

Chemisches Zentralblatt.

1925 Band II.

Nr. 8.

26. August.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Christoph Schwantke, *Zur Methodik des Chemieunterrichts*. Vf. ist der Ansicht, daß der chem. Unterricht von Anfang an bestrebt sein muß, die chem. Vorgänge bei heteropolaren Verb. als Oxydations- u. als Reduktionsvorgänge, d. h. als solche hinzustellen, bei denen ein Verlust oder eine Aufnahme von Elektronen stattfindet u. führt dies an den Verb. des S u. des Cl näher aus. (Naturwissenschaftliche Monatshefte 5. 163—68. Sep. Berlin-Pankow.) BÖTTGER.

F. A. Freeth, *Die Ableitung des Typus eines Systems von zwei Komponenten durch Zusatz einer dritten Komponente*. Vf. zeigt an Hand von Diagrammen, daß in gewissen Fällen, wo die therm. Analyse keine Entscheidung über den Zustand eines Zweikomponentensystems bei Temp., wo nur feste Phasen existenzfähig sind, ermöglicht, die Frage durch Hinzunahme eines geeigneten Lösungsm. u. graph. Behandlung der Gibbsschen ζ -Funktion des Dreikomponentensystems gelöst werden kann. Das Verf. erscheint z. B. geeignet, die bestehenden Unsicherheiten in den Gleichgewichten NaNO_3 - KNO_3 , d-Campheroxim-l-Campheroxim u. NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aufzuklären. (Journ. Physical Chem. 29. 497—507. Hartford, Cheshire.) KRÜGER.

Wilhelm Biltz, *Zur chemischen Mechanik der Reaktionen fester Stoffe*. Thermochem. Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen Aufweitungsarbeit (Differenz zwischen der Gitterenergie des ursprünglichen Salzes u. der Gitterenergie des geweiteten Salzes) u. Reaktionsvermögen, die in der Hauptsache an den vom Vf. u. seinen Schülern untersuchten Ammoniakaten ausgeführt werden. Als neues Beispiel einer Anlagerung einer Substanz mit kleiner Anlagerungsarbeit wird der H_2S angeführt, der nur von Körpern mit Molekülgitter nicht von solchen mit Ionen-gitter addiert wird. Ferner führt Vf. aus, wie das W. mit seinem hohen Dipolmoment fähig ist, ein Krystallgitter aufzuweiten u. dadurch die Reaktionsfähigkeit des Körpers zu erhöhen, als Beispiele dafür werden angeführt: das Erhärten des gebrannten Gipses, die chem. Angreifbarkeit der Silicate u. die Quellungserscheinungen. Auf diese Beispiele wird im Original näher eingegangen. (Naturwissenschaften 13. 500—6. Hannover.) JOSEPHY.

Karl Kürschner, *Über Sublimation „unsublimierbarer“ Stoffe*. Viele hochmolekulare Körper geben beim Erhitzen gut sublimierbare Spaltprodd., welche oft Rückschlüsse auf die Konst. des Ausgangsmateriales gestatten. Zu Unters. geeignet ist ein einfachster Mikrosublimationsapp., bestehend aus Asbestdrahtnetz, umgekehrter Petrischale mit daraufliegendem Glasring, welcher mit der mit W. gefüllten zweiten Hälfte der Schale bedeckt ist. Die angewandte Substanz wird möglichst zerkleinert u. das Auffangschälchen alle 5—10 Min. gewechselt. Vf. benutzt diese Methode zur Best. der Konst. des Fichtenholzlignins. Es wurden untersucht Fichtenholzlignin verschiedener Darst., Eichenlignin, Roggenstrohlignin, Rotbuchenlignin, Fichtenholz als solches, gewöhnlicher Fichtenmoder, von Pentosan befreiter u. Sulfitablaugenauszug, verschiedene Lignite, Braunkohlen- u. ein Steinkohleneinschluf. Diese Körper ergaben in der Hauptsache Vanillinsäure u. etwas Vanillin, es hinterbleibt ein karmelinartiges Prod. Vf. kommt zum Schluß, daß der überwiegende Anteil des Fichtenlignins arom. Baues ist u. einen in 1-, 3-, 4-Stellung besetzten Benzolkern besitzt. Bei der Sublimation dürfte intramolekulare

W.-Abspaltung mitspielen. Weiter schließt Vf. auf glukosidartige Bindung des arom. Anteils. — Das im Lebensprozeß der Pflanze gebildete *Coniferin*, wie auch der *Coniferinalkohol*, wird polymerisiert, ausgeflockt u. bildet einen auf der Cellulose adsorbierten, als irreversibles Hydrogel zu bezeichnenden Komplex, der mit dem Hauptteil des Lignins ident. ist. Ein geringerer Teil des unpolymerten Coniferins der Pflanze erscheint gleichzeitig mit dem polymeren Körper hartnäckig adsorbiert u. gibt in seiner feinen Verteilung die intensiven Farbenrk. des Lignins. — Auch *Stärke* u. verschiedene *Gerbstoffe* geben in guter Ausbeute Sublimat. (Mikrochemie 3. 1—20. Brunn, Deutsch. Techn. Hochsch.) ULMANN.

A. P. Laurie, *Bemerkung über die Ausdehnung des Wassers beim Schmelzen*. Vf. nimmt das W. in trimolekularer Form so angeordnet an, daß die O-Atome die Ecken eines gleichschenkligen Dreiecks bilden. Durch Zusammensetzen zweier Dreiecke erhält er ein hexagonales Gebilde (Eis), woraus sich durch die Verringerung der Abstände die Kontraktion beim Gefrieren erklärt. (Trans. Faraday Soc. 20. 509 bis 510.) ENSZLIN.

G. Powarnin und W. Markow, *Das physikalische Gleichgewicht des Systems Essigsäure-Essigsäureanhydrid*. Vff. untersuchen das Gleichgewicht zwischen Essigsäure u. Essigsäureanhydrid, indem sie ein Gemisch der beiden Komponenten dest. u. die prozentuale Zus. des Destillates bestimmen. Die Prozente Säure u. Anhydrid in der sd. Fl. u. im Dampf lassen sich aus der Gleichung $\frac{x(100-y)}{y(100-x)} = 0,419 \mp 0,030$ berechnen, wenn x u. y die Prozente Anhydrid im Dampf u. in der Fl. sind. Die Siedetemp. des Gemisches berechnet sich aus $T = 118^\circ + (22,7^\circ \mp 1,7^\circ)y$, wo y den Prozentgehalt an Anhydrid in der Fl., 118° den Kp. der Essigsäure u. $22,7^\circ$ die Differenz der Kpp. bedeuten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 55. 375—80. 1924. Tomsk, Technolog. Inst.) TAUBE.

G. Powarnin und W. Markow, *Das System Essigsäure-Wasser*. Es wird die prozentuale Zus. einer sd. wss. Essigsäurelsg. u. ihres Dampfes untersucht. Bei 77% Essigsäure, entsprechend $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, enthält der Dampf 62,5% Säure, was recht genau der Zus. $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 55. 381—82. 1924. Tomsk, Technolog. Inst.) TAUBE.

R. W. Harman und F. P. Worley, *Die Hydrolyse von Alkalicyaniden in wässriger Lösung*. 3 Flaschen zu je 60 ccm, hinter welchen je ein Reagenzglas mit einer Lsg. von 0,2% Pikrinsäure u. 2% Na_2CO_3 geschaltet ist, werden derart miteinander verbunden, daß ein CO_2 -freier Luftstrom von der ersten Flasche durch das Reagenzglas zur zweiten usw. geleitet werden kann. So wird zu gleicher Zeit aus zwei Vergleichslsgg. (in der ersten u. dritten Flasche), die einmal mehr u. einmal weniger HCN enthalten, u. aus der KCN- bzw. NaCN-Lsg. durch den Luftstrom HCN in das Reagenzglas übergeführt u. dort absorbiert. Nach dem Erhitzen der letzteren wird das HCN kolorimetr. bestimmt. Für 0,01—1-n. Lsgg. von KCN ergibt sich so die Hydrolysenkonstante K_h bei 5° zu $179 \cdot 10^{-7}$ bei 18° zu $229 \cdot 10^{-7}$; bei 25° zu $254 \cdot 10^{-7}$ u. bei 35° zu $304 \cdot 10^{-7}$. Für NaCN ist K_h bei 25° $251 \cdot 10^{-7}$. Hieraus berechnet sich die Hydrolysenwärme für KCN im Durchschnitt zu $-2,95 \cdot 10^3$ cal. (Trans. Faraday Soc. 20. 502—7. Auckland, Neuseeland.) ENSZLIN.

Robert N. Pease und Leland Stewart, *Die katalytische Vereinigung von Äthylen und Wasserstoff in Gegenwart von metallischem Kupfer*. III. *Kohlenmonoxyd als Katalysatorgift*. (II. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2235; C. 1924. I. 2228.) Da CO ein bekanntes Gift für Hydrierungskatalysatoren ist, untersuchen Vff. seinen Einfluß auf die Aktivität des Cu bei der Rk. von C_2H_4 mit H_2 bei 0° . CO wird von Cu viel stärker adsorbiert als H_2 u. C_2H_4 . Die Adsorptionsisothermen

der 3 Gase sind gezeichnet. Bei höheren Drucken (von ca. 15 mm Hg an) wird weniger C_2H_4 adsorbiert als H_2 , bei niederen Drucken umgekehrt. Bei weniger als 1 mm Hg werden ca. 1 ccm H_2 , 2 ccm C_2H_4 u. 5 ccm CO adsorbiert. CO wurde früher mit dem Katalysator in Berührung gebracht als die reagierenden Gase. Die Wrkg. des CO ist ungeheuer, schon 0,05 ccm CO reduzieren die Aktivität des Cu auf 11% seines n. Wertes. Größere Mengen CO erzielen noch etwas größere Wrkgg. Bei Ggw. von 1,97 ccm CO beträgt die Aktivität des Cu nur noch 5% des ursprünglichen Wertes. Eine Kurve veranschaulicht die Abhängigkeit der Aktivität des Katalysators von dem Vol. des anwesenden CO. — Wenn die Möglichkeit von Adsorptionsschichten, die dicker als eine Molekel sind, ausgeschlossen wird, so erscheint den Vf. die Annahme von Centren verschiedener Aktivität auf der Katalysatoroberfläche am geeignetsten zur Erklärung dieser starken Vergiftungserscheinung. An den Centren mit größerer Aktivität werden naturgemäß stabilere Adsorptionskomplexe gebildet als an Stellen mit geringerer Aktivität. Wenn CO mit dem Katalysator in Berührung gebracht wird, werden die CO-Molekeln wahrscheinlich an den aktiveren Stellen adsorbiert u. machen diese gegen die reagierenden Substanzen inaktiv, somit kann die Adsorption der reagierenden Gase nicht als quantitatives Maß für die katalyt. Aktivität gelten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1235—40. Virginia, Univ.)

JOSEPHY.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

U. Sborgi, *Über eine Elektronentheorie des anodischen Verhaltens der Metalle, insbesondere solcher, die Passivitätserscheinungen zeigen.* I. u. II. Mitt. I. Vf. gibt nach LEWIS u. BOHR den Elektronenaufbau der Metallatome in einer Tabelle, wobei auch solche „Elektromere“ aufgeführt werden, die nicht bekannt sind, wie 3- u. 2-wertiges Titan u. dgl. Zu den Tatsachen, die zu diesen Anschauungen führen, fügt Vf. das anod. Verh., speziell die Passivitätserscheinungen bei gewissen Metallen. Vf. nennt Elektronenkern (nociolo) die Elektronenschalen ohne die Valenzelektronen. Vf. unterscheidet 3 Arten von Metallen, solche, die bei der Ionisation alle Valenzelektronen auf einmal verlieren, also konstante Valenz u. einen unveränderlichen Elektronenkern besitzen, solche mit variabler Valenz (Zn, Ga, Ge, Cd, In, Sn, Tl, Pb), aber konstantem Elektronenkern. Es sind die Elemente, die auf die Übergangselemente folgen. Zur dritten Kategorie gehören die Übergangselemente, die einen variablen Elektronenkern besitzen, die meist alle Valenzelektronen auf einmal verlieren, aber deren Valenzelektronenzahl wechseln kann. In jeder großen Periode finden sich alle 3 Typen vertreten. Die Übergangselemente bilden meist Metallionen, die der zweiten Gruppe können (bis auf die ersten Glieder Zn u. Cd) auch Metalloidionen bilden. Zn u. Cd bilden einen Spezialfall: in dieser Gruppe variiert die Valenz meistens um gerade Stufen, u. Zn u. Cd sind fast ausnahmslos nur 2-wertig.

II. Die erste Gruppe zeigt das einfachste elektrochem. Verh., die zweite kann mechan. Passivität zeigen, die dritte wirkliche (chem.) Passivität, die elektron. leichter zu erklären ist als nach den gewöhnlichen elektrochem. Anschauungen. Die Passivitätserscheinungen verschiedener Art werden beschrieben u. klassifiziert. Im Eisen finden sich alle elektroisomeren Atome im Gleichgewicht, darunter viele zweiwertige, die an der Anode Fe^{2+} bilden können; die Geschwindigkeit hängt vom Anion des Elektrolyten ab. Wenn die Ionen mit niedriger Valenzzahl nicht schnell genug abtransportiert werden, entzieht die anod. Polarisation neue Elektronen aus der äußersten Schale, d. h. es werden Ionen mit hoher Valenzzahl gebildet, bis die Schalen 2-8-8 übrig bleiben; alsdann ist Fe acht-, Mn sieben-, Cr sechswertig: Das Metall geht in Lsg. oder es entladen sich die Anionen (Einfluß der Stromdichte!). So haben nach der üblichen elektrochem. Ausdrucksweise die Elektro-

meren von niedriger Valenz verhältnismäßig hohe Lösungstension, diejenigen von hoher Valenzzahl verhältnismäßig niedrige. Auch die aktivierende Wrkg. der kathod. Polarisation ist elektron. einfach zu erklären, ebenso daß nur die Oberfläche passiv ist, desgleichen der Einfluß der „Vorgeschichte“ der Elektrode. Vf. versucht die period. Erscheinungen ebenfalls elektron. zu erklären. Zwischen der Valenzschale u. der nächsten Elektronenschale kann ein Elektronenaustausch eintreten. Das Potential der äußersten Passivität ist labil; aber auch das der äußersten Aktivität. Die Erscheinungen können nicht quantitativ reproduzierbar sein, da kein Stück das gleiche Ensemble von Elektromeren aufweist u. Störung des Gleichgewichts nicht momentan zurückgeht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 1. 315—18. 388—92. Pisa, Univ.)

W. A. ROTH.

G. Eric Bell und Frank Y. Poynton, *Über die Dielektrizitätskonstante einiger Flüssigkeiten und ihre Abhängigkeit von der Temperatur*. I. Vf. bestimmen die DE. von Ricinusöl, Olivenöl u. Leinöl bei verschiedenen Temp. nach der Resonanzmethode. Bei einer Frequenz von $4 \cdot 10^7$ Perioden pro Sek. beträgt die DE. für Ricinusöl bei $17,5^\circ$ 4,86, für Olivenöl bei $18,5^\circ$ 3,21, für Leinöl bei 19° 3,24. Zwischen 20° u. ca. 180° gilt die Formel $DE_t = DE_{20} [1 - (t - 20) \alpha_{20}]$, wobei $\alpha = 0,0015$, bzw. 0,0008 u. 0,0009 beträgt. (Philos. Magazine [6] 49. 1065—72. Nottingham, Univ.)

KRÜGER.

Fernando Gross, *Eine neue Auffassung vom magnetischen Eisen*. Da von allen Eisenoxyden nur das Fe_3O_4 magnet. ist, nimmt Vf. darin einen Kern $\begin{matrix} Fe \\ \mu \\ Fe \end{matrix} > Fe$ an, in dem er nach der Ampèreschen Kreisstromtheorie des Magnetismus wegen der Kombination von zwei verschiedenwertigen Atomen von verschiedener Edelkeit die Quelle des Magnetismus sieht, wie durch ausführliche elektrochem. Auseinandersetzungen dargelegt wird. (Bol. Assoc. Brasil. Pharm. 5. 216—23. 1924. Rio de Janeiro, Sep.)

W. A. ROTH.

Emanuele Foa, *Die spezifische Wärme von Flüssigkeiten nach der Theorie der übereinstimmenden Zustände*. Mathemat. Berechnungen der spezif. Wärmen von H_2O , NH_3 , CO_2 u. SO_2 nach den Formeln von PLANCK u. CLAPEYRON. (Atti reale Accad. Scie. Torino 60. 294—300. Turin.)

GRIMME.

Nicolas de Kolossowski, *Einfluß der Änderung des Viscositätskoeffizienten mit der Temperatur auf die spezifische Wärme von Lösungen*. Vorl. Mitt. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 372; C. 1925. I. 2678.) Vf. leitet für die spezif. Wärme k wss. Lsgg. die allgemeinere Formel

$$k = (18\mu + 2n + 3)/(18\mu + M) + 350 \cdot d/dT(\eta_0 - \eta)$$

ab (M = Mol.-Gew.; n = Zahl der Atome in der Molekel des gel. Stoffes, μ = Zahl der H_2O -Moll., η_0 u. η = Viscositätskoeffizient des reinen Lösungsm. bzw. der Lsg.) u. zeigt ihre Gültigkeit an *Methylalkohol*, *A.*, *Propylalkohol*, *Essigsäure* u. *Rohrzucker* unter Benutzung der in der Literatur mitgeteilten Werte von η_0 u. η . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 605—8. St. Petersburg.)

KRÜGER.

E. Wertheimer, *Über die kinetische und elektromagnetische Definition der thermodynamischen Temperatur eines Gases*. (Ztschr. f. Physik 32. 596—619. Bielefeld.)

KRÜGER.

A. Glaser, *Über ein neues Verhalten diamagnetischer Gase bei tiefen Drucken*. Kurze Inhaltsangabe von Ann. der Physik [4] 75. 459 (C. 1925. I. 626.) (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 1924. 79—85. München, Univ.)

BECKER.

D. B. Macleod, *Die kinetische Theorie der Verdampfung*. Ist D_0 die D . des Dampfes u. D_1 die D . der Fl., so gilt $D_0/D_1 = N_1/N_0$; wobei N_1 die Anzahl der Molek. darstellt, deren Abstand so groß ist, daß sie verdampfen können. N_0 ist die Anzahl, bei welchen dieser Abstand kleiner ist. Es werden nun für *Ather*,

Methylformiat, Äthylacetat, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol, Methyl-, Äthylalkohol u. Essigsäure die D_v/D_s bis zur krit. Temp. tabellar. zusammengestellt. Weiter sind angegeben die minimale Geschwindigkeit eines Mol. von N , im Verhältnis zur Durchschnittsgeschwindigkeit u. zur wahrscheinlichen Geschwindigkeit bei 20°. Aus dem Verhältnis D_v/D_s läßt sich auch die latente Verdampfungswärme bei nicht assoziierten Verbb. berechnen. (Trans. Faraday Soc. 20. 525—43. Neuseeland.)

ENSZLIN.

Crawford H. Greenewalt, *Partialdruck von Wasser in wässrigen Schwefelsäurelösungen*. Vf. bringt eine graph. Tabelle zur direkten Ablesung des Partialdruckes gemäß der Clausius-Clapeyronschen Gleichung. (Ind. and Engin. Chem. 17. 522—23. Wilmington [Del.])

GRIMME.

N. K. Adam, *Die Verdampfung von Wasser von reinen und verunreinigten Oberflächen*. (Vgl. Journ. Physical Chem. 29. 87; C. 1925. I. 1283.) Verss., die theoret. zu erwartende Erscheinung, daß monomolekulare Häute von Verunreinigungen auf W. dessen Verdampfungsgeschwindigkeit beträchtlich erniedrigen, experimentell nachzuweisen, waren wegen der Unmöglichkeit, die verdampfenden Molekeln schnell genug zu entfernen, ohne die Oberflächenschicht zu zerstören, erfolglos. (Journ. Physical Chem. 29. 610—11. Sheffield, Univ.)

KRÜGER.

Chr. Mezger, *Die Zustandsformen des hygroskopisch gebundenen Wassers und die Verdichtung ungesättigter Dämpfe zu verdünnten tropfbaren Flüssigkeiten*. Die auf die Verss. von VAN BEMMELEN (vgl. WO. OSTWALD, die Absorption, gesammelte Abhandlungen über Kolloide u. Absorption, Leipzig 1910) sich stützenden neuen Unterss. des Vfs. bestätigen alle Schlüsse, die sich aus den Dobeneckschen Verss. (vgl. WOLLNY, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikulturphysik 15. 163) in Bezug auf die Bedingungen des hygroskop. Gleichgewichts u. die Zustandsform des hygroskop. W. ergeben haben. (Gesundheitsingenieur 47. 538—46. 1924. Gernsbach (Murgtal).)

SPLITTGERBER.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

C. K. Jablczynski und A. Przedziecka-Jedrzejska, *Die Koagulationsgeschwindigkeit von Antimontrisulfid*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1277. 1924; C. 1925. I. 1853.) Für die Koagulationsgeschwindigkeit von Sb_2S_3 -Sol durch KCl gilt die Gleichung $\log \text{tg } \alpha - \log \text{tg } \alpha_0 = k \cdot t$ (α u. α_0 im König-Martenschen Spektrophotometer gemessene Drehungswinkel zur Zeit t bzw. t_0); Verdrängung des in der Lsg. vorhandenen H_2S durch H_2 erhöht die Konstante k . Nach einigen Tagen sinkt die Beständigkeit des Sols; H_2S wirkt stabilisierend. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 608—12.)

KRÜGER.

C. K. Jablczynski und H. Lorentz-Zienkowska, *Die Koagulationsgeschwindigkeit der Mischungen von Kolloiden*. (Vgl. vorst. Ref.) Die für die Koagulationsgeschwindigkeit der einzelnen Sole durch KCl gefundene Gleichung gilt auch für gemischte Sole von As_2S_3 u. Sb_2S_3 , die durch Fällung beider Sulfide in derselben Lsg. oder durch nachträgliche Mischung der einzeln hergestellten Sole erhalten wurden. Die Konstanz von K zeigt, daß chem. Rkk. zwischen den verschiedenen Partikeln nicht eintreten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 612—15. Warschau, Univ.)

KRÜGER.

Richard Bradfield, *Eine Zentrifugalmethode zur Herstellung kolloidalen Eisens und Aluminiumhydroxyds und kolloidaler Kieselsäure*. Frisch gefälltes $Fe(OH)_3$ bzw. $Al(OH)_3$ werden so lange mit W. gewaschen, bis sie sich kolloidal lösen u. die Lsg. mit hoher Tourenzahl zentrifugiert; die dabei abgeschiedenen Hydroxyde werden wiederum in W. suspendiert u. zentrifugiert. Durch mehrfache Wiederholung des Verf. erhält Vf. elektrolytfreie Präparate verschiedener Teilchengröße als Ndd. in verschiedenen Zonen an der Wand des Zentrifugiergefäßes. Sie bilden mit W. be-

ständige, reversible Sole, deren Farbe mit abnehmender Teilchengröße bei $\text{Fe}(\text{OH})_3$ von gelbbraun in rot, bei $\text{Al}(\text{OH})_3$ von weiß in blauweiß übergeht. Auf entsprechende Weise wird reine kolloide SiO_2 als weiße, mit steigender Dispersität mehr und mehr transparente Masse gewonnen, deren wss. Lsg. die p_{H} von 6,5 zeigt u. sich bis zur Sirupkonsistenz eindampfen läßt, ohne zu gelatinieren; aus höchst konz. Lsgg. scheidet sich SiO_2 in nadelförmigen Krystallen aus. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 965—74. 1922. Columbia, Missouri.) KRÜGER.

William Ogilvy Kermack und **William Turner Horace Williamson**, *Die Stabilität von Suspensionen. I. Die Geschwindigkeit der Sedimentation von Kaolinsuspensionen durch Salze bei verschiedener Wasserstoffionenkonzentration*. Vf. untersucht die Sedimentationsgeschwindigkeit von Kaolinsuspensionen bei Ggw. von NaCl , KCl , Na_2SO_4 , Na_2HPO_4 , Na-Citrat , CaCl_2 , CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, Superphosphat, AlCl_3 , FeCl_3 u. LaCl_3 bei gleichzeitiger Veränderung der p_{H} u. der Salzkonz. Die Wrkg. der Elektrolyte mit einwertigem Kation hängt davon ab, ob die Lsg. alkal. oder sauer ist. Bei $p_{\text{H}} = 2-3$ vermindert NaCl die Sedimentationsgeschwindigkeit; die scheinbare Stabilisierung durch Na_2HPO_4 u. Na-Citrat beruht dagegen auf Pufferwrkg. Die Floekung durch $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ nimmt mit abnehmender $[\text{H}^+]$, wahrscheinlich wegen gleichzeitiger B. von unl. bas. Phosphat zu. Bei den Salzen mit dreiwertigen Kationen tritt eine Fällungszone auf, die Bereiche negativ u. positiv geladener Kaolinsuspensionen trennt. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 45. 59—70.) KRÜ.

