandelt 1 Mol. Methylendisalicylsäure u. 1 Mol. Salicylsäureamid mit oxydierenden Mitteln, z. B. in H₂SO₄ mit NaNO₃. Der Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade in ponceauroten Tönen, die beim Nachchromieren in Violett übergehen; im Chromdruck auf Baumwolle liefert er rotstichig violette Töne von guter Waschechtheit. (Schwz. P. 107621 vom 5/1. 1924, ausg. 1/11. 1924.) FRANZ.

Guillaume de Montmollin, Joseph Spieler und Gérald Bonhôte, übert. an: **Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Triarylmethanfarbstoffe*. (A. P. 1460315 vom 22/11. 1921, ausg. 26/6. 1923. — C. 1923. IV. 292. [E. P. 191854].) FRANZ.

Durand & Huguenin, A. G., übert. von: **Théodore Lombard**, Basel, Schweiz, *Beizenfärbende Chinonfarbstoffe*. (A. P. 1503194 vom 7/5. 1923, ausg. 29/7. 1924. — C. 1923. IV. 456.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen, übert. von: **Heinrich Friedrich Baeder** und **Walter Mieg**, Vohwinkel, *Herstellung von sauren Anthrachinonfarbstoffen*. (A. P. 1508409 vom 28/5. 1923, ausg. 16/9. 1924. — C. 1923. IV. 949.) FRANZ.

Perylene Company, Inc., New York, übert. von: **Alois Zinke** und **Albert Klingler**, Graz, Österreich, *Schwefelhaltige Perylenfarbstoffe*. (A. P. 1494400 vom 9/6. 1923, ausg. 20/5. 1924. — C. 1923. IV. 456. [Pereira].) FRANZ.

Société Chimique de la Grande Paroisse, übert. von: **Louis Haas**, Paris, Frankreich, *Herstellung von grünen Schwefelfarbstoffen*. (A. P. 1501769 vom 10/5. 1923, ausg. 15/7. 1924. — C. 1923. IV. 772.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Grüne Schwefelfarbstoffe und Zwischenprodukte*. (E. P. 201540 vom 4/7. 1923, ausg. 19/9. 1923. Schwz. Prior. 28/7. 1022. — C. 1924. II. 2427.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, **Emil Reber** und **Jaroslav Froehlich**, Basel, Schweiz, *Grüne Schwefelfarbstoffe und Zwischenprodukte*. Indophenole aus Aralkyl- α -naphthylamin oder Dialkyl- α -naphthylamin werden mit einem Salz der schwefligen Säure behandelt u. das erhaltene Prod. mit Alkalipolysulfiden in Ggw. von Cu erhitzt. Das Indolphenol aus Chinonchlorimid u. Benzyl- α -naphthylamin liefert beim Behandeln mit verd. NaHSO₃-Lsg. eine in W. ll. 1-Monobenzylamino-4-p'-oxyphenylnaphthylaminosulfosäure; aus dem Indophenol aus Dimethyl- α -naphthylamin u. p-Aminophenol entsteht eine 1-Dimethylamino-4-p'-oxyphenylnaphthylaminosulfosäure. Beim Erhitzen mit Alkalipolysulfiden u. Cu erhält man Schwefelfarbstoffe, die auf Baumwolle grüne Färbungen liefern, die gegen kochende alkal. Seifenlsg. echt sind. (E. P. 222624 vom 17/8. 1923, ausg. 30/10. 1924. Zus. zu E. P. 201540; vorst. Ref. Schwz. P. 104709 vom 26/6. 1923, ausg. 1/8. 1924. Zus. zu Schwz. P. 101403; C. 1924. II. 2427.) FRANZ.

John Langbein, Hamburg, *Herstellung von Wasserfarben*, dad. gek., daß den gebräuchlichen Kalk- u. Zementmischungen polymerisierte Öle u. gegebenenfalls noch Kieselgur zugesetzt werden. (D. R. P. 401062 Kl. 22g vom 2/12. 1922, ausg. 25/8. 1924.) KAUSCH.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Yuzuru Okuda und **Seisaku Nakayama**, *Über die Eigenschaften von „Asakusanori“*. Asakusanori oder Hoshinori ist eine beliebte Volksnahrung, gewonnen durch Trocknen von *Porphyra tenera* KJELLM. Die angegebenen Analysen zeigen,

daß die besten Qualitäten am meisten N enthalten, hauptsächlich als Eiweiß-N. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 339—40. 1916.) SPIEGEL.

Hidesaburo Matsui, unter Beihilfe von **Y. Miyama**, *Über die Beziehung zwischen den chemischen Bestandteilen von „Asakusa-nori“ (Porphyra laciniata) und seinen Eigenschaften.* (Vgl. vorst. Ref.) Der höhere N-Gehalt der besseren Prodd. wird bestätigt. Er hängt ab von den Wachstumsbedingungen der Alge u. der Art des Bodens, auf dem sie wächst. Die höhere Qualität wird gewonnen aus Örtlichkeiten, wo das W. an Algennährstoffen reich ist, u. enthält demgemäß auch mehr Kohlenhydrat u. Fett u. weniger Rohfaser. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 391—93. 1916.) SPIEGEL.

Yuzuru Okuda und **Hidesaburo Matsui**, *Über konservierte Krabben.* Das aus Japan ausgeführte Material (canned crab) ist das Fleisch von *Paralithodes camtschatica*. Es werden Unterss. des frischen u. des konservierten Fleisches wiedergegeben. Die Mengen Nichteiweiß-N u. S sind, wie bei anderen Crustaceen, im allgemeinen höher als bei Fischen. Bei weiblichen Tieren ist dies in noch höherem Grade der Fall als bei männlichen. Schon bei Kochen mit W. wird eine flüchtige S-Verb. abgegeben. Merkliche Autolyse des frischen Fleisches läßt es raskam erscheinen, das Kochen unmittelbar nach dem Fang vorzunehmen. Alkal. Rk. begünstigt die Veränderungen, auch diejenigen beim Kochen. Fast alle Krabbenkonserven zeigen solche Rk., die mit der Zeit zunimmt u. mit zunehmender Stärke immer weitergehende Lsg. von Fe aus der Gefäßwandung verursacht. Das häufige Schwarzwerden der Konserve beruht auf B. von FeS, das geschwärzte Fleisch enthält mehr l. organ. Substanz, Nichteiweiß-N, S u. NH₃ als anderes. Es werden Maßnahmen für Vermeidung der Schwärzung vorgeschlagen. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 325—37. 1916.) SPIEGEL.

Hidesaburo Matsui, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung von „Tarabagani“ (Paralithodes Camtschatica).* (Vgl. vorst. Ref.) Beim Weibchen enthält das Fleisch mehr W. u. in der Trockensubstanz weniger organ. Substanz als beim Männchen, dagegen mehr Asche, Fe, S u. Nichteiweiß-N. Auch das weibliche Blut hat mehr W., S u. Nichteiweiß-N. Das Blut, das sich an der Luft dunkelblau färbt, enthält neben Schwermetallen (Fe, Cu) *Oxydase*, *Peroxydase*, *Tyrosinase* u. *Katalase*. Ca. $\frac{1}{4}$ seiner Asche ist NaCl. — Die Schale dieser Krabbe besteht im wesentlichen aus *Chitin*, *CaCO₃* u. *Ca₃(PO₄)₂*. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 395—400. 1916.) SPIEGEL.

K. Kobert, *Über frische Bratfische.* Beschreibung des neuerdings in den Verkehr kommenden Nahrungsmittels, weniger richtig auch *Backfische* (engl. *fried-fish*) genannt; durch das Braten der Fische in h. Öl tritt starke Wasserabnahme, gleichzeitig Erhöhung der N-Substanz ein. (Chem.-Ztg. 49. 61. 66—68. Dessau.) GROSZF.

Henri Stassano, *Über die Wirkungsart der Wärme auf die Milchsäurefermente bei der Milchpasteurisierung.* (Vgl. STASSANO u. ROLLET, C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 297; C. 1924. II. 2096.) Die Milchsäurefermente überleben die Pasteurisierung, doch schwächt diese ihre Lebensfähigkeit u. ihre chem. Wirksamkeit. Die entstandene Modifikation vererbt sich auf die folgenden Generationen, klingt dabei aber allmählich wieder ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1438 bis 1440. 1924.) SPIEGEL.

Nicolas L. Cosmovici, *Der Gesamtstickstoff der Molken aus roher und gekochter Milch.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 91. 885; C. 1925. I. 445.) Auch die Molke aus gekochter Milch gibt noch Eiweißrkk., aber im Gegensatz zu derjenigen aus roher nur schwach. Der Gesamt-N ist in jener geringer um eine Differenz, die ca. 5 g Eiweiß in 1000 g entspricht u. das l. Albumin (Lactoglobulin u. Lactalbumin) der Milch darstellt. Für die Best. müssen die Molken unmittelbar nach der Gerinnung abzentrifugiert werden. (C. r. soc. de biologie 92. 20—21.) SPIEGEL.

Nicolas L. Cosmovici, *Ändert sich p_H der Milch, wenn sie auf verschiedene Temperaturen erhitzt wurde?* (Vgl. vorst. Ref.) 30 Min. langes Erhitzen verschiedener Milchproben auf 56, 68, 75 u. 100° ergab mit Erhöhung der Temp. fortschreitende Verminderung des p_H -Wertes. (C. r. soc. de biologie 92. 73—74. Paris, Collège de France.)

SPIEGEL.

Saccharin-Fabrik, Akt.-Ges. vorm. Fahlberg, List & Co., Magdeburg, *Konservierung von Speisefetten*, dad. gek., daß man diese Fette in der Kälte mit Salzen aromatisiert. Chloramine behandelt. — Besonders geeignet ist z. B. das *Toluolsulfchloraminnatrium*, von dem bereits 0,05% zur Erreichung einer guten Haltbarkeit ausreichen. (D. R. P. 408647 Kl. 53 h vom 13/12. 1923, ausg. 20/1. 1925.) OELKER.