William Ogilvy Kermack und **Peter McCallum**, *Der Einfluß von Gelatine auf die Stabilität und auf die Teilchenladung kolloidaler Lösungen von Cholesterin*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. stellen durch Entropfen alkoh. Cholesterinlsgg. in W. beständige, weißbläuliche Sole mit einem Teilchenradius von ca. $100 \mu\mu$ her u. prüfen ihre Flockung durch HCl , H_2SO_4 u. durch NaCl in Abhängigkeit von der $[\text{H}^+]$; NaOH bewirkt bei $p_{\text{H}} > 12$, Säuren bei $p_{\text{H}} = 3-4$ Fällung. Durch katarhet. Verss. wird die Potentialdifferenz der Teilchen gegen die Lsg. bei verschiedener p_{H} u. verschiedener Gelatinekonz. bestimmt u. gezeigt, daß die Flockung durch Gelatine Zonen positiv u. negativ geladener Cholesterinpartikeln trennt; sie beginnt, wenn die Potentialdifferenz weniger als ca. 9 Millivolt beträgt. Bei genügender Gelatinekonz. ist die Potentialdifferenz am isoelekt. Punkt 0 u. steigt auf der sauren Seite auf ca. 14, auf der alkal. auf ca. — 25 Millivolt. Ggw. von NaCl erweitert die Flockungszone. Vf. finden, daß Gelatine das Sol gegen Fällung durch NaCl schützt, wenn die Gelatinekonz. zur B. einer monomolekularen Schicht um die Cholesterinpartikeln genügt; Schutzwrkg. ist auch dann vorhanden, wenn die Potentialdifferenz der Teilchen gegen die Umgebung 0 ist, hat allerdings wahrscheinlich am isoelekt. Punkt ein Minimum. Gelatinemengen, die eine teilweise Neutralisation der Ladungen des Kolloids herbeiführen, ohne zur Einhüllung der Oberfläche auszureichen, bewirken Fällung. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 45. 71 bis 89.) KRÜGER.

William Ogilvy Kermack und **Cecil Innes Bothwell Voge**, *Die Wirkung von Salzen mit mehrwertigen Kationen auf kolloidale Lösungen von Gold und Benzoecharz*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. untersuchen die Wrkg. von FeCl_3 , AlCl_3 , LaCl_3 , CaCl_2 u. BeSO_4 auf Au-Sole u. auf die Sole von Benzoecharz, die durch Eintropfen eines alkoh. Auszuges in W. gewonnen wurden, bei verschiedener p_{H} . Bei CaCl_2 u. BeSO_4 wird eine Fällungszone u. eine Zone mit negativ geladenen Partikeln beobachtet. Bei den dreiwertigen Kationen tritt Flockung zwischen einem Gebiet mit negativen u. einem solchen mit positiv geladenen Solteilchen auf; letzteres beginnt in um so saurerer Lsg., je größer der Hydrolysengrad des Metallhydroxydes ist. Die B. positiver Partikeln ist wahrscheinlich an die gleichzeitige Ggw. von $\text{Me}(\text{OH})_3$ u. Me^{+++} gebunden, wobei ersteres das Kolloid einhüllt, u. sodann das von dem Komplexe adsorbierte Ion diesem positive Ladung erteilt; die Existenz der-

artiger Verb. wird dadurch gestützt, daß die Teilchen in der positiven Zone größer sind als in der negativen u. die Ndd. sich bei Au auch durch die Farbe unterscheiden. (Proc. Roy. Soc. Edingborgh 45. 90—101.) KRÜGER.

Wm. J. Pope und R. T. M. Haines, *Kolloidaler Kaolin. I. Einige Eigenschaften des kolloidalen Kaolins.* Das Material stammte von der British Colloids Ltd. Suspension von 1 g in 100 ccm W. zeigte sehr zahlreiche Partikeln in lebhafter Brownscher Bewegung. Auf 1 g entfallen ca. $0,9 \times 10^{14}$ Teilchen. Nach Schütteln mit W. bleibt die Suspension > 1 Woche bestehen, sie wird sofort geflockt durch 0,3 Vol.-% starker HCl, innerhalb 10 Min. durch 1,3% NaCl in Lsg., nicht durch mäßige Mengen NaOH. Der feste kolloidale Kaolin flockt negative Kolloide nicht, positive aber sofort, ist also selbst ein negatives Kolloid. Aus Lsg. von 1,45 g J im Liter werden durch Schütteln mit $\frac{1}{10}$ ihres Gewichtes Kaolin 5% des J von jenem niedergeschlagen, so daß die Konz. im Kaolin $\frac{1}{2}$ derjenigen in der überstehenden Fl. ist. Bas. Farbstoffe werden aus wss. Lsg. teilweise absorbiert, saure nicht, amphotere verhalten sich verschieden, je nachdem die Rk. der Lsg. sauer oder alkal. ist. (Lancet 208. 1123—24.) SPIEGEL.

John W. H. Eyre, *Kolloidaler Kaolin. II. Die Absorption von Toxin durch Kaolin.* (I. vgl. POPE u. HAINES, vorst. Ref.) Bei Diphtherietoxin bewirkte Kaolin keine merkliche Veränderung der Wirksamkeit, wohl aber bei Dysenterietoxin. In beiden Fällen war durch Kombination des Kaolins mit Agar keine beachtenswerte Änderung des Einflusses zu erreichen. (Lancet 208. 1124—25. London, GUYS Hosp.) SPIEGEL.

N. Isgaryschew und A. Pomeranzewa, *Die Geschwindigkeit des Wasserstoffions in Gelen.* (Vgl. S. 145.) Vff. untersuchen die Geschwindigkeit des H-Ions im elektr. Strom in Gelatine-Gel. Zwei Gefäße werden durch eine Röhre verbunden, in welcher Gelatine-Gel mit eingeschlossenem Elektrolyt u. Methylorange als Indicator sich befindet, u. das Ganze auf konstanter Temp. gehalten. Beim Hindurchschicken eines elektr. Stromes durch das System läßt sich das Wandern des Umschlagpunktes innerhalb der Röhre gut verfolgen. Vff. stellen fest, daß sich Änderungen der Spannung erst nach einigen Min. auf die Geschwindigkeit des Ions auswirken, was sie auf eine gewisse „Trägheit“ zurückführen, bedingt durch die Struktur des Gels, das auch für sich freie Ionen enthält, welche durch den Strom umgruppiert werden. Ferner zeigen verschiedene Elektrolyte im Gel auch verschiedene Geschwindigkeiten des Ions u. zwar wächst sie mit dem Atomvol. des angewandten Kations. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 55. 433—45. 1924. Russ. Wiss. Chem. Inst. Moskau.) TAUBE.

J. F. Carrière, *Über das Verhalten von Öl und Ölsäure gegen Wasser.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 283; C. 1924. II. 921.) Das komplizierte Verb. eines Öltropfens gegen W. wird nicht durch Hydrolyse des Öls erklärt, sondern wird Fettsäuren u. anderen Verunreinigungen des Öls zugeschrieben. Vollkommen neutrales Öl verhält sich ganz anders. Das Oberflächengleichgewicht zwischen neutralem Öl u. W. oder Ölsäure u. W. stellt sich sofort ein, was bei Mischungen Ölsäure-Öl u. W. nicht der Fall ist. Es verdrängt nämlich die Fettsäure das Öl aus der Oberflächenschicht u. die Oberflächenspannung nähert sich der der reinen Ölsäure, weshalb auch Messungen der Oberflächenspannung mit dem Stalagmometer bei einem solchen Gemisch zu hoch ausfallen, u. zwar um so mehr je schneller die Tropfenbildung erfolgt. Es können demnach kleine Spuren Fettsäure einen großen Einfluß auf die Oberflächenspannung W.-Öl ausüben. Kleine Mengen Säure können durch NH_3 -Dämpfe (Verseifung) unwirksam gemacht werden. Die in der Literatur angegebenen Werte für die Oberflächenspannung W.-neutrales Öl u. W.-Ölsäure müssen korrigiert werden. Sie betragen 26 bzw. 10,5 Dyn/cm bei 20°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 121—29. Delft.) LASCH.

D. H. Bangham und **W. Sever**, *Experimentelle Untersuchung der dynamischen Gleichung des Vorganges der Gassorption*. (Vgl. Journ. Physical Chem. 29. 113; C. 1925. I. 1688.) Es wird der zeitliche Verlauf der Sorption von CO_2 durch Glaswolle bei 0° u. 12,5 mm Druck untersucht. Zwischen den adsorbierten Mengen s u. der Zeit t besteht in einem Bereich von s wie 6:1 die Beziehung:

$$\log s = 1/m \cdot \log t + \text{const.},$$

bei längeren Zeiträumen gilt die allgemeinere Gleichung $\log \sigma/(\sigma - s) = k \cdot t^{1/m}$, worin σ den Grenzwert von s für $t = \infty$ bedeutet u. den Wert 3,07 hat, der einer drei Molekeln dicken Haut von CO_2 auf der Glasoberfläche entspricht; m ist von der Vorgeschichte des Adsorbens stark abhängig. Ausdrücke vom gleichen Typus gelten für die Ergebnisse anderer Forscher an ähnlichen Systemen. Der Sorptionsvorgang ist wahrscheinlich nicht auf die Grenzfläche beschränkt, sondern die Gas-moll. dringen in das feste Medium ein; die gewöhnlichen Diffusionsgesetze werden jedoch nicht befolgt. (Philos. Magazine [6] 49. 935—44. Manchester, Univ.) KRÜ.

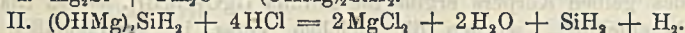
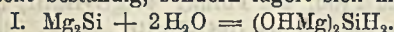
Wolfgang Ostwald und **Herbert Schulze**, *Eine S-förmige Adsorptionskurve und ihre Berechnung*. Messungen am System *Blutkohle-Eisessig-W.* lassen auf negative Adsorption der Essigsäure bei hohen Konz. schließen; aus ca. 70—80% ig. Lsgg. von Eg. in Bzl., Xylol, Nitrobenzol, Brombenzol, Äthylenbromid, Tetralin, Bzn., Chinolin, Chlf. tritt negative, aus Aceton positive Adsorption ein. Die Rk. zwischen Glycerin u. Essigsäure verläuft bei Ggw. von Kohle langsamer. Unters. des Systems *Kohle-Eisessig-Äthylenbromid* im gesamten Konz.-Bereich ergibt eine S-förmige Adsorptionskurve, die die Abscisse bei 15,8% Essigsäure schneidet. Vf. zeigen, daß man die Ergebnisse rechner. behandeln kann, wenn man auf den positiven u. negativen Ast einzeln die Boedeker-Funktion anwendet, u. schließen, daß Eg. u. Äthylenbromid sich zu einer „Lösungsverh.“ vereinigen, die entsprechend dem Abscissenschnittpunkt ca. $3\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ auf $5\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ enthält, u. daß dieser Komplex adsorbiert wird, während die jeweils im Überschuß vorhandene Komponente die Rolle des Lösungsm. spielt. Das Eutektikum in der Gefrierpunktskurve u. ausgezeichnete Werte der Tropfenzahl u. der Viscosität der Gemische von Essigsäure u. Äthylenbromid in dem Konz.-Gebiet, wo die Adsorption Null ist, sprechen ebenfalls für die Existenz einer Verb. Die Gründe für ein allgemeines Auftreten des S-förmigen Kurventypus werden dargelegt. (Kolloid-Ztschr. 36. 289—300.) KRÜGER.

W. A. Patrick und **L. H. Opdycke**, *Die Adsorption von Dämpfen durch Silicagel nach einer dynamischen Methode*. (Vgl. Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 272; C. 1925. I. 2541.) Es wird die Adsorption von A., CCl_4 , Bzl. u. W. beim Überleiten der Gemische ihrer Dämpfe mit Luft über *Silicagel* bei 30° untersucht. Die Gleichgewichte stellen sich in wenigen Stdn. ein u. entsprechen der Freundlichschen Gleichung; nur bei W. treten Hysteresiserscheinungen auf. Die Ergebnisse an A., CCl_4 u. Bzl. befriedigen die von PATRICK gefundene Gleichung $V = K(P\sigma/P_0)^{1/n}$; W. verhält sich bei niedrigen Werten von $P\sigma/P_0$ abweichend, was auf die Erhöhung seiner Viscosität durch die in diesem Gebiet besonders starke Abnahme des inneren Druckes zurückgeführt wird. (Journ. Physical Chem. 29. 601—9. JOHN HOPKINS Univ.) KRÜGER.

K. Matthäus, *Über einen Zusammenhang zwischen der Ostwaldschen Viscositätsgleichung und dem Poiseuilleschen Gesetz*. Vorläufige Mitteilung. Die mathemat. Beziehung zwischen den Konstanten der von OSTWALD für Sole mit anomaler Viscosität gefundenen Gleichung $p^n \cdot t = k_1$ u. den Daten des Poiseuilleschen Gesetzes wird abgeleitet u. der Weg zur Berechnung der absol. Zähigkeit im Poiseuilleschen Zustand aus Messungen bei verschiedenen Drucken u. Durchflußgeschwindigkeiten gezeigt. (Kolloid-Ztschr. 36. 281—82. Dresden.) KRÜGER.

B. Anorganische Chemie.

Robert Schwarz und Theodor Hofer, *Über den Reaktionsmechanismus der Silanbildung*. II. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3242; C. 1923. I. 727.) Der bei der Zers. des Mg_2Si mit HCl sich bildende Bodenkörper ist keine Verb. von einheitlicher Zus., wie frühere Autoren behauptet haben; vielmehr besteht er aus einem Gemisch, das die 3 Komponenten enthält: 1. festes *Siliciumhydrid*, 2. *Prosiloxan*, SiH_2O , 3. SiO_2 . Für die B. der Silane wird folgendes Reaktionsschema aufgestellt: Während der ersten Phase verläuft die Zers. des Mg_2Si nach der Gleichung I. Das sehr unbeständige $(OHMg)_2SiH_2$ wird rasch weiter zers. nach II. Das Silen ist nicht beständig, sondern lagert sich mit anderen gleichen Radikalen zusammen.



III. $Si_2H_4 + H_2O = SiH_2O + SiH_4$, IV. $Si_3H_8 + H_2O = SiH_2O + Si_2H_6$ usw. Unter dem Einfluß der Hydrolyse entstehen dann die höheren Silane neben Prosiloxan nach III. u. IV. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 143. 321—335. Freiburg.)

GRZENKOWSKI.

Jessie Y. Cann und Dorothy L. Cheek, *Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunkt von wässrigen Natriumsilicatlösungen*. Der Kp. wss. Natriumsilicatlösungen wird stark beeinflußt durch das vorhandene Verhältnis von $Na_2O : SiO_2$. Je enger das Verhältnis, desto höher der Kp. (Ind. and Engin. Chem. 17. 512—14. Northampton [Mass.])

GRIMME.

J. H. de Boer, *Die Herstellung von reinen Zirkoniumsalzen aus Zirkoniumerzen mit Hilfe der Phosphate*. Das aufgeschlossene Zirkoniumerz wird mit W. ausgezogen, durch Lauge die Hydroxyde niedergeschlagen, diese in HCl gel. u. das Zr mit H_3PO_4 gefällt. Das ausgewaschene Zirkoniumphosphat wird in HF gel. u. die Lsg. in $NaOH$ -Lsg. einfließen gelassen. Es resultiert in Säuren gut l. rein weißes *Zirkoniumhydroxyd*. Unterss. des Vf. ergaben, daß ein geglühtes Phosphat, welches ursprünglich in stark saurer Lsg. gefällt worden war, aus *Zr-Pyrophosphat*, ZrP_2O_7 , bestand u. daß das ausgefallte *Zr-Orthophosphat* als $Zr(HPO_4)_2$ zu betrachten ist. Es scheint, daß beim Fällen von Zr -Lsgg. in Ggw. von Säure die Neigung zur B. dieses Phosphates sehr groß ist. In neutraler Lsg. gefälltes Phosphat zeigt dagegen Hydrolyse u. löst sich nicht vollkommen in HF . — Ist Hf zugegen, so wird es durch obigen Arbeitsgang nicht vom Zr getrennt. Wie aber Verss. von A. E. von Arkel u. Vf. zeigen, bildet sich in der Auflösung der gemeinsamen $Zr(Hf)$ -Phosphate in HF eine komplexe Säure — *Phosphato-Fluoro-Zirkonsäure* — welche auch Salze gibt, wobei die übereinstimmenden Zr - u. Hf -Verb. ziemlich große Löslichkeitsunterschiede zeigen. Die Löslichkeit der Säure, des NH_4 - u. K -Salzes des Hf ist kleiner als die des Zr . Auch die *Na*-, *Li*-, *Zn*-, *Cu*-, *Ni*-, *Mg*-, *Ba*-, *Pyridinium*- u. *Anilinsalze* zeigen Unterschiede in der Löslichkeit, wenn auch zum Teil weniger ausgesprochen. Vom *Zr(Hf)-Arsenat*, *-Antimonat* u. *-Phosphit* kann man in gleicher Weise ganz analoge Komplexe herstellen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 144. 190—96. Eindhoven, Lab. der Philips' Glühlampen-A.-G.) ULM.

A. Smits und G. Wallagh, *Das pyrophorische Phänomen im Eisen*. Wird Eisen in reinem, trockenem H_2 eine Stde. lang über 710° erhitzt, so verschwinden die pyrophor. Eigenschaften sehr schnell, zwischen 650 — 700° langsam. Nach Unterss. des Vf. ist die Ursache eine Veränderung des inneren Gleichgewichts. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 130—31. Amsterdam, Lab. for Gen. and Inorganic Chem.)

LASCH.

O. v. Keil und A. Dammann, *Beitrag zur Kenntnis des Zustandsdiagramms Eisenoxydul und Kieselsäure*. Die nicht vollständig abgeschlossenen Verss. wurden zur Aufstellung eines Teils des Zustandsdiagramms bis 45% SiO_2 benutzt, in dem

noch Widersprüche enthalten sind. (Stahl u. Eisen 45. 890. Techn. Hochschule, Aachen.)

WILKE.

H. Pélabon, *Über die direkte Bildung von Quecksilberoxybromiden.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 143; C. 1925. I. 1691.) In geschlossenen Glasgefäßen wurden n Moll. rotes Oxyd u. m Moll. Bromid in 20 ccm dest. W. sehr lange geschüttelt. Nach 4 Wochen ist das Gleichgewicht erreicht. Ist $m > n$, so ist das Endprod. von lebhaftem Gelb, bei umgekehrtem Verhältnis von tiefem Kastanienbraun. Es sind außerordentlich feine Pulver, die sich schwer absetzen. Ist das Verhältnis $n/m < 4$, so steht die Verb. im Gleichgewicht mit einer bestimmten Konz. der $HgBr_2$ -Lsg.; ist $n/m > 4$, findet man kein Bromid mehr in der Lsg. Es muß also das kastanienbraune Prod. die Formel $4HgO \cdot HgBr_2$ haben. Die Analyse des gelben Körpers ergibt die Formel $HgO \cdot HgBr_2$. — Da Glas die Rk. katalyt. beschleunigt, wurden die gleichen Verss. in Quarzgefäßen vorgenommen. Hierbei wird erst nach viermonatelangem Schütteln das Gleichgewicht bei gewöhnlicher Temp. erreicht. Die Lsgg. werden sofort klar nach dem Schütteln, der Nd. nimmt nur ein kleines Vol. ein; die beiden oben beschriebenen Oxybromide gleichen nun ovalen braunen u. gelben Körnern. Die an Bromid sehr reichen Mischungen enthalten nicht nur das gelbe Oxybromid, sondern noch farblose Teilchen; deformierte $HgBr_2$ -Krystalle können es ihrer Größe nach nicht sein, auch verschwinden sie sehr schnell beim Hinzutropfen von A., u. es erscheint an ihrer Stelle eine leichte Ablagerung von HgO . Es ist also sicher, daß man ein drittes oxydarmes Oxybromid vor sich hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1500—1501.)

ROSENBACH.

E. R. Read und Carl Lucarini, *Herstellung von Natriumamalgam im Kleinen im Laboratorium.* Na wird in 25 ccm Toluol gegeben u. in einem Kolben mit doppelt durchbohrtem Stopfen, dessen Bohrung den Tropftrichter mit Hg trägt, zum Schmelzen erhitzt. Flamme entfernen u. Hg tropfenweise zugeben. Ist die erste stürmische Rk. vorbei, gibt man mehr Toluol zu u. kann dann Hg schneller zugeben. Erwärmen bis zum Schmelzen des Amalgams, übergießen in Rundkolben u. bis zum Erkalten schütteln. Man erhält es so klein granuliert. (Ind. and Engin. Chem. 17. 480. Burlington [Vt.]

GRIMME.

Frant. Jirsa und Jaroslav Jelinek, *Studie über höhere Silberoxyde.* I. Ag_2O_3 . Durch energ. Oxydation von Ag bzw. dessen Salzen erhält man Prodd., die AgO bis Ag_2O_3 , außerdem aber noch das Ausgangsmaterial enthalten u. deren Zusammensetzung von der Art der Bereitung abhängig ist. Reines Ag_2O_3 ist unter gewöhnlichen Bedingungen unbeständig. Beim Erhitzen Ag_2O_3 -haltiger Prodd. auf höchstens 100° tritt folgende Dissoziation ein: $2Ag_2O_3 \rightarrow 2Ag_2O + O_2$ oder $Ag_7NO_{11} \rightarrow 3Ag_2O + AgNO_3 + O_2$. Das Dissoziationsprod. liefert nach dem Auslaugen des $AgNO_3$ mit heißem W. reines Ag_2O_2 . Dieses Oxyd beschleunigt katalyt. die Dissoziation von Ag_2O_3 . (Chemické Listy 19. 3—9.)

STOJANOVÁ.

D. Organische Chemie.

N. Kultaschew und N. Kudrjaschewa, *Die katalytische Zersetzung der Essigsäure durch Holzkohle.* Essigsäure wird beim Überleiten in Dampfform über ausgeglühte Holzkohle bei $300\text{--}435^\circ$ bis zu 50%, wss. Essigsäure bis zu 60% in Methan u. Aceton gespalten. Die Zers. beginnt deutlich bei 300° u. steigert sich mit der Temp. Das Verhältnis von Aceton zu Methan schwankt stark nach Temp. u. Konz. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 55. 383—96. 1924. Technol. Inst. Tomsk.)

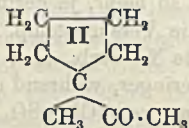
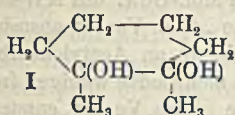
TAUBE.

N. Demjanow und N. Dojarenko, *cyclo-Propen.* (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1922. 297—320. — C. 1923. III. 1558.)

BIKERMAN.

S. Nametkin, Untersuchungen über Isomerisation. II. Isomerisation cyclischer Verbindungen. Vf. betrachtet die Isomerisation alicycl. Verb., die durch Eintritt eines Kohlenstoffatoms aus der Seitenkette in den Ring, beziehungsweise umgekehrt, entsteht. Die Festigkeit solcher Ringsysteme wird auf Grund der Wernerschen Theorie beleuchtet, indem das C-Atom als Kugel mit vier kreisförmigen Affinitätsflächen gedacht wird, u. daraus die geometr. Konsequenzen gezogen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 55. 493—513. 1924.) TAUBE.

S. Nametkin und N. Delektorskaja, Untersuchungen über Isomerisation. III. Die Dehydratation des 1,2,1,2-Dimethylcyclohexandiols. (II. vgl. vorst. Ref.)

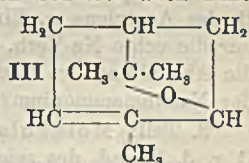
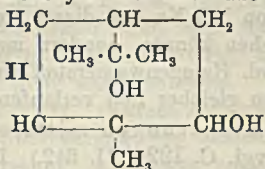
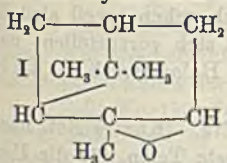


1,2,1,2-Dimethylcyclohexandiol (I) gibt bei der Wasserentziehung unter Ringverengung, 1,1-Methylacetylcyclopentan (II). Da nach MEERWEIN (LIEBIGS Ann.