Société Anonyme la Stérilisation nouvelle, Antwerpen, *Vorrichtung zum Sterilisieren von Nahrungs-, Genussmitteln und ähnlichen Stoffen in Büchsen, Gläsern o. dgl.* (D. R. P. 408093 Kl. 53 c vom 7/6. 1921, ausg. 9/1. 1925. — C. 1924. I. 363.)

KAUSCH.

Lévon Arakel Agopian, Paris, *Gewinnung von Vitaminen*. Zu dem Ref. nach E. P. 168903; C. 1922. II. 157 ist folgendes nachzutragen: Das Eindampfen des Pflanzensaftes u. die Extraktion des mit Schwermetallsalzen erhaltenen Nd. durch A. oder Glycerin kann auch in einer N_2 -Atmosphäre erfolgen. Das antiskorbut. Eigenschaften besitzende *Vitamin C* ist ein komplexes *N-haltiges Glucosid*, monokline Krystalle aus wss. A., F. 44—48°, in dest. W. bei 18° zu 35% l., sl. in A. bei 25° u. in 25% ig. Glycerinlg., bei 95° nahezu unl. in A., sowie in 95% ig. Glycerin. Die wss. Vitaminlg. zers. sich nach 6 Stdn. bei 18° unter Gelbfärbung. Die festen Krystalle erleiden durch Hydrolyse u. Oxydation Zers. bei Temp. über 46°, durch sehr verd. Alkalilsg., wie überschüssiger $\frac{1}{100}$ -n. Na_2CO_3 -Lsg., sowie durch konz. Säuren, unter B. von: 1. einer rechtsdrehenden *Monose*, gibt durch Erhitzen mit $C_6H_5NH-NH_2$ auf 100° ein *Osazon*; 2. einer braungefärbten, sehr hygroskop. in A. wesentlich leichter als das unzers. *Vitamin l. organ. Säure*, Ba-Salz amorphes Pulver, Na-Salz braunschwarze, sehr hygroskop. Krystalle; 3. eines *N-haltigen*, linksdrehenden, bitterschmeckenden farblosen *Prod.*, das in A. weniger l. ist als das *Vitamin* selbst u. Phenolrk. gibt (nämlich Red. von NH_4 -Molybdatlg. in der Kälte u. B. eines rosa Nd. mit MILLONS Reagens). (Schwz. P. 103774 vom 6/9. 1921, ausg. 1/3. 1924. F. Prior. 7/9. 1920.) SCHOTTLÄNDER.

Lévon Arakel Agopian, Paris, *Gewinnung von Vitaminen*. Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daß man den Preßsaft aus frischen Gemüsen, Kartoffeln usw. beim Eindampfen im Vakuum oder in einer N_2 -Atmosphäre anstatt mit neutralen Metallsalzen, wie des Cu, Ag, Pb oder Hg, mit geringen Mengen CH_3CO_2H , Citronen- oder Weinsäure versetzt. — Diese Säuren zerstören die in den Pflanzen enthaltenen, einen schädigenden Einfluß auf die Vitamine ausübenden Fermente, insbesondere Oxydasen. Citronen- u. Weinsäure lassen sich auch vor dem Auspressen den Pflanzen in fester Form beibringen. — Z. B. werden die Pflanzen in einer Filterpresse ausgepreßt u. der sofort in einen Vakuumverdampfer übergeführte Preßsaft mit ca. 1% CH_3CO_2H versetzt, teilweise eingedampft, unter Luftausschluß filtriert, in einem zweiten Verdampfer unter Vakuum völlig eingedampft u. der pulverförmige, amorphe Rückstand mit A. extrahiert. Will man mit Glycerin extrahieren, so muß man sich außer eines Soxhletapp. noch einer besonderen, in der Patentschrift beschriebenen Vorr. bedienen, die eine Extraktion des Pulvers bei der niedrigen Temp. von 30—35° u. die Abscheidung des *Vitamins C* in reiner, krystallin. Form ermöglicht. Zur Gewinnung des wachstumfördernden, in Fetten l. *Vitamins A* verwendet man sowohl den *Preßsaft*, als auch die festen *Preßrückstände*. Der Saft wird wie oben nach Zusatz der organ. Säuren eingedampft u. der feste Rückstand im Soxhlet mit Bzl., PAe., Ä., Essigester, Aceton oder Chlf.

extrahiert. Enthält der Abdampfückstand mehr als 10% W., so muß eine Vor-
extraktion mit A. oder CH₃OH bei 98° (? Der Ref.) erfolgen. Nach beendeter
Extraktion u. Abdestillieren des Lösungsm. hinterbleibt das *Vitamin A* als grünlich-
gelbes, orangefarbiges oder rotes Öl, das durch Tierkohle entfärbt wird. Bei Ver-
wendung des *Preßrückstandes* muß dieser möglichst schnell im Vakuum über H₂SO₄
bei Temp. zwischen 20 u. 30° getrocknet werden. Er wird dann vermahlen u.,
wie der Eindampfückstand des Preßsaftes, im Soxhlet extrahiert u. weiter ver-
arbeitet. — Die Trocknung des Preßrückstandes kann auch in einer aus einem mit
luftdicht schließendem, einen Anschlußbahn an eine Vakuumpumpe enthaltendem
Deckel versehenen zylindr. Behälter bestehenden Vorr. erfolgen. Im Inneren des
Behälters befindet sich auf geeigneten Trägern ein elektr. Heizwiderstand, auf dem
eine Platte zur Aufnahme des zu trocknenden Stoffes ruht. Am Boden des Be-
hälters befindet sich H₂SO₄. Mit seinem unteren Teil taucht der Behälter außen
in ein Wasserbad, durch welches k. W. zur Kühlung zu- u. abfließt. — Die er-
haltenen *Vitamine* sind zuweilen stark hygroscop. u. erfordern besondere Vorsichts-
maßregeln beim Verpacken. Man bedient sich hierfür eines rechteckigen Kastens,
der oben eine mit luftdicht schließendem Deckel versehene Einführöffnung enthält.
Am Boden des Kastens befindet sich ein mit H₂SO₄ gefüllter Trog aus Pb zur Ab-
sorption der Luftfeuchtigkeit. Beim Einbringen der Vitamine müssen die Hände
des Arbeiters mit Kautschukhandschuhen bekleidet sein. (E. P. 193831 vom 6/2.
1923, ausg. 25/4. 1923. F. Prior. 23/2. 1922. Zus. zu E. P. 168903; C. 1922. II. 157.
F. P. P. 26 034 vom 23/2. 1922, ausg. 18/7. 1923 u. 27 271 vom 20/1. 1923, ausg.
31/5. 1924. Zuss. zu F. P. 532 398; C. 1922. II. 756. Schwz. P. 105 864 vom 31/1.
1923, ausg. 16/7. 1924. F. Prior. 23/2. 1922. Zus. zu Schwz. P. 103 774; vorst. Ref.
N. P. 38 647 vom 5/2. 1923, ausg. 24/12. 1923. F. Prior. 23/2. 1922. Zus. zu N. P.
37 040; C. 1924. II. 3400.)

SCHOTTLÄNDER.

L. A. von Horst, Coburg, *Hopfenpräparate und Kaffeersatzmittel*. Gemahlener
Hopfen wird zwecks Extraktion des Hopfenöles mit Ä. behandelt, dann werden die
Harze mit A. u. schließlich die Gerbsäure mit W. extrahiert. Diese drei Extrakte
können dann je nach Wunsch miteinander vermischt werden. Der Gerbsäure-
extrakt kann zur Bereitung eines Kaffeersatzmittels benutzt werden, indem z. B.
Mais oder Gerste damit getränkt u. dann geröstet wird. (E. P. 224594 vom 13/8.
1923, ausg. 11/12. 1924.)

OELKER.

Merrell-Soule Company, Syracuse, V. St. A., *Herstellung eines löslichen Butter-
milchpulvers*. (D. R. P. 408556 Kl. 53e vom 7/1. 1917, ausg. 21/1. 1925. —
C. 1923. II. 198 [A. P. 1391642].)

OELKER.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

O. Schäfer, *Die Anwendung des Schwimmverfahrens zur Aufbereitung von Kohle*.
Vf. gibt einleitend eine Zusammenfassung der bisherigen Flotationsverfahren, deren
Anwendung u. Grenzen. Der Einbau der Schwimmaufbereitung in die naßmechan.
Wäsche, die Verwendung der gewonnenen Konzentrate, werden besonders hin-
sichtlich der Kohlaufbereitung eingehend erörtert. Vf. gelangt zu dem Ergebnis,
daß nur mit Hilfe der Schwimmaufbereitung das Höchstausbringen in einer Fein-
kohlenwäsche erreicht wird, u. daß die Schwimmaufbereitung in der Lage ist,
wenigstens einen Teil des Minderausbringens zu decken, der ohne sie bei Herst.
von aschearmer Kohle entstehen wird. Das Aufstellen von Waschdiagrammen ist
zur Ermittlung des größtmöglichen Ausbringens erforderlich. Mittelprodd. müssen
bei der Schwimmaufbereitung nach Möglichkeit vermieden werden. (Stahl u. Eisen
45. 1—7. 44—51. Berlin.)

K. WOLF.

Robert E. Wilson und Robert E. Wilkin, *Gebrauch der Köhlerschen Sicher-
heitslampe zur Prüfung von Behältern auf brennbare Gase oder Dämpfe*. Die

Köhlersche Sicherheitslampe kann mit Vorteil zur Prüfung von leeren Behältern auf brennbare Gase oder Dämpfe benutzt werden, da sie nach Verss. der Vff. bei einer Flammenhöhe von 20—25 mm noch 0,5% Bzn. in einem Luftgemische anzeigt. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1154—56. 1924. Whiting [Ind.]) GRIMME.