417. 264; C. 1919. I. 632) durch Wasserentziehung aus 1,1-Methyl- α -oxycyclopentan 1,2,1-Dimethylcyclohexen entsteht, u. Vf. aus diesem I herstellen, ergibt sich ein Kreislauf vom Sechsring über den Fünfring zurück zum Sechsring.

Versuche. 16 g I werden in 50 ccm mit H_2SO_4 angesäuertem W. 3 Stdn. im Rohr auf 150—160° erhitzt. Die resultierende wss. Lsg. wird mit Ä. extrahiert u. daraus das 1,1-Methylacetylcyclopentan, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ (II), Kp.₁₂ 51—51,5°, Kp.₂₀ 60,5°, D.₄²⁰ —0,9119, n_{20} = —1,4451 isoliert, Semicarbazon, aus verd. A., Nadeln, F. 140,5 bis 141°. 8 g des Pinacolin II werden mit einer frischen Lsg. von 40 g Br, 30 g NaOH u. 500 ccm W. oxydiert, wobei sich Bromoform ausscheidet, u. aus der Lsg. 1,1-Methylcyclopentancarbonsäure, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$, Kp.₁₇ 117,5—118°, D.₄²⁰ —1,0270, n_{20} = —1,4531 mit Ä. extrahiert. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 55. 514—20. 1924.) TAUBE.

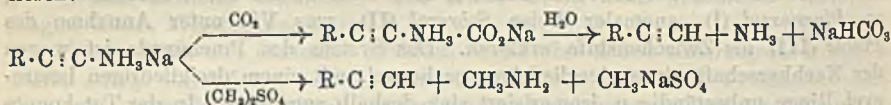
S. Nametkin und A. Jarzewa, Untersuchungen über Isomerisation. IV. Anomale Hydratation des Pinenoxyds. (III. vgl. vorst. Ref.) Nach PRILESCHAJEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4814; C. 1910. I. 418) entsteht bei der Wasseranlagerung an Pinenoxyl (I), anomaler Weise Sobrerol (II), was Vf. unter Annahme des Pinols (III) als Zwischenstufe erklären. Das System des Pinenoxyds ist wegen der Nachbarschaft eines viergliedrigen carbocycl. mit einem dreigliedrigen heterocycl. Ringe unbeständig u. isomerisiert sich deshalb zum Pinol. In der Tat konnte bei der Hydratation des Pinenoxyds bei 115—120° neben Sobrerol auch Pinol



nachgewiesen werden. — Das Oxyd des Pinens wird aus inaktivem Pinen nach PRILESCHAJEW (l. c.) hergestellt, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, Kp.₂₅ 85—85,5°, D.₄²⁰ —0,9647, n_{20} = —1,4688. Durch Hydratation im Rohr (2 Stdn. bei 100—108° u. weiter 3 Stdn. bei 116—118°) entsteht ein Öl, welches zum Teil auskristallisiert. Die Krystalle sind Sobrerol, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, aus Bzn. u. Ä., F. 129,5—130°, der nicht krystallisierende Anteil ist Pinol, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, Kp.₂₂ 96—97°, D.₄²⁰ —0,9515, n_{20} = —1,4695. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 55. 521—24. 1924. Moskau, Univ.) TAUBE.

M. Bourguel, Über die Darstellung der echten Acetylenkohlenwasserstoffe. (Forts. von S. 463.) 2. Teil: Die „feste Verb.“ (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1924. I. 1909.) Die echten Acetylene liefern mit NH_2Na unzweifel-

haft die Verb. $R \cdot C : C \cdot Na$. Denn bei deren B. wird sehr annähernd 1 Mol. NH_3 frei; sie absorbieren etwas über 1 Mol. CO_2 — NH_2Na reagiert nicht mit CO_2 — unter B. von Acetylen-carbonsäuren mit ca. 80% Ausbeute; sie geben mit $(CH_3)_2SO_4$ ca. 80% an KW-stoffen $R \cdot C : C \cdot CH_3$ u. ca. 5% unverändertes $R \cdot C : CH$. — Daß die bei der Darst. der Acetylene (vgl. 1. Teil) erhaltene „feste Verb.“ eine von $R \cdot C : C \cdot Na$ verschiedene Zus. haben muß, geht schon aus folgendem hervor: Die theoret., d. h. bei B. von $R \cdot C : C \cdot Na$, zu erwartende Menge NH_3 berechnet sich aus der Tatsache, daß die angewandte Halogenverb. völlig umgesetzt wird, u. aus der Ausbeute an KW-stoff. Die erhaltenen Mengen NH_3 bleiben merklich hinter der Theorie zurück, u. zwar um so mehr, je geringer das Mol.-Gew. des KW-stoffs u. scheinbar auch je niedriger die Versuchstemp. ist. Die „feste Verb.“ absorbiert zwar ebensoviel CO_2 als die echte Na-Verb., aber die Ausbeute an Acetylen-carbonsäure ist stets, oft beträchtlich geringer, während daneben mehr oder weniger freier KW-stoff auftritt. Bei der Einw. von $(CH_3)_2SO_4$ auf die „feste Verb.“ entstehen zwar qualitativ dieselben Prodd. wie aus der echten Na-Verb., u. ihre Gesamtmenge entspricht auch der Ausbeute an KW-stoff, aber ihr Gehalt an $R \cdot C : C \cdot CH_3$ ist stets geringer. Z. B. lieferte die Methylierung der aus Chlorpenten, $C_2H_5 \cdot CH : CCl \cdot CH_3$, erhaltenen „festen Verb.“ 40% echtes Pentin u. nur 11% β -Hexin, $C_2H_5 \cdot C : C \cdot CH_3$, Kp. 84–85°, D.²¹ 0,740, $n_D^{21} = 1,414$, $M_D = 27,90$ statt 27,83. — Hinsichtlich der Natur der „festen Verb.“ nimmt Vf. an, daß das echte Acetylen im Entstehungszustand mit NH_2Na anders reagiert als im freien. Neben der n. Na-Verb. bildet sich offenbar eine Verb. von der Rohformel $R \cdot C : CH, NH_2Na$, die zwar auch mit CO_2 u. $(CH_3)_2SO_4$ reagiert, aber bei der Zerlegung der Reaktionsprodd. den unveränderten KW-stoff regeneriert. Ist diese Annahme richtig, so muß das Defizit an NH_3 den verringerten Ausbeuten an Acetylen-carbonsäure u. methyliertem Acetylen auch nach der quantitativen Seite entsprechen, was, wie an einigen Beispielen gezeigt wird, auch der Fall ist. Die Eigenschaften der „festen Verb.“ sind am besten mit der Formel $R \cdot C : C \cdot NH_2Na$ einer Acetylen-natriumammoniumverb. vereinbar. Die Rkk. mit CO_2 u. $(CH_3)_2SO_4$ wären wie folgt zu formulieren:



Die ursprüngliche B. der „festen Verb.“ kann nicht in zwei Phasen, nämlich B. des Acetylen u. Einw. von NH_2Na auf dieses, vor sich gehen, weil alsdann nur die echte Na-Verb. entstehen könnte, sondern man hat sich vorzustellen, daß die Abspaltung des letzten Mol. Halogenwasserstoff aus der Halogenverb. u. die B. der Natriumammoniumverb. zu gleicher Zeit verlaufen.

3. Teil: Molekulare Umlagerungen mittels NH_2Na . (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1924. II. 612.) Die beste Temp. für die Umlagerung bisubstituierter in echte Acetylene mittels NH_2Na ist 160°. Man erhitzt in einem Medium, das höher sd. als der gesuchte KW-stoff, β -Acetylene ca. 2, γ -Acetylene ca. 10 Stdn., dest. unveränderten KW-stoff aus der Fl. (event. im Vakuum) heraus u. verarbeitet den Rückstand in gewohnter Weise. Ausbeute mindestens 80% (unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen KW-stoffs). — Zur Darst. echter Acetylene aus in Stellung 3 u. 4 substituierten Halogenverb. verfährt man wie bei den anderen Halogenverb. (1. Teil). — Chlorpenten, $C_2H_5 \cdot CCl : CH \cdot CH_3$ (Kp. 91–92°), u. Dichlorpentan, $C_2H_5 \cdot CCl_2 \cdot C_2H_5$ (Kp. 131–132°). In Xylol bei 130°. Die NH_3 -Dämpfe reißen sehr wenig β -Pentin mit. Aus der Reaktionsmasse wird letzteres nicht erhalten. Ausbeute an echtem Pentin ca. 30%. — Chlorhepten, $C_3H_7 \cdot CCl : CH \cdot C_2H_5$. In ps-Cumol bei 140°. Man erhält:

1. ca. 40% γ -Heptin, $C_7H_{14} \cdot C : C \cdot C_2H_5$, Kp. 106—107°, D.¹⁹ 0,765, $n_D^{19} = 1,423$, $M_D = 32,60$ statt 32,44. 2. ca. 15% echtes Heptin. — Dibromoctan, $C_8H_{14} \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$. Das aus $C_8H_{18} \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ mittels $ZnCl_2$ erhaltene Octengemisch (Kp. 124—125°) enthält, wie die folgenden Verss. zeigen, sehr wenig α -, hauptsächlich β - u. eine gewisse Menge γ -Octen. Das Dibromoctangemisch hat den Kp.₁₁ 106°. 1. Einw. der 4-fachen Menge alkoh. KOH (120°, 12 Stdn.) liefert mit geringer Ausbeute ein Octingemisch vom Kp. 134—136°, das nach Entfernung der sehr geringen Menge α -Octin mittels $CuCl$ mit NH_2Na in ps-Cumol auf 150° erhitzt wird. Etwa $\frac{1}{3}$ wird unverändert zurückgewonnen u. ist wesentlich γ -Octin, der Rest ist zu echtem Octin, Kp. 125—127°, isomerisiert worden. 2. Direkte Behandlung mit NH_2Na in Petroleumfraktion B ergibt als Endprodd., berechnet auf 1 Mol. Dibromoctan: ca. 0,25 Mol. echtes Octin, 0,08 Mol. β - u. γ -Octin (hauptsächlich γ) u. 0,4 Mol. Octen, Kp. 125—125,5°, D.²⁰ 0,728, $n_D^{20} = 1,418$. 3. Man führt Dibromoctan mit der berechneten Menge alkoh. KOH über in Bromocten, $C_8H_{14} \cdot CBr : CH \cdot CH_3$, Kp.₁₀ 67°, Kp.₇₅₀ 183—184°, D.¹⁸ 1,132, $n_D^{18} = 1,468$, u. behandelt dasselbe mit NH_2Na in Petroleumfraktion B. Man erhält echtes u. substituiertes Octin, letzteres wird noch zweimal mit NH_2Na auf 160 bezw. 170° erhitzt. Gesamtausbeute an echtem Octin ca. 55%. Der nicht isomerisierte KW-stoff ist fast reines γ -Octin, $C_8H_{16} \cdot C : C \cdot C_2H_5$, Kp. 131—131,5°, D.²¹ 0,755, $n_D^{21} = 1,430$, $M_D = 38,70$ statt 38,04; der erhöhte M_D -Wert läßt auf eine geringe Beimischung von Octadien, $C_8H_{16} \cdot CH : C : CH \cdot CH_3$, schließen. — β -Phenylpropin, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CH_3$, Kp.₁₁ 70°. Wird aus $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CBr : CH_2$ u. alkoh. KOH erhalten, ohne daß sich eine Spur echter KW-stoff bildet. Liefert mit NH_2Na schon in Toluol bei 110° 75% echtes Phenylpropin. — Die Verb. $C_6H_5 \cdot CCl : CH \cdot CH_3$ u. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2Br$, die, abgesehen von der Verschiedenheit der Halogene, isomer sind, geben außer Spuren Phenylpropin hauptsächlich hoehs. Kondensationsprodd., in denen Vf. einen KW-stoff nebenst. Konst. vermutet. — Dibromid $C_6H_{10}Br \cdot CHBr \cdot CH_3$. Aus cyclo-Hexylmethylcarbinol wird nach SABATIER u.

MALHE (Ann. de Chimie [8] 10. 838) das Olefin C_8H_{14} (Kp. 135—136°) dargestellt, in dem die Lage der Doppelbindung unbekannt ist. Das zugehörige recht zersetzliche Dibromid gibt mit NH_2Na in ps-Cumol sehr viel feste Kondensationsprodd., außerdem ein fl. Prod., das nur sehr wenig cyclo-Hexylacetylen enthält. Nach Entfernung desselben mit $CuCl$ hinterbleibt das Olefin C_8H_{14} , Kp. 136—137°, D.¹⁷ 0,831, $n_D^{17} = 1,460$, $M_D = 36,40$ statt 36,25. Das ursprüngliche Olefin kann also nach den bei Dibromiden gemachten Erfahrungen nicht die Formel $C_8H_{11} \cdot CH : CH_2$ besitzen; am wahrscheinlichsten ist $C_8H_{10} : CH \cdot CH_3$, doch ist auch $C_8H_6 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (mit Doppelbindung im Ring) nicht ausgeschlossen.

4. Teil: Fortlaufendes Verf. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1925. I. 372.) Die Überführung des echten Acetylens in die Na-Verb. mittels NH_2Na (geringer Überschuß; am besten vorher das Vaselineöl entfernen) u. die Methylierung [mit 1,25—1,4 Moll. $(CH_3)_2SO_4$] werden in Ä. vorgenommen; bei der letzteren kühlt man erst, wenn die Rk. eingesetzt hat. Später wird auf Eis gegossen, dann fraktioniert, wobei etwas nicht methylierter KW-stoff zuerst übergeht. — β -Octin, $C_8H_{14} \cdot C : C \cdot CH_3$. Aus Heptin. Kp. 135,5—137°, D.¹⁷ 0,787, $n_D^{17} = 1,437$, $M_D = 37,00$ statt 37,04. — β -Nonin, $C_8H_{13} \cdot C : C \cdot CH_3$. Aus Octin. Angenehm riechend. Kp. 161° (korr.), D.²¹ 0,768, $n_D^{21} = 1,434$, $M_D = 42,10$ statt 41,65. — Echtes Nonin, $C_7H_{16} \cdot C : CH$. Aus dem vorigen mit NH_2Na bei 160°. Angenehm riechend. Kp. 151° (korr.), D.²⁰ 0,760, $n_D^{20} = 1,423$, $M_D = 41,60$ statt 41,65. Das von MEUNIER u. DESPARMET (l. c.) beschriebene Prod. dürfte nicht rein gewesen sein. — β -cyclo-Hexylbutin wird am besten direkt aus $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CBr : CH_2$ gewonnen. Man behandelt dieses in Petroleumfraktion C mit NH_2Na ,

beseitigt das gel. NH_3 im Vakuum, verd. mit Ä. u. wendet nun das fortlaufende Verf. an. Ausbeute 80%. D_{20}^{20} 0,855, $n_D^{20} = 1,471$, $M_D = 44,35$ statt 44,15. — *Echtes cyclo-Hexylbutin*. D_{20}^{20} 0,845, $n_D^{20} = 1,4615$, $M_D = 44,20$. Ag-Verb., $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Ag}, \text{AgNO}_3$. — β -*cyclo-Hexylpentin*. Aus dem vorigen. D_{20}^{20} 0,857, $n_D^{20} = 1,4710$, $M_D = 48,95$ statt 48,75. — *Echtes cyclo-Hexylpentin*. D_{20}^{20} 0,846, $n_D^{20} = 1,4625$, $M_D = 48,80$. Ag-Verb., $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Ag}, \text{AgNO}_3$. — β -*cyclo-Hexylhexin*. D_{20}^{20} 0,853, $n_D^{20} = 1,4710$. — *Echtes cyclo-Hexylhexin*. D_{20}^{20} 0,846, $n_D^{20} = 1,463$, $M_D = 53,50$ statt 53,35. Ag-Verb., $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ag}, \text{AgNO}_3$. — Die Kpp. der echten cyclo-Hexylacetylene einerseits, der substituierten andererseits steigen regelmäßig um $15-16^\circ$, letztere sd. immer 9° höher als erstere. Beide Reihen für sich weisen dieselben D.D. u. Indices auf, die substituierten Acetylene besitzen die höheren Werte. — Propargylmethyläther, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{CH}$, liefert bei der Methylierung nur ca. 15% der Verb. $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_3$, Kp. $100-101^\circ$, D_{20}^{20} 0,856, $n_D^{20} = 1,424$, $M_D = 25,10$ statt 24,93. Außerdem bildet sich β -Butin. Bei dem Vers., die neue Verb. mit NH_2Na zu isomerisieren, wurde unter Abspaltung des OCH_3 echtes Butin erhalten.

5. Teil: Die Ausgangsmaterialien. 1. Prodd. aus Aldehyden u. Ketonen mittels PCl_5 . Schon nach Bull. Soc. Chim. de France referiert (vgl. C. 1925. I. 1291). — 2. Prodd. aus 2,3-Dibrompropylen u. RMgBr . Dem kurzen Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences (vgl. C. 1924. I. 762) ist kaum etwas hinzuzufügen (vgl. auch LESPIEAU u. BOURGUEL, C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1584; C. 1920. III. 373, u. LESPIEAU, Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 528; C. 1922. I. 1361). Zur Vermeidung von Nebenrkk. läßt man die Grignardlsg. in das auf dem Wasserbad erhitzte Dibrompropylen eintropfen. — 6. Teil: Die besten experimentellen Bedingungen für die Darst. der einzelnen Acetylene. Vf. gibt von den verschiedenen möglichen u. in den vorhergehenden Teilen beschriebenen Verff. für jeden KW-stoff das vorteilhafteste an. — 7. Teil: Über einige Acetylenearbonsäuren. Schon erwähnt in dem kurzen Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences (C. 1925. I. 372). Man führt den KW-stoff mit NH_2Na in Bzl. oder Toluol in die Na-Verb. über, entfernt das gel. NH_3 durch Erwärmen im Vakuum, sättigt mit CO_2 , gießt auf Eis, äthert aus u. entzieht der äth. Lsg. die Säure mit Soda. — *Hexinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Kp.₁₆ 120° , D_{20}^{20} 0,982, $n_D^{20} = 1,465$, $M_D = 35,20$ statt 34,92. — *Heptinsäure*, $\text{C}_7\text{H}_9 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Kp._{0,2} 78° , D_{20}^{20} 1,004, $n_D^{20} = 1,458$, $M_D = 30,40$ statt 30,31. — *Phenylpropioisäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. F. 138° . — *cyclo-Hexylbutinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Aus PAe., F. $69-71^\circ$. — *cyclo-Hexylpentinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Aus Ä., F. $37,5-39^\circ$, sll. — *cyclo-Hexylhexinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Aus Ä., F. ca. 30° . — *cyclo-Hexylheptinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Aus Ä., F. $40-41^\circ$. — *Phenylbutinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, wurde nur als glasige M. erhalten. (Ann. de Chimie [10] 3. 325-89.)

LINDENBAUM.

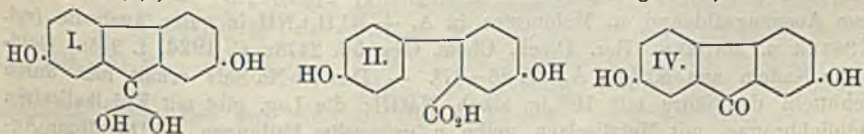
Irvine John Faulkner und Thomas Martin Lowry, *Untersuchungen über dynamische Isomerie*. XVII. Die Mutarotation von Aluminiumbenzoylcampher. (XVI. vgl. BURGESS u. LOWRY, Journ. Chem. Soc. London 125. 2081; C. 1925. I. 59.) Mutarotation von Aluminiumbenzoylcampher wurde beobachtet in Lsgg. von Äthylenbromid, Chlf., Aceton u. Bzl. In ersterem ist diese sehr langsam; dagegen in Aceton u. Chlf. sehr rasch (wenige Minuten). In Chlf. ist die Mutarotation von entgegengesetzter Richtung als in Bzl., Aceton u. Äthylenbromid. Es wird in Lsg. die B. einer Chlf.-Verb. von größerem Drehvermögen als die ursprüngliche Substanz angenommen. Die Mutarotation von Berylliumbenzoylcampher in Bzl. ist nicht freiwillig, sondern abhängig von einem Katalysator u. gehorcht dem monomolekularen Gesetz. Dies trifft für die Lsgg. des Aluminiumbenzoylcampfers nicht zu, da die Geschwindigkeit der Mutarotation stärker als diesem Gesetz entspricht abfällt, in

Bzl. wahrscheinlich einem trimolekularen Gesetz entsprechend, da dort die Geschwindigkeit der Mutarotation angenähert der dritten Potenz der Konz. proportional ist. — Die Darst. des Aluminiumbenzoylcamphers ist derjenigen der Berylliumverb. (l. c.) analog: $C_{51}H_{57}O_8Al$, mkr. Krystalle, F. 227—228°. Tabellen über Anfangs- u. Endwerte der Drehungen in den vier verschiedenen Lösungsm. befinden sich im Original. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1080—85. Cambridge, Univ.) HORST.

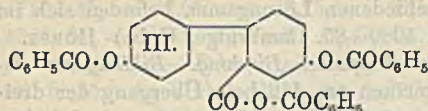
M. Bourgnel, *Über die Hydrierung der dreifachen Bindung. Bildung von cis-Äthylenverbindungen.* Man nimmt im allgemeinen an, daß beim Übergang der dreifachen in die doppelte Bindung durch Addition *cis-Äthylenverb.* entstehen, doch haben Verss. die Hypothese nicht immer bestätigt. Auch die in geringer Zahl ausgeführten Hydrierungen von Acetylenverb. sind nicht eindeutig verlaufen. Vf. hat derartige Hydrierungen in der Kälte mit kolloidalem Pd u. Stärke als Schutzkolloid (1—3 cg Pd auf 15—30 g Acetylenverb.) vorgenommen u. ausnahmslos *cis-Äthylenverb.* erhalten, in gewissen Fällen höchstens Spuren von *trans-Verb.* — *Phenylpropionsäure.* Erhalten: Nur *i-Zimtsäure* von ERLÉNMEYER, F. 36,5—38°, die sich bald in die *i-Zimtsäure* von LIEBERMANN, F. 54—56°, u. weiter in *allo-Zimtsäure*, F. 66 bis 67°, umlagerte. Das Ergebnis ist in Übereinstimmung mit dem von PAAL u. HARTMANN. — *Tolan.* Erhalten: *i-Stilben*, Kp.₁₃ 140,5—141°, ferner äußerst wenig Dibenzyl u. *Stilben*. KELBER u. SCHARTZ hatten eine Mischung beider Isomeren erhalten. — *Acetylendicarbonsäure.* Erhalten: Nur *Maleinsäure*, F. 127—129°. — *Tetrolsäure.* Erhalten: Nur *i-Crotonsäure*, Kp.₁₁ 68,5°, F. 15°. — *Tetramethylbutindiol.* Erhalten: Fast nur eine Verb. vom F. 67—68°, sehr wahrscheinlich *cis-Tetramethylbutindiol*; daneben Spuren der *trans-Verb.*, F. 76,5°, die bedeutend weniger l. ist. SALKIND hatte bald die Verb. vom F. 76,5°, bald eine solche vom F. 69,5—70°, bald ein Gemisch beider erhalten u. erstere als *cis-Verb.* angesehen, da sie leichter ein inneres Oxyd lieferte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1753—55.) LINDENBAUM.

B. Lantz und **A. Wahl**, *Über Aryliminonaphthochinone. Arylaminooxynaphthalinsulfosäuren.* (Vgl. S. 469.) Wenn man 40 g *1-Phenylimino-2-naphthochinon* mit 50—60 ccm $NaHSO_3$ -Lsg. (36° Bé.) bei gewöhnlicher Temp. verreibt, so erhält man ein graues krystallin. Prod., das sich in Soda löst, von Säure wieder gefällt wird u. aus verd. HCl-haltigem A. Krystalle bildet, die in W. swl. sind. Es liegt, wie Verss. ergeben haben, *1-Phenylamino-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure*, $C_{16}H_{13}O_4NS$, vor. K-Salz, Krystalle, sl. in W. — Eine ähnliche, aber zersetzlichere Säure liefert *1-p-Tolylimino-2-naphthochinon*. — Trägt man dagegen *1-Phenylamino-2-oxynaphthalin* in die 5-fache Menge Monohydrat ein (40—50°), läßt über Nacht stehen, gießt auf Eis, löst den Nd. alsbald in K_2CO_3 u. gibt KCl zu, so erhält man ein *1-phenylamino-2-oxynaphthalinsulfosaures Kalium*, $C_{16}H_{13}O_4NSK$, Krystalle aus verd. A., das sich von einer *isomeren Säure* ableitet. Letztere fällt ölig aus u. ist in W. ll. Na-Salz, Blättchen. — Die Sulfierung von *1-p-Tolylamino-2-oxynaphthalin* führt zu einem *1-p-tolylamino-2-oxynaphthalinsulfosauren Kalium*, $C_{17}H_{14}O_4NSK$, das ebenfalls einer mit der obigen isomeren Säure angehört. (Vgl. auch F. P. 560017 [1922].) (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1668—70.) LINDENBAUM.