Johannes Steinert, *Die wirtschaftlichen Aussichten der Torfverwendung*. Übersicht über die Verwertungsmöglichkeiten für den Torf. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 61—67. Hamburg.) JUNG.

Sidney D. Kirkpatrick, *Amerikanischer Fortschritt in der Verarbeitung von Ölschiefen in Retorten*. In einer Tabelle wird der Stand der hauptsächlichsten Verff. zur Dest. von Ölschiefen unter Angabe des Erfinders oder Besitzers, der Art der Retorten u. des Ortes der Veröffentlichung zusammengestellt, u. es wird an Hand von Abbildungen näher berichtet über 2 Verff., von denen das eine bereits zum fabrikmäßigen Dauerbetrieb übergegangen ist u. Catlinretorten verwendet, während sich das andere noch im Versuchszustande befindet u. Brownretorten benutzt. Die Catlinretorte ist eine stehende Retorte mit Innenheizung, die Brownretorte liegt wagerecht u. wird von außen geheizt. (Chem. Metallurg. Engineering 31, 770—71. 1924.) RÜHLE.

A. E. Wood, A. Lowy und W. F. Faragher, *Einwirkung von Petroleumraffiniierungsmitteln auf reine, in Naphtha gelöste organische Schwefelverbindungen*. Untersucht wurde die Wrkg. von H₂SO₄, Natriumplumbit, CuO, NaOCl u. wasserfreiem AlCl₃ auf Mercaptane, organ. Sulfide u. Thiophen gel. in Naphtha. Von diesen erwies sich H₂SO₄ als am wirkungsvollsten, da es nur freien S nicht angreift, Natriumplumbit reagiert nur mit Mercaptanen u. H₂S, CuO nur mit Mercaptanen, NaOCl führt Mercaptane in l. Disulfide über, zers. H₂S in H₂O + S, AlCl₃ reagiert mit Mercaptanen unter B. von k. beständigen, w. sich zers. Additionsprodd., mit Thiophen unter Zers. des letzteren. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1116—20. 1924. Pittsburgh [Pa.]) GRIMME.

Gerald L. Wendt und S. H. Diggs, *Der Chemismus des Aussüßens in der Petroleumindustrie*. Das „Aussüßverf.“ war bisher, trotz langer Benutzung, rein empirisch, die dabei vorkommenden Rkk. haben die Vff. nunmehr eingehend studiert u. festgestellt, daß bei der Na-Plumbitmethode nur H₂S u. Alkylmercaptane entfernt werden, während andere Verbb., z. B. freier S, Sulfide u. Disulfide keine säuernden Eigenschaften besitzen. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1113—15. 1924. Whiting [Ind.]) GRIMME.

W. A. Peters, jr., *Fraktionierte Destillation zur Trennung der Petroleumbestandteile*. Gemische bekannter Zus. werden mit geeigneten Fraktionierkolonnen dest. u. die Kolonnen so geeicht, so daß sie bei der Verwendung zur Dest. unbekannter Gemische gut vergleichbare Werte ergeben. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1126—30. 1924. Wilmington [Del.]) GRIMME.

H. H. Knoch, P. A. Crosby und R. R. Matthews, *Bestimmung der Verdünnung von Kurbelöl*. Kurbelöle sollen selbst bei erhöhter Temp. wenig Destillat abgeben. Zur Best. ihres Verhaltens in dieser Beziehung empfehlen Vff. 2 Methoden: Man erhitzt entweder im konstanten Vakuum bei der Temp. des ersten Kp. bis nichts mehr entweicht, oder dest. bei steigender Temp. unter öfterem Wechseln der Vorlage. Beide Methoden geben gut übereinstimmende Werte. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1153. 1924. St. Louis [Mo.]) GRIMME.

W. F. Seyer und S. R. McDougall, *Ein Beitrag zur Chemie der Schmierung*. Zur Messung der Reibungskoeffizienten (R.-K.) wurde die von HARDY u. DOUBLEDAY (vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. 100. 550. 101. 487; C. 1922. IV. 514. 1923. I. 876) beschriebene Apparatur verwandt. Untersucht wurde die Reibung von Stahl an Stahl (in einzelnen Fällen auch Bi an Bi). Der Vergleich von gesätt. u. ungesätt.