Ch. Courtot und **B. Geoffroy**, *Über das vermeintliche 2,7,9,9-Tetraoxyfluoren.* SCHMIDT, RETZLAFF u. HAID (LIEBIGS Ann. 390. 210 [1912]) haben das Prod. der Alkalischemelze der Fluoren-2,7-disulfosäure als *2,7,9,9-Tetraoxyfluoren* (I.) beschrieben, wobei sie sich auf eine vermeintliche Tetrabenzoylverb. u. auf die Überführung in 2,7,9,9-Tetrachlorfluoren stützen. Vf. haben festgestellt, daß I. ident.



ist mit dem Prod. der Alkalischmelze der Fluorenon-2,7-disulfosäure, welches sie als 4,4'-Dioxydiphenyl-2-carbonsäure (II.) aufgefaßt haben (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2259; C. 1924. II. 1094), gemäß der Erfahrung, daß Fluorene u. Fluorenone von Alkali zu Diphenylcarbonsäuren aufgespalten werden. Die Identität

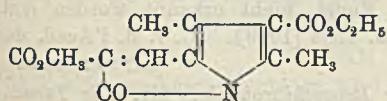


beider Verb. u. die Richtigkeit der Formel II. geht aus folgenden Beobachtungen hervor, die an den auf beiden Wegen dargestellten Verb. gemacht wurden: 1. F. u. Misch-F. liegen

bei 281—282°. 2. Die Benzoylverb. besitzt, was SCHMIDT u. Mitarbeitern entgangen ist, einen doppelten F., bei 153° u. 270°; nach Umkrystallisieren aus Nitrobenzol schm. sie gleich bei 287°. Die Analysen der bei 153° wie der bei 287° schm. Verb. stimmen scharf auf eine *Tribenzoylverb.*, die nach III. zu formulieren ist. 3. II. (I.) macht CO₂ aus NaHCO₃ frei. 4. Erhitzen mit CaO liefert 4,4'-Dioxydiphenyl. 5. Einw. von CH₃MgJ in Pyridin liefert CH₄-Mengen, die gut auf 3OH stimmen. 6. Die Absorptionsspektren im Ultraviolett sind ident. 7. Die B. von 2,7,9,9-Tetrachlorfluoren aus II. ist über das Säurechlorid u. Fluorenon ohne weiteres verständlich. 8. Mit ZnCl₂ bildet sich 2,7-Dioxyfluorenon (IV.), rot, F. 338°, alkal. Lsg. blau; *Dibenzoylverb.*, citronengelbe Nadeln, F. 241°; *Oxim*, orangegelb, F. 300°. — Wie aus der Disulfosäure erhält man aus der Fluoren-2-sulfosäure (l. c.) durch Alkalischmelze die 4-Oxydiphenyl-2-carbonsäure, C₁₃H₁₀O₃, F. 180°, isomer mit der 4'-Oxydiphenyl-2-carbonsäure, F. 206° (l. c.), von GRAEBE, woraus folgt, daß das durch Oxydation der CH₂-Gruppe gebildete Carboxyl an dem Kern haften bleibt, der das OH trägt. Die neue Säure läßt sich ebenfalls zu 2-Oxyfluorenon, F. 211° (l. c.), anhydrieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1665—67.) LINDENBAUM.

William Küster, Ernst Brudi und G. Koppenhöfer, *Über die 3,5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-[vinyl- ω , ω -dicarbonsäure] und die -2-[vinyl- ω -carbonsäure]*. Gleiche Mengen 3,5-Dimethyl-4-carboxäthyl-2-formylpyrrol (vgl. FISCHER u. ZERWECK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1942; C. 1922. III. 674) u. Malonsäure werden mit bei -10° gesätt. alkoh. NH₃ mehrmals auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand noch $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt, mit 5%ig. NaOH aufgenommen u. das Filtrat mit verd. H₂SO₄ gefällt. Die Rohsäure wird mit absol. alkoh. KOH geschüttelt, der mit A. ausgelaugte Rückstand aus wss. Lsg. mit verd. H₂SO₄ gefällt, mit A. u. Ä. gewaschen. Ist 3,5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-acrylsäure, C₁₂H₁₀O₄N (I), grüngelb, amorph, F. unscharf 265° (Zers.) Auch beim Erhitzen im Vakuum tritt Zers. ein. Ag-Salz, C₁₂H₁₄O₄NAg, grünelber, käsiger Nd. — Äthylester, C₁₄H₁₆O₄N, gelborangestichige Nadelchen, F. 155—157°. — Methylester, F. 179—181°. — 3,5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-[vinyl- ω , ω -dicarbonsäure], C₁₃H₁₀O₆N (II). Das K-Salz befindet sich im alkoh. Filtrat von obigem K-Salz. Entsteht mit besserer Ausbeute, wenn man die ursprüngliche Kondensation mit (C₂H₅)₂NH in sd. A. (24 Stdn.) vornimmt. Die Hauptmenge fällt beim Erkalten aus, der Rest wird nach Abdest. des A. mit verd. H₂SO₄ gefällt. Nach nochmaligem Umfällen hellgrüne, rechteckige Krystalle aus w. Eg., F. 199—200° (bei 202° CO₂-Abspaltung). Wird von sd. Eg. zers. Beim Erhitzen, auch im Vakuum, bildet sich eine dunkelbraune, glasige M. Das Di-Ag-Salz, C₁₃H₁₃O₆NAg₂, wird als grünelber, flockiger Nd. erhalten, wenn man die Säure in Chlf.-Suspension mit NH₃-Gas behandelt u. das NH₄-Salz mit AgNO₃ umsetzt. — Diäthylester, C₁₆H₂₂O₆N. Entsteht auch aus dem Ausgangsaldehyd u. Malonester in A. + (C₂H₅)₂NH in guter Ausbeute (vgl. KÜSTER u. MAURER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2478; C. 1924. I. 345). Goldgelbe Nadeln aus 60%ig. A., F. 86—87°. — Das Di-Na-Salz erhält man durch Schütteln der Säure mit 10%ig. alkoh. NaOH; die Lsg. gibt mit Erdalkalisalzen gelblichbraune, mit Metallsalzen gelbe u. grünelbe Fällungen. — Das Mono-Ag-

Salz, $C_{15}H_{14}O_4Na_2$, grünelber Nd., entsteht, wenn man die Säure in wenig NH_4OH löst, HNO_3 zusetzt, bis etwas Säure ausfällt, u. zum Filtrat $AgNO_3$ gibt. Die aus ihm durch Umsetzung in sd. Bzl. (ein anderes Mal erst im Rohr bei 100°) erhaltenen Ester zeigen bemerkenswerte Unterschiede. Der saure Äthylester, $C_{16}H_{16}O_4N$, bildet meist kanariengelbe, stark verfilzte Nadelchen aus A., F. 114° , zers. sich erst bei 174° zu einem hellgelben, nicht krystallisierbaren Öl u. gibt beim Einleiten von NH_3 in die Bzl.-Lsg. keine Fällung. Dagegen bildet der saure Methylester, $C_{14}H_{14}O_4N$, ebenfalls kanariengelbe, aber unverfilzte Nadelchen, F. 161° , zers. sich schon wenige Grade höher glatt zu CO_2 u. dem Ester von I (vgl. oben) u. gibt mit NH_3 in Bzl. sofort das NH_4 -Salz. Die Ester scheinen verschiedenen räumlichen Bau zu besitzen, u. im Äthylester scheint bereits eine Beziehung des freien Carboxyls zum Pyrrol-N zu bestehen. — Ganz andere, u. zwar wiederum unter sich verschiedenartige Prodd. erhält man bei 60-std. Kochen der Säure mit A. bzw. CH_3OH . Mit A. entsteht eine mit dem sauren Äthylester isomere Verb. $C_{16}H_{16}O_4N$, gelbe Prismen, F. 183° , entwickelt auch bei höherer Temp. nicht CO_2 , reagiert nicht sauer; offenbar liegt eine betainartige Bindung vor. Dagegen liefert CH_3OH das innere

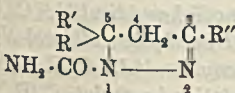


Anhydrid des sauren Methylesters von II, $C_{14}H_{14}O_4N$ (Formel nebensteh.), gelbgrüne Blättchen, kein F., Dunkelfärbung bei 260° , reagiert nicht sauer, läßt sich scheinbar glatt nitrieren (ähnlich dem Pyrokoll).

Mit Eg.-HBr (D. 1,41) löst sich II blutrot u. gibt mit W. ein Prod. vom F. 207° , aus dem sich reichlich I isolieren läßt. I verharzt mit Eg.-HBr. — I absorbiert fast genau 1 Mol. Br in Dampfform unter Tiefviolettfarbung. Die Zus. der Verb. entspricht nach Gewichtskonstanz über KOH der 3,5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-[α,ω -dibromäthyl- ω -carbonsäure], $C_{12}H_{12}O_4NBr_2$; eine Reinigung ist jedoch unmöglich, da sehr leicht Abspaltung von HBr eintritt. Diese entspricht bei 120° rund 1 Mol. HBr u. die Zus. der dunkelvioletten Substanz der Formel $C_{12}H_{10}O_4NBr$, aber wahrscheinlich sind mehrere Moll. zusammengesunken. Auch II absorbiert Br, aber gleichzeitig wird HBr abgespalten unter B. harziger Prodd. — Versetzt man die äth. Lsg. des Diäthylesters von II mit äth. Jodlg., so bildet sich bei mehrwöchiger Sonnenbelichtung recht glatt der 3,5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-[α,ω -dijodäthyl- ω,ω -dicarbonsäurediäthylester], $C_{17}H_{22}O_6N$, bernsteingelbe Quadern, F. 175° . Gibt das gesamte J an Thiosulfat ab. Mit sd. A. entsteht, scheinbar unter Austausch von J gegen OC_2H_5 , die harzige Verb. $C_{21}H_{32}O_8N$. — Von Na-Amalgam in ca. 1%ig. alkoh. KOH wird II mit guter Ausbeute zu 3,5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-[äthyl- ω,ω -dicarbonsäure], graugelbe Nadelchen aus A., F. 232° (Zers.), reduziert. Die Säure ist trotz des etwas höheren F. ident. mit der von KÜSTER u. MAURER (l. c.) beschriebenen, gibt aber bei der CO_2 -Abspaltung schlechte Ausbeute. Daher wird die 3,5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-propionsäure (l. c.) am besten (Ausbeute ca. 90%) durch Red. von I mit Na-Amalgam in 2%ig. NaOH dargestellt. — Die Red. des sauren Äthylesters von II u. des isomeren Betains lieferte die gesätt. Dicarbonsäure, u. zwar mit dem früheren F. 218° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1014—21. Stuttgart, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

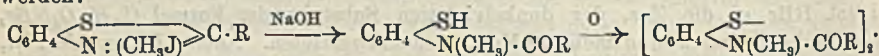
R. Locquin und B. Heilmann, Über neue Basen mit drei N-Atomen: Pyrazolin-harnstoffe. Setzt man zur essigsauen Lsg eines Pyrazolins 2—3 Moll. K-Cyanat, läßt 2—3 Tage stehen, alkalisiert mit konz. K_2CO_3 -Lsg. u. äthert aus, so erhält man glatt Pyrazolin-harnstoffe der nebenst. allgemeinen Formel. Sie sind krystallisierte schwache Basen, l. in Säuren mittlerer Konz., bei gewöhnlicher Temp. sehr beständig, im Vakuum destillierbar, acylierbar (besonders gut mit C_6H_5COCl in Pyridin), recht beständig gegen sd.



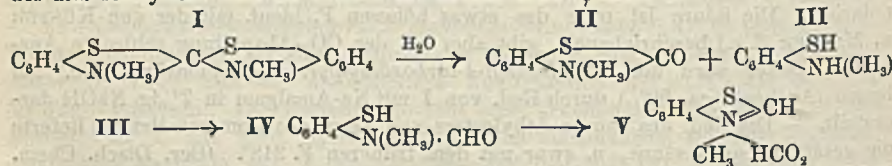
10%ig. Alkali, leicht spaltbar mit sd. verd. HCl unter Rückbildung der Pyrazoline, teilweise spaltbar durch HNO₃ bei 0° in das zugrunde liegende ungesätt. Keton u. Carbaminsäureazid. — Die Pyrazoline werden aus α,β -ungesätt. Ketonen oder Aldehyden u. N₂H₄, H₂O dargestellt u., weil sehr oxydabel, im Vakuum im N-Strom dest. — 3,5,5-Trimethylpyrazolin, C₈H₁₂N₂. Aus Mesityloxyd. Kp.₁₁ 51—52°. — Harnstoffderiv., C₇H₁₃ON₃, Kp.₁₀ 140—141°, F. 129°. Pikrat, F. 136—137°. — 3-Methyl-5-i-propylpyrazolin, C₇H₁₁N₂. Aus i-Butylidenacetone. Kp.₁₁ 75—77°. Benzolsulfoverb., F. 114°. p-Brombenzolsulfoverb., F. 134—135°. — Harnstoffderiv., C₈H₁₅ON₃, Kp.₁₁ 155—157°, F. 116—117°. Dibenzoylverb., F. 141°. — 3-Methyl-5-i-butylpyrazolin, C₈H₁₃N₂. Aus i-Amylidenacetone. Kp.₁₀ 90—92°. Benzolsulfoverb., F. 115°. — Harnstoffderiv., C₉H₁₇ON₃, Kp.₁₀ 162—168°, F. 110—111°. Dibenzoylverb., F. 128—129°. — 4-Methyl-5-äthylpyrazolin, C₉H₁₃N₂. Aus α -Methyl- β -äthylacrolein. Kp.₁₀ 65—70°. Benzolsulfoverb., F. 118°. — Harnstoffderiv., C₇H₁₃ON₃, Kp.₁₁ 155 bis 160°, F. 100—110°. — Die Pyrazolinharnstoffe sind isomer mit den Semicarbazonen der zugrunde liegenden ungesätt. Ketone bzw. Aldehyde. In der Tat ist die dem Mesityloxyd entsprechende Verb. C₇H₁₃ON₃ (vgl. oben) neben dem Semicarbazon dieses Ketons mehrfach erhalten, aber ihre Konst. nicht erkannt worden (vgl. RUPE u. KESSLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4503 [1909]). (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1757—60.)

LINDENBAUM.

Leslie Marshall Clark, Studien in der Benzothiazolreihe. III. Die Pseudobasen von quaternären Salzen in 1-Stellung substituierter Benzothiazole. (II. vgl. MILLS, CLARK u. AESCHLIMANN, Journ. Chem. Soc. London 123. 2362; C. 1923. III. 1618.) Vorliegende Arbeit ist eine Fortführung früherer, am nicht substituierten Benzothiazol bereits durchgeführter Unterss. über die bei Einw. von Alkali auf die quaternären Salze gebildeten ψ -Basen. Letztere sind im vorliegenden Falle substituierte Thiophenole, die leicht zu den entsprechenden Disulfiden oxydiert werden:



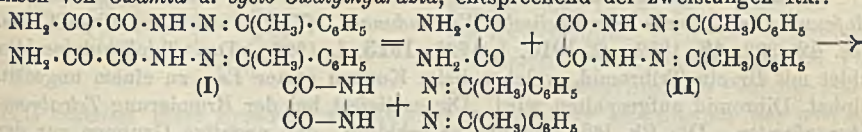
Daß diese Annahme Berechtigung besitzt, wird bestätigt durch Verss., welche mit dem Bis-[2-methylbenzothiazolin]-1,1-spiran (I) ausgeführt wurden. Durch Kochen mit 90%ig. Ameisensäure kann aus I 2-Methylbenzothiazolon (II) isoliert werden. Die Lsg. enthält ferner noch Benzothiazol-N-methylformiat (V), das nach Versetzen mit NH₃ u. atmosphär. Oxydation 2,2'-Diformylmethylaminodiphenyldisulfid ergibt, ein für Benzothiazoloniumsalze charakterist. Vorgang. Das mutmaßliche zweite Hydrolysenprod. von I ist das o-[Methylamino]-phenylmercaptan (III), das während der Rk. formyliert wird zu V über die intermediäre ψ -Base IV:



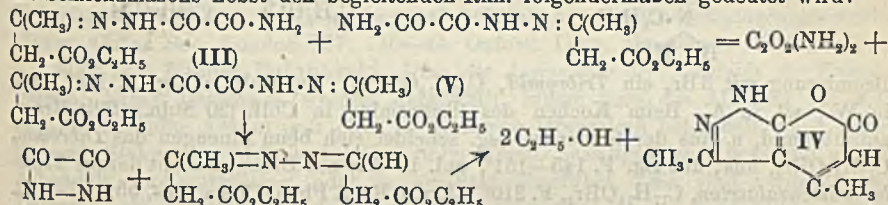
Versuchsteil. Die atmosphär. Oxydation von 1-Methylbenzothiazol-N-jodmethylat (mit 10% NH₃, 6—8 Wochen) ergab 2,2'-Diacetylmethylaminodiphenyldisulfid, C₁₈H₂₀O₂N₂S₂, farblose Nadeln aus verd. A., F. 171°. Darst. auch aus 2,2'-Dimethylaminodiphenyldisulfid mit Essigsäureanhydrid. — Aus 1-Methylbenzothiazol-N-jodäthylat wird erhalten 2,2'-Diacetyläthylaminodiphenyldisulfid, C₂₀H₂₄O₂N₂S₂, farblose Nadeln, F. 103°, aus PAe. — Aus 1,5-Dimethylbenzothiazol-N-jodäthylat entsteht 2,2'-Diacetyläthylamino-5,5'-dimethyldiphenyldisulfid, C₂₂H₂₈O₂N₂S₂, farblose Nadeln, F. 129°, aus PAe. — 1-Phenylbenzothiazol-N-jodmethylat, C₁₄H₉NJS, gelbe Blättchen, F. 218° (Zers.), aus A., wird dargestellt durch 24-std. Erhitzen der

Base mit CH_3J bei 100° . Die durch Behandlung mit 10% ig. NaOH erhaltene ψ -Base wurde mit einer Jodlsg. oxydiert. Man erhält *2,2'-Dibenzoylmethylaminodiphenyldisulfid*, $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$, farblose Blättchen, F. 164° , aus verd. A.; auch synthet. dargestellt. — Zur Hydrolyse des Spirans I wurde dieses vorsichtig $4\frac{1}{2}$ Stdn. mit 90% ig. Ameisensäure gekocht, die Lsg. in W. gegossen u. teilweise mit NH_3 neutralisiert. Das sich ausscheidende farblose Öl wird fest u. schm. bei 76° , erweist sich ident. mit *2-Methylbenzothiazolon*. Aus dem wss. Filtrat wurde *2,2'-Diformylmethylaminodiphenyldisulfid*, farblose Blättchen, F. $106-107,5^\circ$, gewonnen. (Journ. Chem. Soc. London 127. 973—75. Cambridge, Sidney Sussex Coll.) HORST.

Forsyth James Wilson und Eric Charles Pickering, *Derivate des Semioxamazids*. Teil III. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 1152; C. 1924. II. 660.) Die Einw. der Hitze auf *Acetophenonsemioxamazon* (I) führt zu folgenden Prodd.: *Phenylmethylketazin*, wenig *Acetophenonoxalyldihydrazon* (II) u. einem Gemisch von *Oxamid* u. *cyclo-Oxalyldihydrazid*, entsprechend der zweistufigen Rk.:



Die Erklärung dieses Vorgangs wird bestätigt am *Acetessigestersemioxamazon* (III), das nach mehrstdg. Erhitzen bis zum F. entsprechende Prodd. liefert: *Oxamid*, *cyclo-Oxalyldihydrazid* u. *3,4-Dimethyl-1,2-pyrazolo-6,7-pyron* (IV). Als Zwischenprod. wird ein *Oxalyldihydrazon des Acetessigesters* (V) angenommen, wonach die Zers. des Semioxamazons nebst den begleitenden Rkk. folgendermaßen gedeutet wird:



Der gleichen Unters. unterworfen wurden fernerhin die *Semioxamazone des Dibenzylketons*, des *Acetons* u. des *Methyläthylketons*.

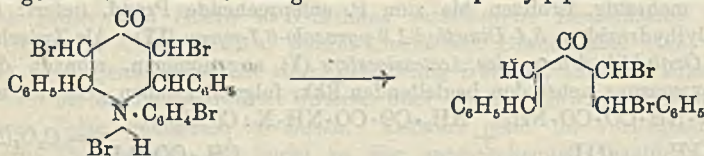
Versuchsteil. I wurde 4 Stdn. bei 215° erhitzt u. die erkaltete, halbfeste M. mit Ä. extrahiert, der das Phenylmethylketazin löste. Aus dem unl. Rückstand mit h. absol. A. *Oxamid* u. II. *cyclo-Oxalyldihydrazid* wurde als Ag-Verb. isoliert. — Das bislang nicht beschriebene *Acetophenonoxalyldihydrazon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$ (II), wurde außerdem dargestellt durch Kochen molarer Mengen von *Acetophenon* u. *Oxalyldihydrazid* in absol. A. (+ J), Nadeln aus A., F. 250° . — III wurde bei $130-135^\circ$ während 2 Stdn. erhitzt u. die Prodd. der Rk. mit h. absol. A. getrennt. IV bildet prismat. Nadeln vom F. 247° aus A. — *Dibenzylketonsemioxamazon* wurde bei 200° während 2 Stdn. erhitzt. Es bildete sich *Dibenzylketazin* (F. $95-96^\circ$ aus Ä.) u. außerdem *Oxamid* u. *cyclo-Oxalyldihydrazid* (im Rückstand). — Nach 4-std. Erhitzen von *Acetonsemioxamazon* bei 180° wurden geringe Mengen *Dimethylketazin* neben den beiden anderen Begleitern gefunden. Beim Erhitzen von *Methyläthylketonsemioxamazon* bildete sich analog *Methyläthylketazin*, *Oxamid* u. *cyclo-Oxalyldihydrazid*. (Journ. Chem. Soc. London 127. 965—67. Glasgow, Royal Techn. Coll.) HORST.

E. E. Blaise und M. Montagne, *Über die acyclischen δ -Diketone. Überführung in Pyridinderivate*. (Vgl. S. 393.) Die einfachen acycl. δ -Diketone scheinen mit NH_3 nicht in Pyridinderivv. überführbar zu sein, denn *Dipropionylpropan* liefert mit NH_3 ausschließlich *Methyläthyl-cyclo-hexenon* (vgl. BLAISE, C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 313; C. 1921. III. 1355). Die Ursache ist offenbar darin zu suchen,

daß infolge Fehlens negativer Gruppen keine Enolisation eintritt. Auch die Rk. mit NH_2OH schien wenig aussichtsreich, da sie nach KNOEVENAGEL (LIEBIGS Ann. 281. 34 [1894]) nur auf δ -Diketone mit endständigen Arylen anwendbar sein soll. Die Verss. ergaben jedoch, daß dies nicht der Fall ist. Kocht man Dipropionylpropan mit überschüssigem NH_2OH , HCl in wss.-alkoh. Lsg. ca. 6 Stdn., so erhält man *Methyläthyl-cyclo-hexenonoxim* (Nadeln, F. 180°) u. α,α' -*Diäthylpyridin*. Diese Base entsteht mit ca. 60% Ausbeute, wenn man *Dipropionylpropandioxim* (F. 53 bis 54°) mit einer Lsg. von HCl -Gas in absol. A. kocht, wobei sich nur wenig des obigen Oxims bildet. Sie ist eine pyridinartig riechende Fl., Kp.₁₇ $71-73^\circ$. Pikrat, Nadeln, F. 115° . Chloroaurat, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$, HCl , AuCl_3 , F. 92° . Chloroplatinat, $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}, \text{HCl})_2$, PtCl_4 , F. $211-212^\circ$. Jodmethylat, Nadelrosetten, F. 142° . — Das Verf. ist allgemein anwendbar. Der Rk.-Verlauf ist noch aufzuklären. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1760—62.)

LINDENBAUM.

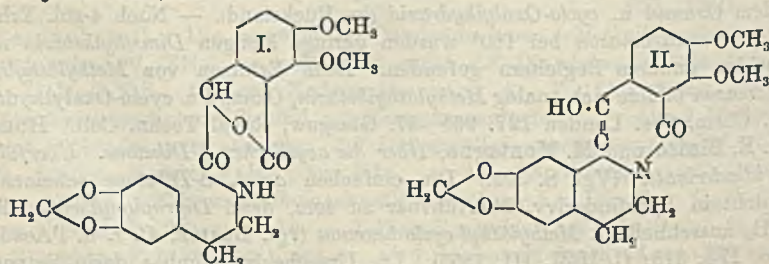
P. Petrenko-Kritschenko und W. Butmi de Kazman, *Eine Modifikation des Hofmannschen Abbaus heterocyclischer Verbindungen*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 329. 48. 1852; C. 1910. I. 1725. 1923. I. 1590.) Das *Triphenylpiperidon* bildet mit Br ein Tribromid, welches beim Kochen seiner Lsg. zu einem ungesätt. aliph. Dibromid aufgespalten wird. Dieses liefert bei der Bromierung *Tetrabromdibenzalacetone*. Die Rk. läßt sich nur so erklären, daß negative Gruppen vor der B. der ungesätt. Verb. ihre Stellung ändern. — *Triphenylpiperidon* liefert bei der

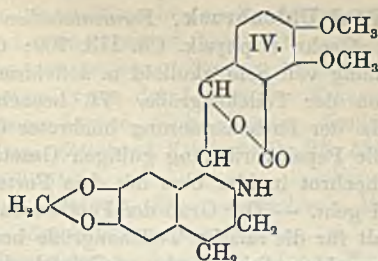
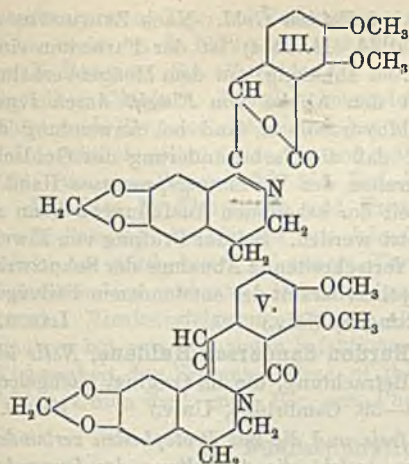


Bromierung mit 3Br_2 ein *Tribromid*, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{ONBr}_3$, aus Chlf. u. Lg. F. 148° , unl. in W., wl. in A. Beim Kochen des *Tribromids* in Chlf. (20 Stdn.) fällt *Bromanilinbromid*, u. aus der filtrierten Lsg. scheidet sich beim Einengen das *Dibromid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{OBr}_2$, aus; aus Eg. F. $145-151^\circ$, unl. in W.; mit Brom entsteht daraus *Tetrabromdibenzalacetone*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{OBr}_4$, F. 210° . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 55. 397—402. 1924.)

TAUBE.

William Henry Perkin jun., Janendra Nath Ray und Robert Robinson, *Eine Synthese des Oxyberberins*. Teil I. (Vgl. PICTET u. GAMS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2036; C. 1911. II. 968.) Das von FREUNDLER (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 465; C. 1914. II. 134) dargestellte β -*Piperonyläthylamid der Mekonincarbon-säure* (I) gibt zwar entsprechend dessen Angabe bei kurzer Behandlung mit P_2O_5 oder Phosphorylchlorid kein Dihydroisochinolinderiv., verändert sich aber bei mehrere Stdn. dauernder Behandlung mit dem letzten auf dem Dampfbade. Der bei Eintragen des Reaktionsprod. in W. abgeschiedene Nd. war dann größtenteils unl. in sd. Eg., u. der Rest, aus h. Anilin kristallisiert, zeigte die Eigenschaften des *Dioxyberberins* (II). Bei anderen Verss. resultierte ein neutrales Prod. nur in





geringerer Menge u. nicht ident. mit Dioxerberberin, während als Hauptprod. eine als Dihydroisochinolinderiv. (III.) angegebene Base erhalten wurde, die bei Red. mit Zn-Staub in sd. Eg., vielleicht über ein Zwischenprod. (IV.), das *Oxyberberin* (V.) lieferte. Der Mechanismus des Vorganges unterliegt noch der Prüfung; jeden-

falls bestätigt diese Synthese die Richtigkeit wichtiger Einzelheiten der jetzt allgemein angenommenen Konst. des *Oxyberberins*, besonders der Stellung der OCH_3 -Gruppen. — Das bei dieser Darst. nach Eintragen in W. ungel. bleibende Prod. wurde durch Krystallisation aus Essigsäure als Kruste von gelben Nadeln vom F. 230° erhalten mit den charakterist. Rkk. des *Methylnoroxyberberins* vom F. 245° (vgl. FALTIS, Monatshefte f. Chemie 31. 557; C. 1910. II. 888), setzt aber dessen F. bedeutend herab u. ist Cl-haltig, wahrscheinlich ein *Chlormethylnoroxyberberin*. (Journ. Chem. Soc. London 127. 740—44. Oxford, Univ. Manchester, Univ.) Sp.

Max und Michel Polonovski, *Über die Aminoxyde der Alkaloide der Tropangruppe*. Diese *Aminoxyde* werden dargestellt, indem man das Alkaloid für sich oder in A. oder Aceton mit H_2O_2 in geringem Überschuß behandelt, nach mehrtägigem Stehen das Lösungsm. bei tiefer Temp. beseitigt, den Rückstand mit Ä. behandelt, umkrystallisiert oder in ein Salz überführt. Sie sind neutral gegen Lackmus, sl. in W. u. A., fast unl. in Ä. Von SO_2 in wss. Lsg. werden sie in bekannter Weise teils zu den Sulfaten der ursprünglichen Basen reduziert, teils in

Sulfonäther mit der Gruppe $\equiv \text{N} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{SO}_2 \end{matrix}$ übergeführt, die schon von sd. W. verseift

werden. — *Hyoscyamin-N-oxyd*, $\alpha_D = -15^\circ$ (in A.), -19° (in W.). Chlorhydrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$, HCl, F. 198° , $\alpha_D = -11,5^\circ$ (in W.). Sulfonäther, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{NS}$, F. 208° , $\alpha_D = -15^\circ$ (in A. bei 75°). Wenn man letzteren bei höherer Temp. darstellt oder verseift, erhält man infolge Racemisierung *Atropinsulfat*. — *Atropin-N-oxyd*, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$, sirupös, hygroskop. Chlorhydrat, F. 192 — 193° . Sulfonäther, F. 205° . — *Tropin-N-oxyd*, auch durch Verseifung des vorigen erhältlich, Krystalle aus A.-Aceton, F. 238° . Chlorhydrat, F. über 280° . Sulfonäther, F. 218° . — *Apoatropin-N-oxyd*, Krystalle aus Aceton, F. 128° . Chlorhydrat, F. 205° . Salicylat, F. 152° . Sulfonäther, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{NS}$, F. 155° . — *Homatropin-N-oxyd*, F. 138 — 140° . Bromhydrat, F. 238° . Sulfonäther, F. 210° . — *Scopolamin-N-oxyd*, sirupös, $\alpha_D = -14^\circ$ (in W.). Bromhydrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$, HBr, F. 153° . Perchlorat, F. 167° . Sulfonäther, sl. in W. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1755—57.)

LINDENBAUM.

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

L. Rosenthaler, *Über die Enzyme*. Überblick über den derzeitigen Stand dieses Forschungsgebietes. (Pharm. Zentralhalle 66. 305—10. Bern.) PFLÜCKE.

Paul Uhlenbruck, *Fermentstudien mit kolloidem Gold*. Nach ZSIGMONDY u. JOEL (Zschr. f. physik. Ch. 113. 299; C. 1924. II. 2454) ist der Farbenton einer Mischung von Schutzkolloid u. *kolloidem Gold* abhängig von dem Mengenverhältnis u. von der Teilchengröße. Vf. beobachtet den Abbau von *Eiweiß* durch *Pepsin* mittels der Farbenänderung hochroter Goldhydrosole u. fand bei Anwendung der für die Pepsinverdauung gültigen Gesetze, daß die Farbenänderung des Goldsoles von hochrot in klar blau mit dem Fortschreiten des Verdauungsprozesses Hand in Hand geht. — Der Grad der Peptisierbarkeit der erhaltenen Ausfällungen kann als Anhalt für die relative Teilchengröße benützt werden. Bei der Prüfung von *Eiweiß*, *Wittepepton* u. *Seidenpepton* ergibt sich eine fortschreitende Abnahme der Schutzwirkg. u. damit parallel eine Verminderung der Peptisierbarkeit der entstandenen Fällungen. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 287—91. Göttingen, Univ.) LASCH.

George Edward Briggs und John Burdon Sanderson Haldane, *Notiz über die Kinetik der Enzymwirkung*. Theoret. Betrachtung, die im Original nachgelesen werden muß. (Biochemical Journ. 19. 338—39. Cambridge, Univ.) HESSE.

W. Palladin und S. Manskaja, *Die freie und die mit Protoplasten verbundene Peroxydase der Pflanzen. Die Bedingungen, welche die Abspaltung der Peroxydase von den Protoplasten und ihren Übergang in den Zellsaft hervorrufen*. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1921. 449—72. — C. 1923. III. 790.) BIKERMAN.

Martin Jacoby und L. Rosenfeld, *Zur Kenntnis der Auxokörperwirkung*. In alkoh. Lsgg. hemmt KCN als Auxokörper die Spaltung von *Harnstoff* in CO_2 u. NH_3 durch Jackbohnenurease bei A.-Konz. über 60%. B. von Zwischenprod. findet nicht statt. (Biochem. Ztschr. 158. 334—36.) LOHMANN.

Otto Warburg, *Über Eisen, den sauerstoffübertragenden Bestandteil des Atmungsferments*. Vortrag deckt sich im wesentlichen mit Biochem. Ztschr. 152. 479; C. 1925. I. 675. Nachzutragen ist, daß die Reversibilität der Zellvergiftung mit HCN auch im Modellvers. besteht (bearbeitet von Shigeru Toda). Die durch HCN völlig hemmbare Rk. zwischen Jodsäure u. Oxalsäure unter B. von CO_2 u. J_2 ist durch Metallkatalyse bedingt, da Zusatz von Spuren Fe zu gereinigten Lsgg. die Rk.-Geschwindigkeit auf den ursprünglichen Wert der ungereinigten Reagentien erhöhen u. Zusatz von HCN wieder völlig hemmend wirkt. Durchlüften der mit HCN vergifteten Lsgg. hebt die Hemmung auf. Es bestehen also lockere Verb. zwischen Fe u. HCN. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1001—11.) LOHMANN.

F. Kmietowicz und J. Tumidajski, *Aktivierung von Profermenten durch Röntgenstrahlen*. Die Profermente des Pankreassaftes werden durch Röntgenstrahlen bestimmter Dosierung sowohl in vivo wie in vitro nicht unerheblich verstärkt. (C. r. soc. de biologie 92. 380—81. Lwow.) OPPENHEIMER.

Isaac Cohen, *Das Vorkommen von Diastase in der Cerebrospinalflüssigkeit*. Diastase kommt in der menschlichen Cerebrospinalfl. während des Lebens äußerst selten vor. Dieses wurde an Kranken ermittelt. Erst 7 Stdn. nach dem Tode wurde in 20% der Fälle Amylase in der Fl. gefunden. (Biochemical Journ. 19. 290—93. London, Middlesex Hospital.) HESSE.

H. Pfeiffer, F. Standenath und R. Weeber, *Über den Peptidasehaushalt unserer Versuchstiere und des Menschen, mit besonderer Berücksichtigung des Epileptikers*. Unterss. an Harnen u. Seren von Epileptikern haben ergeben, daß alle Kranken in der anfallsfreien Zeit eine Glycyl-Tryptophan abbauende Peptidase ausscheiden (weit höhere Durchschnittswerte als bei Gesunden). Nicht die Ausscheidung des Fermentes im Harne an sich, sondern seine zur Zeit der Anfälle eintretende Anhäufung im Körper ist das Bezeichnende bei der Epilepsie. An u. für sich ist diese Anhäufung nicht nur für die Epilepsie spezif., Überschwemmungen mit einer Glycyl-Tryptophan abbauenden Peptidase sind bei einer Reihe von Eiweiß-

vergiftungen am Tier, bei Verbrennungen auch am Menschen nachgewiesen worden. (Klin. Wchschr. 4. 1122—23. Graz, Univ., Landesirrenanst. Feldhof.) FRANK.

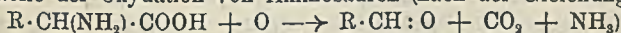
H. Beumer, *Zur Charakteristik der Frauenmilchlipase*. Zu dem durch ihr Verh. gegenüber *Chinin* u. *Atoxyl* gekennzeichneten Typus der Lipase der Frauenmilch gehört auch die colostrale, schwächer wirksame Lipase. Kuh-, Ziegen-, Kaninchen- u. Hundemilch sollen keine Lipasen enthalten. (Ztschr. f. Kinderheilk. 38. 593—96. 1924; Ber. ges. Physiol. 30. 158. Ref. BEHRENDT.) WOLFF.

William P. Thompson und **Frank L. Meleny**, *Eine vergleichende Methode zur Bestimmung der Enzyme von lebenden hämolytischen Streptokokken*. I. *Lipase*. Die Lipase wird durch colorimetr. Verfolgung des p_{H} bestimmt. Junge Kulturen sind besonders wirksam. Die Beziehung zwischen Konz. u. Wrkg. ist etwa eine Gerade. Virulenzsteigerung steigert nicht die Lipasewrkg. Die klin. beobachtete Lipolyse bei entsprechenden Infektionen beruht nicht auf besonders großer lipolyt. Wirksamkeit der Erreger. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 21. 360—61. 1924. Peking, Union med. coll.; Ber. ges. Physiol. 30. 158. Ref. JACOBY.) WOLFF.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

C. B. Lipman und **A. Gordon**, *Weitere Untersuchungen mit neuen Methoden über die Physiologie und Pathologie der Pflanzen*. Bäume werden in verschiedenen Abständen vom Boden (bis zu 2 Fuß) angebohrt u. zwar bis zu $\frac{3}{4}$ des Durchmesser. Nach Reinigung des Bohrlochs wird ein gut passendes Glasrohr in den Anfangsteil des Lochs gesteckt u. mit einem besonderen Wachs abgedichtet. Das Glasrohr wird in Verb. gebracht mit Fl.-Reservoirien, die beliebige Höhe erhalten können. Die Geschwindigkeit der W.-Aufnahme durch den Baum ist von der Höhe des Reservoirs abhängig. 3 l werden z. B. von der Höhe des Bohrlochs aus in 20 Stdn., von 20 Fuß Höhe aus in 12 Minuten resorbiert. Das Resorptionsoptimum liegt anscheinend gerade in der Höhe des betreffenden Baumes. Belaubte Bäume u. trockener Boden sind günstigere Versuchsbedingungen als unbelaubte Pflanzen u. feuchter Boden. Bis zu 63 l sind von einem Baume innerhalb 12 Stdn. — mit in den späteren Stdn. sich ständig vermindender Geschwindigkeit — aufgenommen worden. NaHAsO_4 u. *KJ* konnten auf die beschriebene Weise injiziert werden u. nach 24 Stdn. in allen Teilen des Baumes nachgewiesen werden. Die Blätter nehmen einige Tage nach Zufuhr der As-haltigen Lsg. ein verbranntes Aussehen an. Von Farbstoffen konnten merkwürdigerweise *Methylenblau* u. *Methylengrün* nicht, dagegen mit typ. Verteilung *Eosin* nachgewiesen werden. Hier Abfall der Blätter nach 4 Tagen. Wie bei *KJ* ergeben sich auch bei der Behandlung mit *KCN* oder *Dicyandiamid* vor allem bzgl. Erholung von dem durch die Injektion gesetzten Eingriff starke individuelle Verschiedenheiten. Verss. mit Salzlsgg. (0,3-n.) ergaben, daß *Mg*-Salze unerwartet stimulierend (Blätterwachstum, intensivere Färbung) *Ca*- u. *K*-Salze dagegen, wenigstens in der angewandten Konz., wachstumshemmend wirken. Zur Behandlung chlorot. Bäume wurde mit gutem Erfolg FeSO_4 eingeführt. (Journ. Gen. Physiol. 7. 615—23. Berkeley, Univ. of California.) OPPENHEIMER.

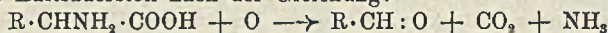
A. Oparin, *Über die regressive Metamorphose der Proteine in keimenden Samen*. (Vgl. OPARIN u. BACH, Biochem. Ztschr. 148. 476; C. 1924. II. 1209.) Vf. untersuchte die Rolle der Oxydation von Aminosäuren (nach der Gleichung:



bei der Zers. eines isolierten Proteins, bei der Autolyse u. beim Keimen der Samen. Zur Förderung der Oxydation setzte Vf. dem System *Chlorogensäure* (vgl. nachst. Ref.) zu, zur Hemmung derselben ließ er den Vorgang in einer O-freien Atmosphäre vor sich gehen. 1. Krystallin. Globulin, proteolyt. Ferment aus Samen der Sonnenblume, Chlorogensäure: die M. des Ammoniak-N nach der Proteolyse ist

mehrere Male größer als ohne Chlorogensäure, die M. des Amino-N bedeutend geringer. — 2. Durch Chlf. u. Toluol getötete Sonnenblumenkeime gaben bei Ggw. von O₂ u. Chlorogensäure mehr NH₃-Stickstoff als in Abwesenheit eines der beiden Körper, dagegen weniger Amino-N. Auch die Substanzen vom Typus der *Oxalyl-aminoessigsäure* (vgl. POLLACK, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 16; C. 1905. II. 815) nehmen bei Ggw. von O₂ u. Chlorogensäure zu. Um aus den Keimen die darin enthaltende Chlorogensäure zu entfernen, wurden sie vor der Autolyse mit absol. CH₃OH extrahiert. — 3. In O₂-haltiger Atmosphäre wird beim Keimen der Sonnenblumensamen mehr Ammoniak-N, mehr Oxalylaminoessigsäure u. weniger Pepton-N gebildet, als in CO₂-Atmosphäre. — Die Rolle der obigen Rk. war also in allen untersuchten Fällen groß. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1922. 525—34.) BIKERMAN.

A. Oparin, *Das grüne Atmungspigment von Helianthus annuus.* (Vgl. vorst. Ref.) Mit NH₃ neutralisierte *Chlorogensäure* (vgl. GORTER, LIEBIGS Ann. 359. 217; C. 1908. I. 1470) nimmt aus der Luft 2 Atome O auf, mit NaOH neutralisierte ca. 3 Atome; im ersten Falle wird sie grün, im zweiten braun. Aus der bei Oxydation des chlorogensauren Ammoniums erhaltenen Säure wurde das Ca-Salz dargestellt u. analysiert: Ca · C₃₂H₃₃O₁₉, um 4 H weniger, als das Ca-Chlorogenat. Laccase oder Phenolase beschleunigen die O₂-Aufnahme. Das grüne Pigment wird durch naszierenden H reduziert. Bei Ggw. der Chlorogensäure werden die Aminosäuren durch Luftsauerstoff nach der Gleichung:



oxydiert. In 2—4 Tagen wird dabei ca. 10—20% des Amino-N von *Glykokoll*, *Alanin*, *Leucin*, *Arginin*, *Asparaginsäure*, *Glutaminsäure*, *Tyrosin*, *Phenylalanin*, *Histidin*, *Lysin* u. *Prolin* in den Ammoniak-N übergeführt; Guanidin u. Harnstoff werden nicht angegriffen. *Glycylglycin* bzw. *Alanyl-alanin* werden bei Ggw. von Chlorogensäure nur langsam oxydiert; im Reaktionsprod. waren anscheinend Oxalylaminoessigsäure bzw. Brenztraubensäure vorhanden. Noch langsamer werden Pepton u. Globulin oxydiert. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1922. 535—46.) B.

S. Manskaja, *Der Einfluß von Saccharose auf das Grünwerden etiolierter Keimlinge des Kürbis, die in verschiedenen Stadien des Keimens isoliert wurden.* (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1921. 473—84. — C. 1923. I. 1285.) BIKERMAN.

W. Palladin (†), *Einfluß des Lichts auf das Wachstum etiolierter und grüner in verschiedenen Wachstumsstadien isolierter Keimblätter des Kürbis, sowie auf die Chlorophyllbildung in denselben.* (Vgl. vorst. Ref.) Isolierte Keimblätter wurden vor dem Vers. u. nach 6tägigem Wachstum gewogen: G₀ bzw. G₁. Nach dem Vers. wurde auch die relative Menge der Trockensubstanz bestimmt: G'. Die Keimblätter wurden aus 2 Tage lang in W. gelegenen Samen (1. Stadium), aus 13 bzw. 22 bzw. 30 Tage lang in der Erde gewachsenen Pflanzen (2. bzw. 3. bzw. 4. Stadium) herausgenommen. Ergebnisse:

	1. Stadium	2. Stadium	3. Stadium	4. Stadium
G ₀	100	145	207	196
G ₁ (Dunkeln)	212	239	263	—
G ₁ (Licht)	256	335	304	—
G' (Dunkeln)	38,7%	16,1%	7,8%	—
G' (Licht)	32,6%	14,3%	7,1%	—
Farbe (Licht)	grünlich	grün	grünlich	grünlich u. gelb

Das Wachstum isolierter Keimblätter wird also dann am stärksten durch Licht gefördert, wenn auch die Chlorophyllbildung durch Licht am stärksten begünstigt wird (2. Stadium); wenn die Farbe der im Licht u. der im Dunkeln wachsenden Keimblätter nicht sehr verschieden ist, so sind auch ihre MM. nur wenig verschieden. Das 2. Stadium ist außerdem durch erhöhte Wasseraufnahme (Abnahme

des G') gekennzeichnet. Die beim Vers. verwendete Nährlsg. (Leitungswasser, verd. Rohrzuckerlsg.) hat nur eine untergeordnete Bedeutung. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1922. 547—68.)

BIKERMANN.

J. J. Theron und J. V. Cutler, *Ein Beitrag zu unserer Kenntnis von der Funktion des Nicotins in der Tabakpflanze*. Über die Rolle der Alkaloide in der Pflanze stehen sich noch heute verschiedene Ansichten gegenüber. Zur Klärung der Frage untersuchten Vf. den Nicotingehalt von Tabakpflanzen in verschiedenen Entwicklungsstadien. Bis zur Blütezeit stieg der Gehalt, um während der Samenbildung abzunehmen. Daneben war eine Translokation in die Früchte deutlich erkennbar. Ähnlich den ungiftigen N-haltigen Verbb. im Getreide dürfte das Nicotin also als Aufspeicherungsprod. wirken, das im Bedarfsfalle wieder verzehrt wird. (Chem. News 130. 327—28. Potchefstroom [Südafrikan. Union].) HERTER.

Otto Meyerhof, *Über den Zusammenhang der Spaltungsvorgänge mit der Atmung in der Zelle*. Vortrag. Wie in jedem tier. Gewebe besteht auch bei der Gärung der Hefe ein Zusammenhang zwischen Spaltungsvorgängen u. der Atmung. Die Atmung der Hefe beträgt in Phosphat-Zuckerlsg. bei der Bier-Unterhefe 1—2%, bei der Oberhefe etwa 5%, bei der Preßhefe über 10% des in N₂ vergorenen Zuckers. Ein Molekül O₂ schützt dabei 1/2—1 Zuckermol. vor der Spaltung. Die Resynthese der Spaltprod. in Kohlehydrat verläuft wahrscheinlich über die Brenztraubensäure. — Auf die Atmungsgröße der Hefe reduziert, trifft also PASTEURS Hypothese, daß in Ggw. von O₂ die Gärung verhindert wird, im Gegensatz zu den späteren Anschauungen in ihrem Kern zu. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 991 bis 1001.)

LOHMANN.

U. Pratolongo, *Die alkalische Chlorose des Weinstocks*. Unter den Chlorosen, die verschiedene u. nicht immer bekannte Ursachen haben kann, sticht die durch zu große Alkalität des Bodens verursachte deutlich hervor. Es ist nicht „Kalkchlorose“, sondern „Alkalitätchlorose“; mit steigender Alkalität werden die Eisenverbb. des Bodens allmählich immer unlöslicher, wogegen sich die Pflanze durch starke CO₂-Entw. oder durch B. organ. Säuren wehrt. — Vf. gibt von 15 Stellen, wo Chlorose auftrat, die pH, die geolog. Formation u. Bodenart, die Menge CaO u. CO₂. pH steigt bis 9,0, der häufigste Wert ist 8,6. Die europ. Weinstöcke sind resistenter als die amerikan. oder Bastarde zwischen beiden. Bei 8,5—8,6 bleiben die europ. Stöcke meist gesund, wenn sie nicht auf amerikan. Stöcke aufgepfropft sind; bei 8,8—9,0 sind sie meistens sehr chlorot. Am meisten Interesse bieten die Böden, die stark alkal. Gestein enthalten. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma. [6] 1. 238; C. 1925. I. 2722.) Der Kalkgehalt des Bodens scheidet als Ursache der hohen Alkalität aus, also sollte man nicht mehr von „Kalkchlorose“ sprechen. Nur Hydromagnesit kann die hohen Werte von pH erklären. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma. [6] 1. 319—22. Mailand, R. Ist. Sup. Agrar.)