KW-stoffen führt zu dem Ergebnis, daß anscheinend mit dem Grad der Sättigung die Schmierfähigkeit abnimmt (die ungesätt. KW-stoffe wurden durch Extraktion mit fl. SO₂ entfernt). Im allgemeinen nahm der R.-K. bei handelsüblichen *Schmierölen* nach der SO₂-Extraktion zu, während die in SO₂ gel. ungesätt. Verb. mit hoher Jodzahl einen geringeren R.-K. hatten. Jedoch bedeutet die hohe Jodzahl eines Öls an u. für sich noch keine gute Schmierfähigkeit; ungesätt. Verb. von ringförmiger Struktur sind trotz hoher Jodzahlen schlechte Schmiermittel. — Bei den aus Schmierölen isolierten *Naphthenen* nimmt der R.-K. mit steigendem Mol.-Gew. ab. C₁₃H₂₆ R.-K. 0,367; C₁₅H₂₈ 0,328; C₁₆H₃₀ 0,323; C₁₇H₃₂ 0,339; C₁₈H₃₄ 0,319; C₁₉H₃₆ 0,300; C₂₀H₃₈ 0,295; C₂₁H₃₈ 0,284; C₂₃H₄₂ 0,270; C₂₅H₄₆ 0,254. Eine Ausnahme macht nur das *Naphthen* C₁₇H₃₂. — Durch den Zusatz von *Fettsäuren*, *Cetylalkohol* oder ungesätt. Verb. wird der R.-K. von Mineralölen herabgesetzt; die Schmierfähigkeit steigt mit dem Gehalt der zugesetzten Verb. bis zu deren vollem Wert der Schmierfähigkeit. Verwandt wurde das Mineralöl Petrolatum (C_nH_{2n}) von der National Drug Co., R.-K., 0,3036, Jodzahl 0,0. Die R.-K. wurden bestimmt von Gemischen des Petrolatums mit *Öl*, *Stearin*- u. *Palmitinsäure*, *Cetylalkohol*, *Ceten*, *Äthylpalmitat*, *Paraffin*; letztes hat annähernd den gleichen R.-K. wie das Petrolatum; bei den übrigen erfolgte Abnahme des R.-K. mit sinkendem Petrolatumgehalt. Erhöhung des R.-K. erfolgte bei Mischungen mit *Valeron*, *Naphthalin*, *Terpentin* u. *Terpineol*; diese haben auch in reinem Zustande einen höheren R.-K. als Petrolatum. (Trans. Proc. Roy. Soc. Canada [3.] 18. Sekt. III. 35—48. 1924.) ZAN.

W. F. Seyer und **J. L. Hugget**, *Die gegenseitigen Löslichkeiten von Ceten (Hexadecen) und flüssigem Schwefeldioxyd*. Eine Reihe von Schmierölen wurde bei — 10° mit fl. SO₂ extrahiert, wobei die Jodzahlen von 30—40 auf 14—18 sanken u. nach mehrmaliger Wiederholung konstant blieben. Die Diolefine scheinen demnach bei dieser Temp. in fl. SO₂ l., die Monolefine unl. zu sein. Als Vertreter der letzteren Klasse wurde *Hexadecen*, C₁₆H₃₂, untersucht. Die physikal. Konstanten waren. F. 3,5°, D.₄²⁰ 0,7868, n_D 1,4420. Bei — 10° fand keine Mischung mit fl. SO₂ statt; 20,77% SO₂ enthielt das Gemisch bei 9,5°, 30,84% bei 20,5°, 46,58% bei 34,8°, 55,27% bei 42,5°, 64,87% bei 42,7°, 82,60% bei 42,6°, 93,36% bei 32,1°, 96,03% bei 24,0°. (Trans. Proc. Roy. Soc. Canada [3.] 18. Sekt. III. 213—16. 1924.) ZANDER.

P. Razous, *Die zur Haltbarmachung von Holz verwendbaren chemischen Stoffe*. Im vorliegenden Teile werden CuSO₄, ZnCl₂, HgCl₂, NaF, ZnF₂ u. die verschiedenen Ferrocyanüre besprochen. (Ind. chimique 11. 535—37. 1924.) RÜHLE.

F. Moll, *Prüfungsverfahren für mit Salzlösung imprägnierte Hölzer*. Vf. gibt eine Zusammenstellung bewährter Rkk. auf Imprägnierungssalze u. erörtert ihre prakt. Anwendung. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 73—74. Berlin.) JUNG.

Société de Recherches et de Perfectionnements Industriels, Paris, *Reinigen von Brennstoffen in einem Wasser-Ölgemisch durch Agglomeration*. Die mit W. u. Öl gemischten Brennstoffe werden einer der Butterkirkung ähnlichen Behandlung unterworfen u. zwar unter Zusatz von kolloidalen oder kristalloiden Körpern, welche geeignet sind, die Oberflächenspannung des Bades zu reduzieren. Hierbei ballen sich die Brennstoffe zu einer butterähnlichen M. zusammen, während die unverbrennlichen Stoffe in der Fl. suspendiert bleiben u. leicht von jener M. getrennt werden können. (E. P. 192369 vom 8/12. 1922, ausg. 28/3. 1923. F. Prior. 28/1. 1922.) OELKER.

Wilhelm Reginald Ormandy, Belsize Grove, London, und **Archie Vyvyan Board**, Liverpool, *Herstellung von Briketten*. Man vermischt fein verteilte Kohle oder Braunkohle mit kleinen Mengen Cassavastärke (Tapiokastärke), Pech, Bitumen u. Harz o. dgl. mit oder ohne Zusatz von Alkalisulfat, -chlorid, oder -carbonat, be-

feuchtet u. erwärmt die M., formt Brikette daraus u. trocknet sie. (E. P. 205865 vom 21/7. 1922, ausg. 22/11. 1923.) OELKER.

Niels Young, Frankfurt a. M., *Gleichzeitige Gewinnung von Urteer, Halbkoks und eines hochwertigen Gases und Drehrohrofen zur Ausführung des Verfahrens.* Die Kohle wird kontinuierlich in einem Drehrohrofen entgast, welcher aus einer ausgemauerten Trommel besteht, die der Erzeugung oder Zuführung eines Stromes h. Gase dient, u. einem gleichaderigen Innenrohr, in dem die Verkohlung der Kohle vor sich geht unter Durchführung der aus der äußeren Trommel entweichenden Gase. (D. R. P. 408111 Kl. 10a vom 2/11. 1918, ausg. 12/1. 1925.) OELKER.

Thermal Industrial and Chemical (T. I. C.) Resarch Company Ltd., London, *Wärmebehandlung von Flüssigkeiten, insbesondere von Teer o. dgl.* (D. R. P. 402417 Kl. 12r vom 18/6. 1921, ausg. 18/9. 1924. — C. 1924. I. 1573.) OELKER.

Rütgerswerke-Aktien-Gesellschaft, Berlin, *Gewinnung von Phenolen aus Teeren oder Teerölen aller Art.* Kurzes Ref. nach E. P. 213249; C. 1924. II. 1541. Nachzutragen ist folgendes: Die die Phenole enthaltende Schicht wird mit k. oder w. W. behandelt, u. die aus den Washwässern erhaltenen Salze werden erneut zur Behandlung neuer Teermengen usw. verwendet. — Ebenso lassen sich durch Auswaschen der neutralen Öle mit W. die Salze der organ. Basen wiedergewinnen u. von neuem benutzen. Geeignete Salze des Pyridins u. seiner Homologen sowie prim., sek. u. tert. arom. Amine sind z. B. die *Sulfate, Chloride, Nitrate, Acetate* u. *Lactate*. Beispiele sind angegeben für die Abscheidung der Phenole aus: 40% saure Öle enthaltendem *Braunkohlenteeröl* mit *Pyridinsulfat*sg., — aus: *Braunkohlenteerfilteröl* mit 35% sauren Ölen durch *Monomethylanilinsulfat*sg., — aus: *Steinkohlenteerkreosotöl* mit 20% sauren Ölen durch *Pyridinsulfat*sg., — aus: *Schieferterdestillat* mit 10% Phenolen durch in W. gel. *neutrales Pyridinsulfat*, — sowie aus: *Holzteeöl* durch gel. *neutrales Pyridinsulfat*. Beim Ausschütteln der Öle mit den Salzen geht die Hauptmenge der Phenole mit jenen in die untere Schicht. (D. R. P. 406150 Kl. 12q vom 25/3. 1923, ausg. 14/11. 1924. F. P. 578404 vom 10/3. 1924, ausg. 25/9. 1924. D. Prior. 24/3. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Wilhelm Ueckerseifer, Essen, Ruhr, *Benzolgewinnungsanlagen* für Kokereien u. Gasanstalten, 1. gek. durch in beliebiger Form ausgeführte auswechselbare Einheits-Wärmeaustauschelemente für den Wärmeaustausch zwischen den einzelnen die Anlage durchfließenden Medien. — 2. Einheits-Gegenstrom-Wärmeaustauschelement, gek. durch einen ausziehbaren Röhrenbündeleinbau mit Doppelmantel u. entsprechend angeordneten Führungswänden für die Medien. — Es wird ein weitgehendster Austausch der in den Destillationsdämpfen u. dem h., abgetriebenen Öl enthaltenen Wärme an das k., angereicherte Öl, u. mithin geringster Dampf- u. Kühlwasserverbrauch, bei einfachster Bauart u. geringen Anlagekosten erreicht. (D. R. P. 405600 Kl. 26d vom 27/3. 1924, ausg. 6/11. 1924.) OELKER.

Paul Lechler, Stuttgart, *Immenschutz von Gasbehältern* u. dgl. gegen Rost u. Korrosion, dad. gek., daß man in geeigneter Weise die Gasbehälterinnenwände in geringer Höhe über dem Sperrwasserspiegel mit einem unter Druck stehenden Strahl von Schutzöl ringsum mit solchen Mengen benetzt, die zum tatsächlichen Ölenschutzüberzug der Behälterinnenflächen notwendig sind. — Das so angebrachte Öl breitet sich in einem konzentr. Ölüberzug, der fest an den Behälterwandungen liegt, auf dem Wasserspiegel aus, derart, daß beim Niedergehen der Glocken die Innenwandungen der Gasbehälter selbsttätig mit Schutzöl bestrichen werden. (D. R. P. 408020 Kl. 4c vom 21/7. 1924, ausg. 30/12. 1924.) OELKER.