W. A. ROTH.

W. Palladin, *Einfluß des Lichts auf das Wachstum und den Stoffwechsel der vom Stengel abgetrennten etiolierten Bohnenblätter*. I. u. II. Mitt. I. Krit. Bericht über den gegenwertigen Stand des Problems der Lichteinwirkung auf das Pflanzenwachstum. II. Die abgeschnittenen Blätter schwammen auf der Oberfläche einer Nährlsg. Von Zeit zu Zeit wurde ihr Gesamt- u. Trockengewicht (G₁ bzw. G₂) gemessen; die Differenz gab den Wassergehalt an. 1. Nährlsg.: 0,25-n. Saccharose. Die Zunahme des G₁ u. G₂ während 2 erster Tage ist durch Sonnenbestrahlung kaum beeinflußt, in den nächsten 2 Tagen bleibt die Wachstumsgeschwindigkeit im Licht konstant, fällt im Dunkeln um ca. 50%. Die 2 Tage lang im Licht gebliebenen Blätter wachsen, 2 folgende Tage im Dunkeln aufbewahrt, mit einer mittleren Geschwindigkeit (ca. 80% der Geschwindigkeit im Licht.) Das Verhältnis der Zunahme von G₁ zur Zunahme von G₂ war im Licht u. im Dunkeln gleich. — 2. Nährlsg.: 1%ig. Saccharose. In den ersten 3 Tagen war die G₁-Zunahme im

Licht um ca. 25% höher, als im Dunkeln, die Zunahme von G_2 war um ca. 325% höher. In folgenden Tagen war eine allgemeine Geschwindigkeitsabnahme des Wachstums zu verzeichnen. — 3. Nährsg.: 2%ig. Saccharose. Statt loser Blätter wurden Wachstumkegel mit benachbarten Blättchen verwendet. Im Licht wurde in 9 Tagen um ca. 24% mehr Trockensubstanz gebildet, als im Dunkeln. — 4. Nährsg.: ca. 15%ig. Glycerin. Abgeschnittene Blätter. Die G_1 -Zunahme im Licht um ca. 42% größer (6 Tage), die G_2 -Zunahme um ca. 22% größer. — Da beim Wachstum auf der Saccharoselsg. G_2 proportional G_1 wächst, so lassen die vom Vf. (Rev. Gén. de Botanique 11. 81 [1899]) gemachten Analysen der auf Saccharoselsg. wachsenden etiolierten Blätter auf die Änderung der Zus. vom Wachstum schließen. Es ergibt sich, daß die Zunahme der Eiweißstoffe sich zur Zunahme von G_1 im Licht u. im Dunkeln gleich verhält, daß also die Eiweißsynthese vom Licht nur soweit beeinflußt wird, als es das Wachstum befördert. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6.] 1919. 647—56. 959—90. Charkow.) BIKERMAN.

M. Gutstein, *Das Ektoplasma der Bakterien*. 3. und 4. Mitteilung. *Morphologie und Aufbau des Ektoplasmas der grampositiven Bakterien. Zugleich ein Beitrag zur Theorie der Beizenfärbung*. (2. vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 94. 145; C. 1925. I. 2313.) Nach morpholog. Feststellungen mittels der vom Vf. angegebenen Ektoplasmafärbung geht er auf den chem. Aufbau des Ektoplasmas ein. Auf Grundlage der chem. Färbetheorie, die er gegen die erhobenen Einwände verteidigt, sieht er durch seine Verss. die Ggw. einer bas. u. einer sauren Substanz im Ektoplasma für erwiesen an, da es sich sowohl mit sauren Farbstoffen (Pikrinsäure-Guineagrün, Phosphin-Guineagrün), als auch mit bas. (Carbolfuchsin- $K_4Fe(CN)_6$, Victoriablau) ohne Hilfe einer Beize isoliert nachweisen läßt. Cellulose ist nicht vorhanden, anscheinend auch kein anderes Kohlenhydrat außer dem in Nucleoproteiden, die mit 25%ig. HCl entfernt wurden, enthaltenen. Der einzige saure Körper ist das schon früher nachgewiesene gramfeste Lipoid, ein Phosphatid, wahrscheinlich *Lecithin*. — Die Beizenfärbungen beruhen auf einer Tripelverb. Mittels saurer Beize wird ein bas. Gewebsbestandteil mit bas. Farbstoffen gefärbt, bei den bas. Beizen ein saurer Bestandteil mit einem sauren Farbstoff. — Die Sporenhüllen der grampositiven Bakterien bestehen ebenfalls aus einer bas. Grundsubstanz, die chem. an ein saures gramfestes Lipoid gebunden ist. — Außerdem enthalten die grampositiven Bakterien im Zelleib ein gramnegatives, ebenfalls saures Lipoid, an den künstlich gramnegativ gemachten Bakterien durch bas. Farbstoffe nachweisbar. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 95. 1—20. 1 Tafel. Berlin, Univ.) SPIEGEL.

F. Lewy, *Über die spezifische Arzneifestigkeit der Pneumokokken*. I. Mitteilung. *Zur Methodik der Festigung gegen Optochin*. Längere Optochinbehandlung von Pneumokokken in vitro führt zwar oft zu hochgradiger Unempfindlichkeit gegen Optochin, aber auch zu einem Sturz der Virulenz, zum Auftreten der mit den anämolyt. Streptokokken ident. Modifikation B. Echte spezif. Arzneifestigung, wobei die hohe Mäusepathogenität erhalten bleibt, wird durch einen regelmäßigen Turnus der Einw. von Optochin u. folgender Mäusepassage erreicht. Die Festigkeit bleibt dann bei weiterer Fortzüchtung in optochinfreien Nährböden u. selbst bei gehäuften Tierpassagen längere Zeit. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 43. 196—209. Berlin, Inst. f. Infektionskrankh. ROBERT KOCH.) SPIEGEL.

F. Lewy, *Über die spezifische Arzneifestigkeit der Pneumokokken*. II. Mitteilung. *Die Beziehung zwischen chemischer Konstitution und Arzneifestigkeit*. (I. vgl. vorst. Ref.) Chinin u. Hydrochinin haben einen gewissen, nicht hohen Grad von spezif. Wrkg. auf Pneumokokken. Die spezif. Wrkg. des Optochins wird aufgehoben durch eingreifendere chem. Veränderungen der Seitenkette (höhere Homologe) oder des Kernes (Aufhebung des a. C-Atoms 3), Übergang des 3-wertigen N des Chinu-

clidinkernes in 5-wertigen. Die Arzneifestigkeit des benutzten Stammes zeigte sich auch gegenüber hochwirksamen, den Chinaalkaloiden chem. fernstehenden Verbb. (9-Aminoacidinderivv.) streng spezif., woraus auf Vorhandensein mehrerer Chemoceptoren im Pneumococcus geschlossen werden kann. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 43. 243—52. Berlin, Inst. f. Infektionskrankh. ROBERT KOCH.)

SPIEGEL.

Selman A. Waksman und **S. Lomanitz**, *Beitrag zur Chemie des Abbaus von Eiweißstoffen und Aminosäuren durch verschiedene Gruppen von Kleinlebewesen.* Die Rkk. werden durch Best. der NH_4 , des Amino-N-Rückstands, des Wachstums der Organismen u. der Abnahme der Dextrose in den Nährsgg. verfolgt. Die beiden Pilze *Trichoderma koningi* u. *Zygorhynchus molleri* machen aus Eiweiß u. den verschiedenen Aminosäuren N u. C nutzbar; Wachstum u. NH_4 -Anhäufung hängen bei Abwesenheit von Kohlenhydraten von dem verfügbaren C des Aminosäuremols ab. — *B. cereus* u. *B. fluorescens* verhalten sich verschieden; der erstere greift $\text{CH}_2 \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ nicht, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ u. $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ nur wenig an; während Casein u. andere natürliche Eiweißstoffe sehr schnell abgebaut werden. *B. fluorescens* verhält sich gerade umgekehrt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Bakterien wird Casein sehr schnell zu NH_4 abgebaut; der erstere hydrolysiert das Eiweiß zu Derivaten, die dann durch letzteren abgebaut werden. — Die NH_4 -Anhäufung kann nur dann als ein Zeichen der spaltenden Kraft der Mikroorganismen angesehen werden, wenn der C-Gehalt der Nährsg. in Betracht gezogen wird. — *Actinomyces viridochromogenus* (KRACHINSKY) ist fähig, sowohl Aminosäuren als auch Proteine als Nährstoffquelle zu benutzen. (Journ. Agricult. Research 30. 263—81.)

TRÉNEL.

H. Wolff, *Der Verwendungsstoffwechsel säurefester Bakterien.* V. Mitt. *Über den quantitativen Verwendungsstoffwechsel des Timotheebazillus und des Trompetenbazillus.* Für den Verwendungsstoffwechsel des Timotheebazillus sind K u. Na entbehrlich; von S u. Mg sind 0,01% erforderlich, von P, N u. C ist 10fache Menge. (Biochem. Ztschr. 158. 319—33. Frankfurt a. M., Univ.)

WOLFF.

J. Morgenroth, **R. Schnitzer** und **E. Berger**, *Über chemotherapeutische Antisepsis und Zustandsänderung der Streptokokken.* Virulenzsturz bei hämolyt. Streptokokken mit Übergang in den anhäemolyt. Zustand ist in vitro bei Behandlung mit *Rivanol* in der üblichen Anordnung (mit gelöstem *Rivanol*) nur selten zu beobachten; es handelt sich dann um längere Zeit auf künstlichen Medien fortgezüchtete „gealterte“ Stämme. Dagegen findet bei Verwendung von an zellige Elemente gebundenem *Rivanol* vielfach außerordentlich starke „Vergrünung“, Übergang in die für Mäuse nicht virulente anhäemolyt. Form statt. Wahrscheinlich findet eine durch die stark adsorbierenden zelligen Zusätze hervorgerufene Umstimmung der Erreger zu einem labilen, modifikationsbereiten Zustande statt, in dem sie besonders leicht im Sinne des Virulenzsturzes reagieren. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 43. 209—23. Berlin, Inst. f. Infektionskrankh. ROBERT KOCH.)

SPIEGEL.

Kiyoshi Yokota, *Zur Kenntnis der Arzneifestigkeit des Vibrio Nasik.* Ein Stamm des genannten *Vibrio* wurde durch fortgesetzte Behandlung in vitro mit *Eucupin* (I), *Methylenblau* (II), *Trypaflavin* (III) u. *Pyoktanin* (IV) an starke Konz. dieser bactericiden Mittel gewöhnt. Mit I u. II resultierten Stämme von allgemein erhöhter Resistenz gegenüber verschiedensten bactericiden Agenzien, mit III u. IV solche von relativer Spezifität der Unempfindlichkeit, die aber gleichzeitig in ihrem kulturellen Verh. tiefgreifend verändert waren. Von echter Arzneifestigkeit kann daher in allen 4 Fällen nicht die Rede sein, denn bei einer solchen soll die Aufhebung der spezif. Empfindlichkeit das einzige Merkmal der hervorgerufenen Veränderung

sein. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 43. 224—35. Berlin, Inst. f. Infektionskrankh. ROBERT KOCH.) SPIEGEL.

Vittorio Pettinari, *Über das Haemolysin der Pilze*. Die mit den verschiedensten eßbaren u. giftigen Pilzen durchgeführten Verss. ergaben, daß das *Amanita-Haemolysin* nicht ein spezif. tox. Prinzip darstellt, sondern ein n. Bestandteil der Pilze ist. Sein Gehalt in der Pflanze nimmt von der Oberhaut über die Lamellen zum Stiel ab. Es ist teilweise flüchtig, so daß beim Trocknen Verluste eintreten. In Tierverss. waren tox. Eigenschaften nicht nachweisbar. Speziell in *Amanita phalloides* war entgegen dem Schrifttum kein flüchtiges Gift nachweisbar. (Arch. Farmacologia speriment. 39. 162—72. Paria.) GRIMME.

Amé Pictet, Werner Scherrer und Louis Helfer, *Über die Gegenwart von Argon in den Gasen der alkoholischen Gärung der Glucose*. Schon PASTEUR (Ann. Chim. et Phys. [3] 58. 323 [1860]) hatte beobachtet, daß das bei der alkoh. Gärung der Glucose entstehende Gas nicht völlig von KOH absorbiert wird, u. das Restgas für N gehalten. Vf. haben zunächst Glucose mittels Preßhefe in bekannter Weise (unter Verwendung von ausgekochtem W.) vergoren u. festgestellt, daß 1,24% des Gases nicht von KOH absorbiert wurden. Darauf wurden größere Mengen dieses Restgases hergestellt. Es enthielt keine verbrennbaren Bestandteile. Mit alkal. Pyrogallolsg. wurden 27,2% Sauerstoff entfernt. Den Rest vermischte man mit O im Überschuß, ließ über KOH so lange Funken durchschlagen, bis das Vol. sich nicht mehr änderte, u. entfernte den O. Es waren 70,2% Stickstoff verbrannt worden. Der Rest von 2,6% bestand, wie das Spektrum zeigte, aus reinem Argon. Die Zus. des Gases entsprach annähernd der der atm. Luft. Daher wurden die weiteren Verss. in einem ganz aus Glas gearbeiteten, jede Berührung mit Luft ausschließenden App. ausgeführt. Es ergab sich, daß die Menge des nicht von KOH absorbierbaren Gases u. das Verhältnis von O zu N in demselben stark variieren. Beschaffenheit der Hefe, Schnelligkeit der Gärung, Temp. usw. scheinen von Einfluß zu sein. Stets aber wurde Ar untrüglich festgestellt, u. es kann keinesfalls aus der Luft herrühren. Sollte es auch nicht, was noch festzustellen ist, der Hefe entstammen, so bildet es sich im Verlauf der Gärung aus einer der anwesenden Substanzen. Als wahrscheinlichste Quelle käme das K in Betracht, das radioakt. ist, β -Strahlen aussendet u. sich im At.-Gew. nur um ca. 1 vom Ar unterscheidet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1629—32.) LINDENBAUM.

E₃. Tierphysiologie.

L. Haberlandt, *Über ein Sinus-Hormon des Froschherzens*. Wss. Extrakt des Herzsinus von Fröschen wirkt auf die Kontraktionen der Herzkammern, die an der Straubschen Kanüle arbeiten, beschleunigend, pulsverstärkend (u. U. Extrasystolen) u. erregt an der vorher stillstehenden Herzkammer automat. Pulse. Der im Sinus gebildete Erregungsstoff ist spezif. u. kann daher als Hormon bezeichnet werden. (Ztschr. f. Biologie. 82. 536—44. Innsbruck, Univ.) WOLFF.

E. Philipp, *Ein Beitrag zur hormonalen Wirkung der Placenta auf die Brustdrüse*. Einige der Frauen mit Genitalkrebs, denen Placentastücke in die Bauchwand gepflanzt wurden, um eine Sensibilisierung des Carcinoms für Strahlen zu erzielen, reagierten u. a. mit B. von Colostrum. Milch wurde nicht gebildet. (Zentralbl. f. Gynäk. 48. 2527—28. 1924. Berlin, Univ. Ber. ges. Physiol. 30. 121. Ref. Poos.) WOLFF.

S. Belfanti, *Die Sekretion der Hardserschen Drüse unter dem Einfluß einiger Substanzen*. Aalserum regt die Funktion dieser Drüse beim Meerschweinchen an, aber nicht beim Kaninchen. Natürliches Muscarin intravenös führt bei Meerschweinchen zu einer milchigen Sekretion dieser Drüse, dagegen wirken 100fache Dosen des künstlichen Muscarins kaum so. $(NH_4)_2SO_4$ intravenös gibt beim Meer-

schweinechen weder Tränenfluß nach Sekretion der Harderschen Drüse, *Trimethylaminjodhydrat* nur ersteren, *Tetramethylammoniumjodid* beides, ebenso *Tetramethylammoniumformiat* u. *Tetramethylammoniumbenzoat*. Vielleicht beruht auch die Wrkg. des Aalserums auf einem Deriv. der Tetraalkylammoniumgruppe. (Biochem. Ztschr. 158. 435—42. Mailand, Serotherapie. Inst.) WOLFF.

Samuel Leites, *Die Elektrolyte und die kardiovaskuläre Adrenalinwirkung*. (Vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 44. 319; C. 1925. I. 1417.) Durch Einführung von Adrenalin mit an sich auf das kardiovaskuläre System nicht einwirkenden Dosen von CaCl_2 , KCl , NaCl , MgCl_2 wird die kardiovaskuläre Rk. auf Adrenalin abgeschwächt, dagegen durch entsprechende Dosen von Na_2HPO_4 verlängert. Dieser Einfluß der Elektrolyte auf die Adrenalinwrkg. erfährt keine Veränderung nach Vagusdurchschneidung. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 45. 641—47. Charkow, Staatl. Psychoneurolog. Inst.) WOLFF.

Ernst Andersen, *Das Gemeinsame der Strahlen-, Proteinkörper- und Insulinwirkung*. Der Strahlen-, Proteinkörper- u. Insulinwrkg. gemeinsam ist eine stärkere oder schwächere Acidose im Blute, der nach wenigen Stdn. eine Alkalose folgt. (Münch. med. Wchschr. 72. 846—48.) FRANK.

Ferdinand Bertram, *Über Aktivierung des Insulins durch Eiweißkörper*. Eine Mischung von *Insulin* mit Eiweißkörpern zeigte in Verss. an Diabetikern u. an n. Kaninchen eine deutliche Verstärkung u. Verlängerung der Insulin-Wrkg. Eiweißkörper allein injiziert haben keinen Einfluß auf den Ablauf der Blutzuckerkurve bei Diabetikern. *Insulin* u. Eiweißkörper getrennt injiziert ergeben keine verstärkte *Insulin*-Wrkg. (Klin. Wchschr. 4. 1106—9. Hamburg, Univ., Krankenh. St. Georg.) FRANK.

Eugen Baráth, *Über glykämische und paradox-glykämische Wirkungen des Adrenalins nach intravenöser Injektion kleiner Mengen und über die Dissoziation der hyperglykämischen und pressorischen Wirkung desselben*. Bei intravenöser Injektion kleiner Adrenalinmengen (0,02—0,01 mg) kommt meistens nur eine schwache Erhöhung der Blutzuckerwerte zustande, oft aber keine, bisweilen sogar Senkung. Auffallenderweise bleibt bei den Fällen mit Blutzuckersenkung die blutdrucksteigernde Wrkg. des Adrenalins gut ausgeprägt (amphotrope Wrkg.?). (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin. 45. 602—7. Budapest, Pázmány-Péter-Univ.) WOLFF.

R. Arnold und P. Gley, *Über die Herkunft des Adrenalins*. *Tyrosin*, *Phenylalanin*, *Dioxyphenylalanin*, *Tyramin*, *Inosit* haben keinen Einfluß auf Adrenalinbildung in der Nebenniere. (C. r. soc. de biologie 92. 1413—14. Paris.) OPPENHEIMER.

Issin Nakada, *Über den Adrenalinegehalt der Nebennieren bei tuberkulösen Meerschweinchen*. Die Nebennieren der infizierten Tiere sind im Durchschnitt etwas leichter u. enthalten erheblich weniger Adrenalin als die der Kontrolltiere. (Scient. reports from the government inst. f. infect. dis. 2. 503—511. 1923. Tokyo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 30. 117—18. Ref. FROMHERZ.) WOLFF.

A. Tournade und M. Chabrol, *Beweis der physiologischen Adrenalinämie selbst durch die Methode von Gley und Alf. Quinquaud*. (Vgl. S. 198.) Vff., Anhänger der Ansicht, daß die Nebennieren Adrenalin in wirksamer Menge ins Blut abgeben, ohne irgendwie in einem Reizzustand sich zu befinden, glauben hier mit den Methoden, der sich die Gegner dieser Ansicht bedienen, einen neuen Beweis für ihre früheren Beobachtungen bringen zu können. (Kurven.) (C. r. soc. de biologie 92. 1041 bis 1044. Alger.) OPPENHEIMER.

R. Arnold und P. Gley, *Verstärkung der vaso-konstriktorischen Wirkung des Adrenalins durch Kreatin und Kreatinin*. Zusatz von Kreatin oder Kreatinin zu Adrenalinlösungen läßt eine stärkere Blutdruckwirkung in Erscheinung treten, als die zusatzfreie Lsg. hervorruft. (C. r. soc. de biologie 92. 1415—16. Paris.) OPP.

K. Dresel, *Zum Blutchemismus der pharmakologischen Vagusreizung*. Erwidern auf die Arbeit von VOLLMER (vgl. Klin. Wechschr. 3. 2285; C. 1925. I. 537.) Klin. Wechschr. 4. 1066—67. Berlin, Charité.) FRANK.

G. Fontès und A. Yovanovitch, *Über die wahrscheinliche Abwesenheit von Ammoniak im fließenden arteriellen Blut*. N-Best. mit der minutiösen Methode von YOVANOVITCH. Bei unmittelbar nach der Entnahme untersuchtem Blut werden nur Spuren NH_3 -N gefunden. Größere Mengen entstehen im Blut außerhalb des Körpers (Fehlerquelle früherer Best.) (C. r. soc. de biologie 92. 1406—8. Straßburg, Biol.-chem. Inst.) OPPENHEIMER.

René Fabre, *Beitrag zum Studium des im Blute enthaltenen Aldehyds*. (Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 429—35. — C. 1925. I. 1220.) SPIEGEL.

H. J. Bing und H. Heckscher, *Der Fett-Cholesteringehalt des Blutes bei Patienten mit Morbus Basedowii*. Bei solchen Kranken ist die Blutfett-Cholesterinmenge, die Größe des primären Ätherextraktes, in der Regel gering, nahe der unteren Grenze der Norm (0,06%), bisweilen noch darunter. Die alimentären Steigerungen nach 1 g/kg Milchfett sind anscheinend kürzer dauernd als n. Ein Rückgang der Basedowsymptome ist von einem Anstieg des Fett-Cholesteringehaltes des Blutes begleitet, bisweilen bis über die Norm. (Biochem. Ztschr. 158. 403—16.) WOLFF.

H. Heckscher, *Untersuchungen über den Fett-Cholesterin-Gehalt des Blutes bei thyreoidectomierten Pferden*. Bei solchen Pferden ist der Blutfett-Cholesteringehalt vermehrt, auch bei sehr fettarmem Futter. Nach Fütterung mit Fett steigt ebenso wie in analogen Fällen beim Menschen die Blutfett-Cholesterinmenge über die Norm. (Biochem. Ztschr. 158. 417—21.) WOLFF.

Hans Heckscher, *Über die Fett-Cholesterin-Menge des Blutes bei Kretinen*. Bei halberwachsenen u. erwachsenen Kretinen findet sich regelmäßig eine mäßige Erhöhung der Fett-Cholesterinmenge des Blutes, bei kretin. Kindern meist nicht. Bei Kretinoiden ist diese Steigerung geringer u. nicht so konstant. (Biochem. Ztschr. 158. 422—27.) WOLFF.

G. Endres und H. Lucke, *Die Regulation des Blutzuckers und der Blutreaktion beim Menschen*. III. Mitt. *Die Blutzuckerregulation bei Änderungen der Blutreaktion*. (II. vgl. S. 313.) Im Gefolge der Überventilationsalkalose tritt zunächst stets Hypoglykämie ein, in der Hälfte der Fälle daran anschließend geringe Hyperglykämie. Im natürlichen Schlaf ist der Blutzuckerspiegel bis 25% seines Tagwertes erhöht, wahrscheinlich durch Reaktionsverschiebung des Blutes. Die Wechselbeziehungen zwischen dem Regulationsmechanismus der Blutr. u. dem des Blutzuckers sind nicht immer gleich stark u. gegenseitig. Im allgemeinen ist die Zuckerregulation viel stärker beeinflussbar durch Reaktionsveränderungen des Blutes als der Regulationsmechanismus der Blutr. durch Verschiebungen des Blutzuckerspiegels. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 45. 669—81. Greifswald, Univ.) WOLFF.

Erik M. P. Widmark und Olof Carlens, *Durch Lufteinblasen in das Euter milchgebender Tiere hervorgerufene Hyperglykämie*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 156. 454; C. 1925. I. 2496.) Diese so hervorgerufene Hyperglykämie führt zu Übergang von Kohlenhydraten in den Harn, die bisweilen vergärbare sind. Es handelt sich dann um Glucose, bei Nichtvergärbbarkeit um Lactose. (Biochem. Ztschr. 158. 3—10. Lund, Med.-chem. Inst.) WOLFF.

Kenneth C. Blanchard, *Die konservierende Wirkung von Alkali auf die Blutzellen von Limulus*. Zusatz von 0,01—0,005-n. NaOH zu isoton. NaCl- oder Zuckerlsgg. mit NaCl oder zu isoton. Harnstofflsgg. mit NaCl- oder KCl-Zusatz verhindert die auflösende Wrkg. auf die Amöbocyten von Limulus, vielleicht durch Behinderung der amöboiden Aktivität der Zellen. (Proc. of the soc. f. exp. biol.

a. med. 21. 243—45. 1924. St. Louis, Washington Univ. Ber. ges. Physiol. 30. 87. Ref. GROLL.) WOLFF.

Bernhard Stuber, Fritz Focke und Chien Shen, *Untersuchungen zur Lehre von der Blutgerinnung*. XIII. Mitt. *Über das Serum-Metathrombin*. (XII. vgl. Biochem. Ztschr. 155. 477; C. 1925. I. 2571.) Monate alte, bei Zimmertemp. offen stehende Sera, die demgemäß völlig verfault waren, lieferten nach der Alkoholmethode ALEXANDER SCHMIDTS noch immer regelmäßig wirksames Thrombin. Die Reaktivierung des absterbenden Serums ist möglich durch Entfernung von durch Zers. des Serums bedingten, gerinnungshemmenden Substanzen, grobenteils aber durch Änderung des kolloidalen Zustandes der alternden Serumeiweißkörper. Der Begriff Metathrombin wird daher wie der des Thrombins abgelehnt. (Biochem. Ztschr. 157. 156—65. Freiburg i. B., Med. Klin.) WOLFF.

Edward C. Mason und Reed Rockwood, *Physikalisch-chemische Probleme der Hämolyse*. Das Hämoglobin der Erythrocyten wird nicht durch eine semipermeable Membran in der Zelle zurückgehalten; osmot. Schwankungen sind keine ausreichende Erklärung für die hämolyt. Vorgänge. Hämoglobin u. Stroma befinden sich in einer Art Absorption. Mit primären Kaliumphosphat; vorbehandeltes Kaolin vermag Hämoglobin aus seiner Lsg. zu absorbieren. Die Kombination Stroma-Hämoglobin ist auch von der $[H^+]$ abhängig; optimale $pH = 7,3-8,0$. Salze üben eine deutliche Schutzwirkg. gegen Säure- u. Alkali-hämolyse aus. Serum schützt gegen Na-Oleat, offenbar durch direkte Zusammenwirkg. von Serum u. Oleat. Bei der Kombination Stroma-Hämoglobin handelt es sich nach alledem um eine physikal-chem. Absorption. (Journ. of laborat. a. clin. med. 10. 10—18. 1924; Ber. ges. Physiol. 30. 167—68. Ref. SELIGMANN.) WOLFF.

Reed Rockwood, *Physikalisch-chemische Probleme der Hämolyse*. II. *Ultramikroskopische Hämolysestudien*. Manche als „gekerbt“ bezeichneten Zellformen stellen schon Stadien der Stromatolyse da. Stromatolyse u. Hämolyse sind voneinander unabhängige Prozesse. Bei manchen Hämatolyticis ist die Stromatolyse ausgesprochener als bei anderen. Schwach hyperton. Salzlsgg. bewirken Einkerbungen u. Schrumpfungen, in stärkerer Konz. Aufblähung der Zellen u. Hämolyse. Die autolyt. Hämolyse kann durch bestimmte Konz. hyperton. Salzlsgg. verhütet werden. Die Stromatolyse geht der Hämolyse oft längere Zeit voraus. Auch ultramkr. zeigte sich, daß der Vorgang der Hämolyse u. U. reversibel ist. (Journ. of laborat. a. clin. med. 10. 19—31. 1924. Rochester, Mayo Clin.; Ber. ges. Physiol. 30. 168. Ref. SELIGMANN.) WOLFF.

Charu Brata Ray, *Der Globulingehalt des Serums bei Kala-azar*. Dieser Globulingehalt ist vermehrt, aber nicht der Gesamt-Proteingehalt. Euglobulin beträgt 40—50% statt n. 7—8% des Gesamtglobulins. (Indian med. gaz. 59. 387 bis 391. 1924; Ber. ges. Physiol. 30. 92. Ref. ZIEMANN.) WOLFF.

Hans Schmidt, *Die Steigerung der Antikörperbildung durch intravenöse Manganchlorür-Einspritzungen*. Die Beobachtungen von WALBUM u. MÖRCH (Ann. Inst. Pasteur 37. 396; C. 1923. III. 263) über Verstärkung des Diphtherieantitoxingehaltes bei immunisierten Pferden durch Injektion von $MnCl_2$ werden bestätigt u. auch auf die Darst. von Tetanusantitoxin ausgedehnt. Das Maximum der Wrkg. zeigt sich in beiden Fällen 1 Stde. nach der Einspritzung u. hält sich auf der erreichten Höhe ca. $\frac{1}{2}$ —1 Stde. — Bei Immunisierung des Pferdes mit Meningokokken wird durch $MnCl_2$ die Komplementbindungsfähigkeit gegenüber Meningokokkenextrakt gesteigert. — Bei Kaninchen, die mit Typhusbacillen oder Pneumokokken vorbehandelt waren, trat nach $MnCl_2$ starke Steigerung des Agglutinationstüters auf, aber so schnell, daß Vf. hier eher zur Annahme einer unspezif. Reizwirkg. neigt. Auf B. von Hämolyse beim Kaninchen hatte $MnCl_2$ keinen Einfluß. — Die Fähigkeit von Meerschweinchenserum, als Komplement bei Hämolyse zu wirken, wird durch

intrakardiale Einspritzung von $MnCl_2$, vorübergehend geschwächt. — Das Verf. wird danach vorläufig nur bei Herst. von antitox. Seren empfohlen, nicht für Gewinnung anderer Antikörper. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 95. 74—81. Marburg [Lahn], Inst. f. exp. Therap. EMIL v. BEHRING.) SPIEGEL.

Hans Fernbach und Erich Hässler, *Zur Frage der Antikörperbildung in der Haut*. Vf. schließt aus seinen Immunisierungsverss. mit Ruhrvaccine bei intracutaner u. intramuskulärer Anwendung, daß sehr wahrscheinlich Zellen der Haut selbst Antikörper erzeugen. Er nimmt an, daß nicht der Zellkomplex eines Organes, sondern eine bestimmte hochdifferenzierte Zellart, vielleicht die Gefäßwandzelle, auf den Antigenreiz mit Produktion von Antikörpern antwortet. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. I. 95. 81—88. Leipzig, Univ.) SPIEGEL.

R. Rafflin, *Ammoniak und Harnacidität bei Normalen*. Best. des Prod.: Ammoniakstickstoff im Harn $\times p_H = K$. bei gesunden Menschen. Die beiden Faktoren sind bei den untersuchten Individuen recht wenig beständig, obwohl von HASSELBACH die Konstanz des Prod. behauptet wurde. Sicher ist, daß trotzdem die beiden Faktoren im entgegengesetzten Sinn sich bewegen. Die Inkonstanz von K ergab sich sowohl im gesammelten 24 Stdn-Urin, wie in einzelnen Tagesportionen. (C. r. soc. de biologie 92. 1361—63. Paris, Clin. des malad. mental. Facul. méd.) OPPENH.

R. Rafflin, *Ammoniak und Harnacidität bei Epileptikern*. Für die Genese eines epilept. Anfalles scheint, nach den Veränderungen der p_H im Harn zu schließen, eine Alkalose eine gewisse Rolle zu spielen, ohne daß der Regulationsmechanismus des Säure-Basengleichgewichts gestört zu sein braucht. (C. r. soc. de biologie 92. 1429—31. Paris, Clin. malad. ment. Fac. de méd.) OPPENHEIMER.

Carl Permin, *Über die Erhöhung des Diastasegehaltes des Urins als eines diagnostischen Mittels bei akuten Pankreasaffektionen*. Bei Pankreaseiterung war das diastat. Ferment im Harn deutlich vermehrt; gleichartige experimentelle Beobachtungen. (Rev. de chirurg. 43. 341—55. 1924; Ber. ges. Physiol. 30. 114. Ref. VAN REY.) WOLFF.

Heinrich Fischer, *Beiträge zur Beurteilung der refraktometrischen Magensaftuntersuchung*. Die refraktometr. Unters. kann nur einen Anhaltspunkt über die Verdauungskraft geben, wie sie unter den gerade herrschenden Bedingungen besteht. Mit ihr kann man nur die augenblickliche proteolyt. Wrkg. u. nicht die Menge des vom Magen secernierten Pepsins bestimmen. Nach wie vor ist in den meisten Fällen die HCl als der bestimmende Faktor für die proteolyt. Kraft anzusehen. Es liegt auch kein Grund vor, den ätiolog. Wert der Hyperacidität beim Magenculcus zu bezweifeln. (Klin. Wchschr. 4. 1111—14. Köln, Univ.) FRANK.

Ferdinand Hoff, *Über die Wasserstoffionenkonzentration im Sputum*. (Klin. Wchschr. 4. 1059—61. Kiel, Städt. Krankenanst.) FRANK.

Macdonald Critchley und Elizabeth O'Flynn, *Der Calciumgehalt der Cerebrospinalflüssigkeit*. Der n. Ca-Spiegel beträgt 6,22 mg-% als Mittel, anscheinend von Alter u. Geschlecht unabhängig. Nur bei Tetanie zeigt sich deutliche Abweichung (bis zu 4 mg-% herabsinkend). Während der Rekonvaleszenz findet ein Anstieg statt, der schneller geht als im Blut. Im allgemeinen bestehen keine Beziehungen zwischen Ca-Gehalt in Liquor u. Gesamtblut. Bei Pleocytose braucht er nicht gesteigert zu sein. Mit positiver Wa.Rk. sind manchmal Schwankungen des Ca-Spiegels verbunden. Die Bedeutung des Ca in der Cerebrospinalflüssigkeit ist noch unklar, beruht aber vielleicht in der Aufrechterhaltung der $[H^+]$. Bei den postmortalen Zerss. scheint der Ca-Gehalt stark anzusteigen. (Brain 47. 337—44. 1924. London, Nat. hosp. f. the paralysed a. epileptic; Ber. ges. Physiol. 30. 99. Ref. SCHMITZ.) WOLFF.

Homer W. Smith und G. H. A. Clowes, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf unbefruchtete Arbacia-, Asterias- und Chaetopterusier*. (Vgl. Amer.

Journ. Physiol. 68. 183; C. 1924. II. 1362.) Marine Eier behalten die Befruchtungs- u. Entwicklungsfähigkeit am längsten nicht etwa in n. Seewasser (p_H 7,8—8,4), sondern sie bleiben in verhältnismäßig sauren Lsgg. am längsten lebensfähig u. fallen hier am wenigsten der Cytolyse anheim. Das Optimum liegt für Asterias bei $p_H = 6,2-6,6$, für Arbacia bei $p_H = 5,8-6,0$. Zugleich wird bei $p_H = 6,0$ die Reifung der Eier von Asterias fast vollständig gehemmt. Bei Chaetopterus wirkt Seewasser von p_H um 5,8 auch ohne Befruchtung entwicklungsregend. 5—10 Min. lange Einw. derartig sauren Meerwassers, die noch nicht aktiviert, führt aber zu Befruchtungsunfähigkeit in n. Seewasser; es handelt sich aber nur um eine Blockierung. (Biol. bull. of the marine biol. laborat. 47. 304—22. 1924. Woods Hole, Indianapolis a. marine biol. lab.; Ber. ges. Physiol. 30. 23—24. Ref. BRESSLAU.)

WOLFF.

G. Davis Buckner, J. Holmes Martin und A. M. Feter, *Die Umbildung von Calcium aus der Schale des Hühnereis in den Embryo während der Bebrütung*. (Vgl. auch S. 202.) CO_2 -haltiges W. kann die Eimembranen passieren u. Ca aus der Schale auflösen, andererseits Ca-Bicarbonat durch Diffusion in das Innere des Eies zurücktreten u. sich im W. oder Eiweiß lösen. In den ersten 9 Tagen der Bebrütung gibt der Embryo CO_2 -haltiges W. ab, das durch das Eiweiß diffundiert u. nach Aufnahme von Ca aus der Schale dem Embryo Ca-Bicarbonat zum Aufbau liefert. Nach 9 Tagen, wenn die Allantois die Zellmembranen berührt, gibt die Schale direkt Ca an das Blut ab, indem dieses zunächst CO_2 abdunstet. (Amer. Journ. Physiol. 72. 253—55. Lexington.)

MÜLLER.

P. György, *Therapeutische Versuche mit bestrahlter Milch bei der Rachitis*. Völlig geruchloses Salatöl roch nach kurzer Bestrahlung mit der Quarzlampe auffällig nach Lebertran. Wurde das Öl vor der Bestrahlung bis zur Blasenbildung gekocht, so nahm es diesen Geruch nicht an. Die nach Lebertran riechende Probe nahm auch einen ähnlichen Geschmack an. Reines Triolein zeigte nach Bestrahlung weder im Geschmack noch im Geruch eine Änderung. Bestrahlte rohe u. aufgekochte Frauen- u. Kuhmilch zeichneten sich durch einen faden, fast muffigen u. tranähnlichen Geschmack u. Geruch aus. Es wurden dann dem Alter des Kindes entsprechende Milchverdünnungen in Gefäßen mit breiter Oberfläche $\frac{1}{2}$ —1 Stde. mit Höhensonne bestrahlt u. die Milch an rachit. Säuglinge verabreicht. Jede weitere Behandlung u. Zufütterung unterblieb. In 16 unter 18 Fällen gelang es, die klin. u. blutchem. Befunde der Rachitis wie auch der Tetanie einer starken Besserung bzw. Heilung entgegenzuführen. Die Dauer der Behandlung scheint 4—6 Wochen zu beanspruchen. (Klin. Wchschr. 4. 1118. Heidelberg, Kinderklinik.)

FRANK.

F. Honcamp, *Die Amide in ihrer Bedeutung für den Pflanzenfresser*. (Vgl. HONCAMP, KOUDELA u. MÜLLER, Landw. Vers.-Stat. 102. 311; C. 1924. II. 1848.) Übersicht. Viele widersprechende Befunde müssen noch geklärt werden, bevor eine Verfüterung von Amiden prakt. Bedeutung gewinnt. (Angew. Botanik 5. 22 bis 23. 1923; Ber. ges. Physiol. 30. 62. Ref. KRZYWANEK.)

WOLFF.

St. Draganesco und Adela Lissievici Draganesco, *Einige Untersuchungen über die Fermente der Gewebe von normalen und avitaminotischen Tauben*. Die Amylase der Organextrakte u. das Trypsin des Pankreas sind während einer Avitaminose nicht vermindert, dagegen hat die Reduktase der Organe u. Katalase der Leber, besonders bei der chron. Erkrankung bis zu einem gewissen Grad Verluste erlitten. (C. r. soc. de biologie 92. 1470—72. Bukarest, Clin. neurol.)

F.-V. von Hahn, *Zur Kolloidchemie des Vitaminproblems*. Vf. zeigt an zahlreichen Beispielen die Parallelität von Vitamingehalt u. Oberflächenaktivität u. schließt, daß es keine chem. definierten Vitaminkörper gibt, sondern daß die Wrkg. der Vitamine auf ihrer Fähigkeit beruht, infolge ihrer Oberflächenaktivität u. molekular-

dispersen Verteilung die Darmwand für Nährstoffe, die sich in hochmolekularem oder kolloidem Zustand befinden, permeabel zu machen. Diese Ansicht wird durch Resorptionsverss. am Dünndarm, Messungen der Oberflächenspannung des Chymus u. Experimente mit synthet. oberflächen-aktiven Substanzen bestätigt. (Kolloid-Ztschr. 36. 271—74. Hamburg.)

KRÜGER.

J. Axel Höjer, Skorbutstudien. Die Ansicht von MOURIQUAND u. MICHEL sowie BEZSSONOFF, daß Verabreichung von Lebertran an Meerschweinchen den Ausbruch des Skorbut — sogar bei gleichzeitiger Vitamin-C-Zufuhr (Citronensaft) — befördere, wird abgelehnt. Prüfung verschiedener Vegetabilien auf ihre antiskorbut. Kraft an Meerschweinchen: So zeigten *Tomaten, Preiselbeeren, Heidelbeeren* 1921 eine bessere Schutzkraft als 1922; im letzteren Jahre war in Stockholm die Besonnungsdauer unter normal. *Fruchtsäfte* (Orangensaft) gaben wechselnde Ergebnisse. Auch *Milch* hatte im Spätherbst nur geringe Schutzkraft. An Hand von histolog. Unterss. konnte Vf. feststellen, daß an den Zähnen statt Dentin wirkliches Knochengewebe gebildet wurde; am Skelett fehlte das Merkmal der Verkalkungsstörung des neugebildeten Knochen. Vielfach wurde eine Osteoporose mit relativem Kalkmangel beobachtet, in schweren Fällen das Fehlen jeglicher Neubildung von Knochen festgestellt. Die Ursache der Knochenstörung erblickt Vf. in der Degeneration u. Red. der Osteoblasten. Patholog.-anatom. wurden Atrophien u. Nekrosen im Muskel, Leber — hier kombiniert mit fettiger Degeneration — Milz, Niere, Nebennieren, Speicheldrüsen nachgewiesen. Die Blutungsbereitschaft beim Skorbut wird auf eine mangelhafte Bindegewebsbildung in der Gewebswand zurückgeführt. — Die Tuberkulose beeinflußt nicht die Schwere u. Ausdehnung des Skorbut. Hingegen sind die Heilungsaussichten tuberkulöser Herde je nach der Schwere des Skorbut herabgesetzt. (Act. paediatr. 3. Suppl. 1—278. 1924; Ber. ges. Physiol. 29. 747. Ref. GYÖRGY.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

Tokichiro Ikeda, Über die wirksamen Substanzen in der Reiskleie gegen die Erkrankung der durch polierten Reis ernährten Taube. II. Mitteilung. (I. vgl. Journ. of oriental. med. 1. 116; C. 1924. II. 854.) 16 kg Reiskleie wurden durch Kochen mit 85% A., Extraktion mit PAe. vorbehandelt u. mit W. extrahiert. Nach Reinigung der Lsg. mit Bleizucker, wird bei sodaalkal. Rk. Wismutjodidjodkalium zugesetzt u. das Filtrat mit dem gleichen Reagens bei salzsaurer Rk. behandelt. Der Nd. wurde mit Ag_2CO_3 zerlegt, mit HCl schwach angesäuert u. zum Sirup eingeeengt. Aufteilung des Sirups in folgende Fraktionen: Purinbasen, Arginin-Histidin u. Cholin-Lysin. Identifiziert wurden *Cholin, Guanin, Adenin, Xanthin u. Hypoxanthin*. Histidin u. Arginin konnten nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Alle Fraktionen wurden auf den Gehalt an *Vitamin* geprüft. Der größte Teil der wirksamen Substanz ging in die Cholin-Lysinfraktion über u. erschien bei weiterer Aufteilung wieder in der Cholinfraktion, konnte aber dort nicht isoliert werden. Ein Viertel war in den Purinbasen u. ein ganz geringer Teil in der Histidin-Argininfraktion. (Journ. of oriental. med. 2. Nr. 1. 90—101. 1924; Ber. ges. Physiol. 29. 686. Ref. FELIX.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

Stephan Ederer, Die Wirkung des fettlöslichen „A“- und des wasserlöslichen „B“-Faktors bei einseitiger Ernährung. Nach Verss. an Ratten fördert das in W. l. Vitamin „B“ die Assimilation der Proteine wie der Kohlenhydrate. Die so einseitig ernährten Tiere erhalten ihr Gewicht länger u. haben auch längere Lebensdauer bei Ggw. von „B“-Vitamin als ohne dieses. Für den fettl. „A“-Faktor konnte diese Eigenschaft nicht nachgewiesen werden. (Biochem. Ztschr. 158. 197—202. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.)

WOLFF.

J. C. Drummond, O. Rosenheim und K. H. Coward, Die Beziehung der Sterine zum Vitamin A. Vf. zeigt an Ratten, daß aus Lebertran oder Gehirn gewonnenes

Cholesterin nach 2-std. Bestrahlung mit Quarzlampe, in den geringen Dosen von 1 mg zu einer sonst Vitamin A-freien Nahrung zugelegt, wachstumsfördernd wirkt. Kontrolltiere, die 1 mg nicht bestrahltes Cholesterin erhielten, zeigten keine Änderung des Wachstums. Auch gibt bestrahltes Cholesterin eine Farbrk. mit Eg. u. H_2SO_4 , die man weder vom unbestrahlten Cholesterin noch vom Oxcholesterin erhält. Es scheint also durch die Bestrahlung eine chem. Umsetzung stattgefunden zu haben, bei der ein Vitamin entstanden ist. Zu lange Bestrahlung führt wieder zu einem Verschwinden der wachstumsfördernden Eigenschaften; wahrscheinlich spielt hierbei das von der Quarzlampe erzeugte Ozon eine Rolle. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 123—24. London, Univ. College.) HIRSCH-KAUFFMANN.

J. F. Mc Clendon, *Erzeugung von Rachitis und Osteoporose bei Kostformen aus gereinigten Nährstoffen*. In einer Kost, die antixerophthalm., aber nur wenig antirachit. Vitamin enthält u. bzgl. der Hauptnährstoffe ausreichend ist, bestimmt das Verhältnis Ca:P, ob bei jungen Ratten Rachitis oder Osteoporose auftritt. Niedriger Ca-Gehalt ruft Osteoporose, niedriger P-Gehalt Rachitis hervor. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 276—77. 1924; Ber. ges. Physiol. 30. 68. Ref. WIELAND.) WOLFF.

Stephan Ederer, *Die Wirkung des Piperidins auf die Calciumdeposition*. Bei Ratten konnte durch Fütterung von Pyridin die Ausbildung des rachit. Prozesses verhindert werden. Piperidin fördert die Assimilation der zur Knochenbildung nötigen Mineralien u. die Ablagerung der Knochensubstanz, bleibt aber in dieser Wirksamkeit gegenüber der im Lebertran enthaltenen antirachit. Substanz zurück. (Biochem. Ztschr. 158. 193—96. JOHNS HOPKINS Univ.) WOLFF.

M. Jean Roche, *Die Gewebsatmung bei Avitaminose und Inanition*. Die von ABDERHALDEN u. HESS aufgestellte Theorie, nach der die Avitaminose auf einer Verarmung der Gewebszellen an respirator. Fermenten (Hypothermie, Verminderung der Abgabe von CO_2 u. des respirator. Quotienten) beruhen soll, wird an Gewebsstudien von Tauben widerlegt. Die Gewebsatmung n. u. an Avitaminose erkrankter Tiere ergab keinen Unterschied; dasselbe wurde auch bei in einen Inanitionszustand gebrachten Tieren gefunden. Die bei den Avitaminosen beobachtete Hypothermie wird auf größeren Wärmeverlust infolge starker Abmagerung bezogen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 467—69.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Carl Schwarz, *Die ernährungsphysiologische Bedeutung der Mikroorganismen in den Vormägen der Wiederkäuer*. Die Befunde sprechen in Übereinstimmung mit den von WEISKE, MÜLLER u. VÖLTZ gefundenen Tatsachen zugunsten der Auffassung, daß den Mikroorganismen in den Vormägen der Wiederkäuer eine sehr erhebliche, wenn nicht ausschlaggebende Bedeutung als Nahrungsquelle zukommt. Ein tieferer Einblick in diese Verhältnisse wird erst gewonnen werden, wenn auch die N-Verteilung im Psalterinhalt unter den gleichen Versuchsbedingungen festgelegt sein wird. (Biochem. Ztschr. 156. 130—37. Wien, Tierärztl. Hochschule.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Friedrich Crämer, *Nikotin und Verdauung*. Entgegen einer vielfach verbreiteten Ansicht wirkt nach Vf. das Tabakrauchen gerade auf die Verdauungsorgane sehr schädlich. (Münch. med. Wchschr. 72. 908—10.) FRANK.

W. Wiechowski, *Mineralstoffwechsel und Ionen-therapie*. Übersichtsreferat vom pharmakolog. Standpunkte aus. Besprechung der Bindungen, der Mineralisation, Demineralisation u. Transmineralisation. (Verhandl. d. Dtsch. Ges. f. inn. Med. 6—17. 1924; Ber. ges. Physiol. 30. 172. Ref. SCHÜBEL.) WOLFF.