Koppers Company, Pittsburgh, Pennsylvan., *Gasreinigung.* Man läßt das H₂S-haltige u. andere Verunreinigungen aufweisende Gas mit einer Absorptionslg. (Alkalilsg.) in Berührung kommen u. bringt dann die Lsg. auf eine Lage einer

Fe-Verbb. (Fe_2O_3), wodurch das Alkalisulfid der Absorptionslsg. in FeS übergeführt wird. (E. P. 209378 vom 3/10. 1922, ausg. 31/1. 1924. A. Prior. 8/12. 1921.) KA.

Fr. Paul Schmidt, Suhl i. Thür., *Acetylenentwickler nach dem Einwurfsystem*, dad. gek., daß im Innern des Entwicklers ein Gehäuse angebracht ist, welches an der Oberfläche des Entwicklungswassers offen ist u. dessen Abfluß durch ein Schwimmerventil beeinflußt wird. — Es wird eine zu starke Erwärmung des Entwicklerwassers verhindert. (D. R. P. 408526 Kl. 26b vom 22/1. 1924, ausg. 21/1. 1925.) OELKER.

C. A. A. M. Roux, Neuilly-sur-Seine, *Verarbeitung von Torf und Braunkohle*. Die feuchten Rohstoffe werden zerkleinert, die halbf. M. stufenweise getrocknet, durch eine gelochte Platte gepreßt, von den Preßlingen kleine Stückchen abgeschnitten u. diese in einer gedrehten Trommel gekörnt, zweckmäßig, um die Wiedervereinigung der Körnchen zu verhüten, unter Einblasen von Holzmehl, Torf- oder Kalkstaub o. dgl. Aus dieser M. werden entweder durch Mischen oder Verpressen mit Holzmehl, gepulverter Kohle o. dgl. Brennstoffe erhalten oder sie wird trocken destilliert u. die gasförmigen Erzeugnisse der Dest. auf $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, die Öle auf Leicht- u. Schweröl, Paraffin u. Pech verarbeitet. (E. P. 223929 vom 25/10. 1924, Auszug veröff. 24/12. 1924. Prior. 26/10. 1923.) KÜHLING.

Soc. Anon. des Petroles, Houilles et Derives, Paris, übert. von: **E. B. G. Bascon**, Paris, *Destillieren oder Spalten von Kohlenwasserstoffen*. Die Fl., wie Teere, Petroleum usw. werden verdampft bzw. erhitzt, indem man sie in Form eines Schleiers vor in einem Turm angeordneten Erhitzern niederrieseln läßt. (E. P. 224497 vom 4/6. 1924, Ausz. veröff. 7/1. 1925. Prior. 11/11. 1923.) OELKER.

Adolf Greenspan, Minatitlan, Mexico, übert. an: **Whitehall Petroleum Corporation, Limited**, Westminster, *Reinigen von Kohlenwasserstoffen*. (E. P. 203098 vom 22/6. 1922, ausg. 27/9. 1923. — C. 1923. IV. 968.) FRANZ.

Hans Finkelstein, Uerdingen, Niederrh., *Imprägnieren von Holz*. (A. P. 1500066 vom 25/3. 1922, ausg. 1/7. 1924. — C. 1923. IV. 969 [Dän. P. 31854].) SCHOTTLÄNDER.

Paul Tolmer, Paris, *Verfahren zum Konservieren von Holz*. Man unterwirft das Holz einer Hitzebehandlung u. einer chem. Imprägnierung, entweder gleichzeitig oder aufeinander folgend. Z. B. wird das Holz auf 80—120° erhitzt, wobei es völlig asept. wird. Hierauf taucht man es in eine antisept. Fl. oder injiziert diese unter Druck in der Wärme. Das Imprägniermittel besteht aus Holzteer oder Phenolen u. Kresolen u. einem Fixiermittel für den Teer, bestehend aus einer wss. Alkalicarbonatlsg., die unter Zusatz von etwas Sägemehl aufgekocht wurde u. nach dessen Entfernung mit etwas Na-Silicat u. HNO_3 versetzt wird. Erhitzt man das Imprägniermittel auf 80—120° u. behandelt bei dieser Temp. mit ihr das Holz, so ist eine besondere Hitzebehandlung des Holzes entbehrlich. (F. P. 548707 vom 10/3. 1922, ausg. 22/1. 1923. E. P. 194683 vom 23/2. 1923, ausg. 2/5. 1923. F. Prior. 10/3. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Etablissements Poulenc Frères Jean Aboulenc und Jules Aboulenc, Frankreich (Seine), *Lösen von Ricinusöl in Petroleumkohlenwasserstoffen*. Der Mischung des Ricinusöls mit dem Petroleum-KW-stoff wird eine kleine Menge eines aliphat. oder aromat. A., z. B. Butylalkohol oder Cyclohexanol hinzugefügt. Die Mischungen sollen als *Motortreibmittel* Verwendung finden. (F. P. 573646 vom 17/2. 1923, ausg. 27/6. 1924.) OELKER.