H. Straub, *Mineralstoffwechsel und Ionen-therapie*. Übersichtsreferat vom klin. Standpunkte aus. (Verhandl. d. Dtsch. Ges. f. inn. Med. 18—32. 1924; Ber. ges. Physiol. 30. 172—73. Ref. SCHÜBEL.) WOLFF.

Vilém Laufberger, *Über den Einfluß einiger Intermediärprodukte auf den Gasstoffwechsel des Kaninchens*. An Kaninchen wird in Gasstoffwechselverss. der kohlenhydratsparende Einfluß des A. bewiesen; durch niedrige Außentemp. wird er nicht erhöht. *Dioxyaceton* ist im Respirationsvers. den Kohlenhydraten gleichwertig, wie aus der lang dauernden Erhöhung des Respirationsquotienten u. dem Grad der spezif.-dynam. Wrkg. bewiesen wird. *Bernsteinsäure* wird im Körper nicht völlig bis zu den Endprodd. CO₂ u. W. verbraucht; ihre spezif.-dynam. Wrkg. ist groß. *Brenztraubensäure* wird nur zum kleinen Teile in kurzer Zeit zu CO₂ u. W. verbrannt. *Äthylenglykol* u. *inakt. Milchsäure* werden nicht zu CO₂ u. W. verbrannt. Die Unterss. mit *Glycerin* sind unentschieden. Der Grad der spezif.-dynam. Wrkg. ist bei allen diesen Stoffen verschieden. Die nicht völlig verbrannten Stoffe werden im Organismus synthet. weiterverarbeitet. (Biochem. Ztschr. 158. 259—77. Brünn, Univ.) WOLFF.

F. Schilling, *Der Wasserhaushalt in unserem Organismus*. Übersichtsreferat. Im Selbstvers. wirkt HCl diuret., K-Salze sind starke Urinerreger, NaCl ist unter Umständen auch als Diureticum brauchbar. Trinken mit Bewegung vermehrt bei gleicher Diät die Harnstoffausscheidung. (Arch. f. Verdauungskrankh. 33. 261 bis 269. 1924; Ber. ges. Physiol. 30. 113. Ref. FREISE.) WOLFF.

H. Heinelt, *Über einen Phosphor- und Calciumstoffwechselversuch von einjähriger Zeitdauer am gesunden männlichen Erwachsenen. Bestimmung der Säure-Basenausscheidung im Harn. Jahresschwankungen in der Verteilung auf die Ausscheidungswege*. In einjährigem Selbstvers. ergibt sich eine positive P- u. Ca-Bilanz, die einer Speicherung von >10 g Ca₃(PO₄)₂ u. >6 g CaCO₃ entspricht. Die täglichen Schwankungen sind sehr groß; teilweise stark negative Ca-Bilanzen bei positiven P-Werten; auch deutliche monatliche Schwankungen. Der Harnanteil beträgt 52,4 bis 61,1% der Gesamtausscheidung. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 45. 616—27. Greifswald, Univ.) WOLFF.

Hans Handovsky und Chao Chi Fong, *Die Bedeutung der Calciumionen für die Erregbarkeit der Nerven*. Verss. an isolierten Hüftnerven männlicher Sommertemporarien in Ringerlsgg., die die physiolog. Salze in physiolog. Konz., aber unphysiolog. Mischungen enthielten. Als erregende u. lähmende Substanzen dienten *Urethan* u. *Coffein*. K steigert, Ca hemmt die Erregbarkeit. K bedingt eine Auflockerung, das Urethan dringt ein. Kleine Konz. machen das Ca unwirksam, entsprechend den Befunden über die Vergrößerung des elektr. Widerstandes narkotischer Zellen am ehesten durch eine Entionisierung des Ca (Bindung an Eiweißkörper o. dgl.). Dadurch würde die durch die Ca-Ionen oft beobachtete Hemmung der Urethanaufnahme vermindert, es kommt mehr Urethan in die Zellen u. die Lähmung tritt auf. Fehlt das K, dann kann das Urethan nicht so schnell eindringen u. es wirken Konz. noch erregend, die unter n. Umständen längst lähmen. Im Nerven müssen wohl die erregenden u. lähmenden Stoffe mit den Ionen zusammenwirken, damit eine bestimmte Funktion zustande kommen kann. Aber auch die Ionisierung u. Entionisierung spielt eine beträchtliche Rolle. (Klin. Wchsehr. 4. 1123. Göttingen. Shanghai.) FRANK.

G. C. Boltz, *Die Rolle des vegetativen Nervensystems in Hinsicht auf den Kohlenhydratstoffwechsel*. *Adrenalin*, in den leeren Magen gebracht, hat beinahe die gleiche Wrkg. wie bei subcutaner Anwendung. *Schilddrüse* hat, obwohl gleich dem Adrenalin sympathicotrop, keinen merklichen Einfluß auf den Blutzuckergehalt. Das vagushemmende *Atropin* unterscheidet sich in der Wrkg. auf den Kohlenhydratstoffwechsel nicht nennenswert von den Vaguserregern *Pilocarpin* u. *Cholin*. Dieses, obwohl Antagonist des Adrenalins, übt selbst in großen Mengen, die zeitweilige Erniedrigung des Blutdrucks hervorrufen, keinerlei Einfluß auf den Kohlenhydratstoffwechsel aus, jedenfalls keine Gegenwrkg. gegen Adrenalin in dieser Be-

ziehung. Nicht viel anders liegt es mit Pilocarpin. Beide sind nicht als „spezif. vagotrop“ zu bezeichnen. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 69. I. 2521—32. 'sGravenhage.)

SPIEGEL.

M. Loeper, R. Schulmann und J. Tonnet, *Umwandlung von Calciumoxalat in Carbonat in einigen tierischen Gewebsarten*. Kolloidumsäckchen enthaltend Ca-Oxalat werden Meerschweinchen u. Kaninchen in das Peritoneum u. in Muskeln eingenäht, nach 11—60 Tagen wieder herausgenommen u. auf den Oxalat- bzw. Carbonatgehalt untersucht. Im Bauchfell werden 11,8—12,7%, im Muskel 7%, in der Haut 0% des Oxalats umgewandelt gefunden. (C. r. soc. de biologie 92. 1024—25. Paris.) OPP.

Hermann Blaschko, *Über die Verbrennungswärme der Brenztraubensäure und ihre physiologische Bedeutung*. (Vgl. MEYERHOF, LOHMANN u. MEIER, S. 317.) Brenztraubensäure wurde durch wiederholte Dest. gereinigt u. im Hochvakuum über P₂O₅ getrocknet; Kp._{9,1} 58,3°. Für die Verbrennungswärme der fl. Säure ergibt sich als Mittelwert 3172,35 cal. pro g bzw. 279140 pro Mol, für die Lsgs.-Wärme (verd. auf ca. 0,05 n.) 52,9 bzw. 4566 cal., für die Neutralisationswärme in 0,0479 n. NaOH 129,6 bzw. 11400 cal. Die Lösungswärme des Acetaldehyds beträgt 101,9 cal. pro g u. 4482 cal. pro Mol. — Bei der carboxylat. Spaltung der Brenztraubensäure: CH₃·CO·COOH aq → CH₃CHO aq + CO₂ gasf. wurden ca. 1000 cal. pro Mol gebildet. (Biochem. Ztschr. 158. 428—34. Berlin-Dahlem, K. W. I. f. Biol.)

LOHMANN.

G. H. Parker, *Die Kohlensäureproduktion durch Nerven*. Eingehende Beschreibung einer Modifikation des Osterhoutschen Respirationsapp. zur Best. der CO₂, die besonders für Verss. mit Nerven geeignet ist. Die CO₂-Produktion eines Nerven (von Fischen) bleibt nach einem mit der Herausnahme zusammenhängenden Abfall für längere Zeit konstant. Durchschneidung erneuert den Sturz. Die CO₂-Bldg. läßt sich als Ausdruck von Stoffwechselfvorgängen nicht etwa als Abgabe aus einem Reservoir nachweisen. Reizung erhöht die CO₂-Entstehung. (Journ. Gen. Physiol. 7. 641—69. Cambridge, HARVARD-UNIV. Zool. Lab.) OPPENHEIMER.

Ternichi Yasutake, *Studien über antagonistische Nerven*. Nr. 27. *Nachweis der Mobilisierung von Calcium im Herzen durch Reizung des Nervus accelerans*. Bei Reizung des Nervus accelerans der Schildkröte wird Ca mobilisiert u. tritt in den Inhalt der Herzkammer über. Die Ca-Zunahme ist bei Perfusion mit Ringerlsg. von n. Ca-Gehalt größer als bei Ca-ärmerer. (Ztschr. f. Biologie 82. 605—10. Bern, Physiol. Inst.)

WOLFF.

O. Steppuhn und Xenia Utkin-Ljubowzow, *Über das Wesen der Autolyse*. 3. Mitt. *Zur Charakteristik des autolytischen Prozesses im Leberbrei*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 150. 165; C. 1924. II. 1950.) Bei Fortschreiten des autolyt. Prozesses wird die Eigenproteinspaltung wie die Caseinolyse im neutralen (p_H = 7) u. sauren Medium (p_H = 3,8) nicht gleichsinnig verändert. Im sauren Medium klingt die Proteinolyse regelmäßig ab, im neutralen rascher u. mit einer Phase verstärkter Lyse. Die Ursache liegt vielleicht darin, daß das Antitrypsin (Serum) bei der Autolyse zerstört wird u. nur im neutralen Medium wirkt, daß Trypsin bei der Autolyse durch Lagern in einem für die Konservierung ungünstigen Milieu u. durch die Einw. von Pepsinase zerstört wird. (Biochem. Ztschr. 158. 38—49. Moskau, Staatl. chemo-pharmazeut. Forschungsinst.)

WOLFF.

A. T. Cameron und V. H. K. Moorhouse, mit Hilfe von K. J. Austmann und Jessie E. Williamson, *Die Tetanie bei Schilddrüsenmangel und das Calcium des Blutes und der Rückenmarksflüssigkeit*. (Vgl. CAMERON u. CARMICHAEL, Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 18. Sekt. V. 105; C. 1925. I. 1504.) Die Ergebnisse der eingehenden Unterss. werden etwa folgendermaßen zusammengefaßt: Die Ca-Werte in Plasma u. Serum sind bei n. Hunden gewöhnlich gleich, gelegentlich in versuchten Citratplasmen höher. Wenn die Cerebrospinalfl. mit Recht als derjenige

Teil des Plasmas betrachtet werden kann, der durch tier. Membranen zu diffundieren vermag, so würde der diffundierbare Teil des Ca im n. Hundeplasma durchschnittlich 53% des Serum-Ca betragen, deutlich weniger als man durch Dialyseverss. mit künstlichen halbdurchlässigen Membranen an diesem Serum findet. — Das Ca im Hundeplasma findet sich zum Teil (durchschnittlich 53%) in anorgan. Bindung, zum anderen in spezif. organ. Verb., die bei Entfernung der Ca-Ionen nur langsam dissoziiert. Nach der Gerinnung des Blutes scheint die organ. Verb. in eine andere spezif. organ. Ca-Verb. verwandelt zu sein, die in höherem Grade dissoziiert, so daß ein größerer Teil des Serum-Ca diffusibel ist. — Die Entfernung der Nebenschilddrüsen hat Abnahme des gesamten Blut-Ca u. seiner beiden Fraktionen im Gefolge. Allmählich scheint der Anteil des diffundierbaren Ca im Plasma zuzunehmen, so daß schließlich bei akuter Tetanie die Bilder für Ca im Serum u. in der Cerebrospinalfl. gleich zu werden streben. Diese Zunahme ist jedoch nur scheinbar, da nach der Parathyreoidektomie das organ. Ca mehr u. mehr vollständig vom Gerinnsel aufgenommen wird, so daß bei der akuten Tetanie das Serum-Ca um 3—4 mg für 100 ccm hinter dem Plasma-Ca zurückbleibt. Da das Blut-Ca mit der Entw. der Tetanie fällt, kann das Verhältnis zwischen diffundierbarem u. nichtdiffundierbarem Ca wenigstens 8—10 Tage annähernd konstant bleiben. Es wird angenommen, daß die Konstanz des Blut-Ca von der im Plasma vorhandenen wenig dissoziierenden organ. Ca-Verb. abhängt, die eine bestimmte Menge anorgan. Ca im Plasma durch eine Reihe von ineinander greifenden Gleichgewichten festhält. Die direkte Ursache der Tetanie wird der geringen Verminderung des anorgan. Ca im Plasma zugeschrieben, die indirekt aus Verminderung der organ. Verb. hervorgeht. Die anscheinende Unfähigkeit, das Ca durch Verfütterung von Ca-Verbb. auf n. Höhe zu bringen, ist nicht nur der Tatsache, daß das organ. Ca nicht mehr im Serum bestimmt wird, zuzuschreiben, sondern auch dem Umstande, daß sein verringerteter Gehalt nicht mehr das Entweichen von einem Anteil des anorgan. Ca zu verhindern vermag. — Die Alportsche Methode (vgl. *Biochemical Journ.* 18. 455; C. 1924. II. 1252) zur Best. des Ca im Gesamtblute wurde unter Benutzung des Verf. von KRAMER u. TISDALL so modifiziert, daß sie für 1—2 ccm Blut, Citrat- oder Oxalatplasma u. Cerebrospinalfl. verwendet werden kann. (*Journ. Biol. Chem.* 63. 687—720. Winnipeg [Canada], Univ. of Manitoba.) SPIEGEL.

Alfred Schwartz, *Beitrag zum Problem des Kontrakturmechanismus der Muskeln. Der Grad der Muskelspannung und Verkürzung bei der Kontraktur von mit Monobromacetessigsäure vergifteten Tieren.* Best. des Spannungsgrades (isometr. Versuchs-anordnung) vom Gastrocnemius der mit Monobromacetessigsäure vergifteten Kröten u. Vergleich mit der Spannung einer Kontraktur, die nur durch tetan. Reize erzeugt wurde. Ergebnis: Spannung im zweiten Fall 5-mal so groß als im ersten. Daraus Schluß, daß die Hypothese von einer einheitlichen, allgemein bei jeder Kontraktur maßgebenden „Kontraktursubstanz“ (FICK) unzutreffend ist. (C. r. soc. de biologie 92. 1396—98. Straßburg, Pharmak. Inst.) OPPENHEIMER.

E. Sereni, *Die Wirkungen verschiedener Salze auf die Wärmebildung des Muskels.* Wenn man den Froschmuskel aus Ringer-Lsg. in reine 0,7%ig. NaCl-Lsg. überträgt, nimmt die Höhe der Dehnungskurve ab, es tritt eine Restkontraktur auf. Bei *Rana esculenta* sinkt die Wärmebildung meist, bei *Rana temporaria* steigt sie meist. Immer nimmt das Verhältnis: Wärmebildung (H) zu Dehnung (T) zu. — Vermindert man in Ringerlsg. den Gehalt an Ca oder steigert den an K, so tritt eine steile reversible Abnahme von H, T u. H:T ein. — Vermindert man den Gehalt an K in Ringerlsg. so erfolgt eine geringe irreversible Abnahme von H, T u. H:T. Sie ist stärker bei Zunahme von Ca; jetzt folgt aber ein Steigen von H:T über den n. Wert. — Ionenverschiebungen beeinflussen also nicht nur die Reizbarkeit, sondern auch die energet. Vorgänge im Muskel. (*Journ. of Physiol.* 60. 1—19. London.) MÜLLER.

Tatsuo Awoki, *Zur Kenntnis der optischen Desensibilisation bei Warmblütern*. Serumengen, die in vitro die Lichtwrkg. des Hämatoporphyrins sicher aufheben, konnten die bei Hämatoporphyrinmäusen im Lichte auftretenden Reizerscheinungen nicht verhindern; doch können bei geeigneter Versuchsanordnung die späteren Folgen der Sensibilisation hintangehalten werden. Reduzierende Substanzen, wie Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, die in vitro stark gegen die sensibilisierende Wrkg. des Hämatoporphyrins schützen, halten die Reizwrkg. bei weißen Mäusen nicht auf. Die Spätfolgen wurden bisweilen durch Na_2SO_3 abgeschwächt. Kohlenhydrate konnten bisher keinerlei Abschwächung der Gesamtsensibilisation von Warmblütern durch Hämatoporphyrin erzielen. Größere Konz. von Traubenzucker u. Rohrzucker wirken auf weiße Mäuse hochtox. Dagegen werden durch Urethannarkose die Reizerscheinungen weitgehend gehemmt; die Lichtwrkg. auf die Gewebe sensibiler Tiere u. der Lichttod werden nicht aufgehalten. (Biochem. Ztschr. 158. 337—49. Wien, Lupusheilstätte.)

WOLFF.

R. J. S. McDowall, *Die Kreislaufwirkung des Alkohols*. Am intakten Tier (Katze, leicht narkotisiert) kommt es nach intravenöser A.-Injektion (2—2,5 cem 50%ig. Lsg.) zu einer Drucksenkung in den Venen. Der arterielle Blutdruck bleibt in der Regel erhalten, es macht sich nur eine Frequenzzunahme des Herzschlags bemerkbar. Die Erscheinungen entsprechen den nach Histamininjektion; hier wie dort auch Erweiterung der peripheren Capillaren. Prakt. scheint Vf. dieses Ergebnis von besonderer Bedeutung, da die Verminderung des Venendrucks einer Entlastung des Herzens gleichzusetzen, u. damit eine Begründung der häufig angezweifelt analept. Wrkg. des A. gefunden wäre. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 25. 289—95. London, Kings College.)

OPPENHEIMER.

Alfredo Chistoni, *Über das Verhalten der Acetylsalicylsäure im Organismus*. Nach Einnahme von 2 mal 0,5 g Aspirin nüchtern in 1 Stde. wurde der Rückstand des Ä. von der Ausschüttelung des scharf schwefelsauren Harns mit W. aufgenommen, zur Hälfte mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH bei 50° hydrolysiert, mit HCl neutralisiert; in beiden Proben genau gleichstarke FeCl_3 -Rk. Es wird demnach keine unveränderte Acetylsalicylsäure ausgeschieden. Nach Einnahme von 1 g Aspirin (entsprechend 0,766 g Salicylsäure) per os im 24 Stdn.-Harn fanden sich durchschnittlich 0,174 g Salicyl- u. 0,58 g Salicylsäure im Harn. Aspirin verhält sich im Organismus nicht anders als Salicylsäure, salicylsaures Na, Diplosal u. Salol. (Arch. internat. de pharmaco-dyn. et de thérapie 29. 397—404. 1924. Camarino, Univ.; Ber. ges. Physiol. 30. 74. Ref. STROSS.)

WOLFF.

Frédéric Bremer und Pierre Rylant, *Die lokale Reaktion des Strychnins auf die Nerven und nervöse Zentralorgane*. Die Beobachtungen über die Verminderung der Chronaxie bei intravenöser Strychnineinspritzung werden durch die Verss. bei lokaler Behandlung eines Nerven in situ bestätigt. Es ist daraus zu schließen, daß die bei Säugetieren beobachteten Veränderungen auf einer unmittelbaren Einw. des Alkaloids auf das nervöse Protoplasma beruhen. Durch Verss. an verschiedenen Tieren wird der Nachweis erbracht, daß die Erregbarkeitsveränderung durch Strychnin desto größer ist, je höher die Chronaxie beim betreffenden Tier u. untersuchten Nerven (bezw. Muskel) normalerweise gefunden wird. (C. r. soc. de biologie 92. 1329—31. Brüssel, Physiol. Inst.)

OPPENHEIMER.

Frédéric Bremer und Pierre Rylant, *Über die Veränderung des Elektrogramms des Beugereflexes durch Strychnin*. Das Elektrogramm einer durch Beugereflex erzeugten Muskelkontraktion wird durch Strychnininjektion (kleine Dosen 0,08—0,1 mg/kg) durch den Fortfall der sek. Oscillationen, bezw. durch deren Kleinerwerden u. durch die Vergrößerung der Hauptschwingungen verändert. Aus der Beobachtung werden Schlüsse gezogen, die zu einer Hypothese über die Entstehung der im Elektrogramm sichtbar werdenden Erschei-

nungen verwendet werden. (C. r. soc. de biologie 92. 1331—35. Brüssel, Physiol. Inst.)

OPPENHEIMER.

Karl Junkmann und **Wilhelm Stross**, *Pharmakologische Untersuchungen am überlebenden Ligamentum Rotundum Uteri*. Das Ligamentum rotundum des Kaninchens u. der Katze verhält sich in pharmakolog. Hinsicht qualitativ ähnlich dem zugehörigen Uterus, beim Kaninchen bestehen jedoch Unterschiede in der Giftempfindlichkeit beider Organe. Eine Substanz, die auf Uterus u. Ligamentum rotundum gegensinnig wirkt, hat sich nicht finden lassen. Das Ligamentum rotundum des Kaninchens eignet sich zu qualitativen pharmakolog. Unterss. Für quantitative (*Secale*- u. *Adrenalinauswertung*) scheint es ebenso wenig wie der Kaninchenuterus besondere Vorteile zu besitzen, dagegen als vorwiegend parallelfaseriges Organ für die Messung von Verkürzungen. Bei der Beurteilung der klin. Erfolge der Anwendung uterusakt. Substanzen ist auch eine an Mitbeeinflussung der Ligamenta rotunda zu denken, deren pharmakolog. Rkk. im großen u. ganzen mit denen des zugehörigen Uterus übereinstimmen werden. (Klin. Wechschr. 4. 1119—20. Prag, Deutsche Univ.)

FRANK.

Guerra, *Über die verstärkende Wirkung der Pankreasextrakte auf die Kraft der Herzkontraktionen*. Beim Froschherz nehmen die Kontraktionshöhen ohne Frequenzänderung zu; langsam reversibel nach Auswaschen. Der Fl.-Druck kann unter dem Einfluß des Pankreasextraktes erheblich gesteigert werden. Ebenso am Warmblüterherzen. Ursache der Erhöhung der Herzarbeit ist wohl Steigerung der Verwertbarkeit der Glucose durch die kontraktile Elemente des Myocards. (Arch. internat. de physiol. 23. 153—62. 1924; Ber. ges. Physiol. 30. 105. Ref. SCHOEN.) Wo.

Hans Kopf, *Hypophyse und Raynaudsche Krankheit*. Heilung mehrerer Fälle von Raynaudscher Krankheit durch Injektionen von *Hypophysin*. (Münch. med. Wechschr. 72. 940—41. Marienbad.)

FRANK.

Francis E. Shipway, *Acetylen, Äthylen, Propylen*. Bericht über Erfahrungen bei Anwendung dieser ungesätt. KW-stoffe zur Erzeugung von Gefühllosigkeit. (Lancet 208. 1126—30.)

SPIEGEL.

Lloyd K. Riggs, *Die anästhetisierenden Eigenschaften der ungesättigten Kohlenwasserstoffe Äthylen, Propylen, Butylen und Amylen*. Verss. an Ratten ergeben, daß Inhalationsgemische mit bezw. 90% Äthylen, 40% Propylen, 20% Butylen (I) (dargest. aus n-Butylalkohol), 6% Amylen (II) (Kp. 35—37°, D¹⁵₄ 0,655; aus i-Amylalkohol) Anästhesie innerhalb 15—22 Min. hervorrufen, der bei I u. II eine Steigerung der Erregbarkeit vorausgeht. Letal wirken höhere Konz. hauptsächlich infolge Schädigung des Atemzentrums. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 380—87. New Brunswick [N. J.]

LOHMANN.

Motosaburo Wakamatsu, *Untersuchungen über die Störungen der Wärmeregulation durch Antipyretica*. (Vgl. Arch. dermatol. 2. 367; C. 1925. I. 404.) Bei Kaninchen wirken Gaben von *Antipyrin*, *Morphin* u. *Chinin*, die das Stiefieber sicher erniedrigen, auf die Wärmeregulation noch nicht wesentlich störend, wohl aber in größeren Gaben. Dagegen beeinträchtigt die *Salicylsäure* bereits in kleineren Gaben, die eben antipyret. wirken, die Wärmeregulation. *Chloralhydrat* wirkt erst in tief narkotisierender Dosis antipyret. u. gleichzeitig störend auf die Regulation. *Picrotoxin* u. *Campher* wirken insofern anders, als sie in mäßigen Dosen auch im Wärmekasten die Tiere in niedrigerer Temp. halten als die Kontrolltiere; große Gaben, namentlich von *Campher*, beeinträchtigen aber die Regulation stark. *Veratrin* wirkt wie *Picrotoxin*, jedoch treten schon bei kleineren Gaben Regulationsstörungen auf. (Acta dermatol. 3. 106. 1924; Ber. ges. Physiol. 30. 176. Ref. WAKAMATSU.)

WOLFF.

Thomas Stotesbury Githens, *Über den Wirkungsmechanismus von Antipyreticis*. Verss. mit *Pyramidon* u. *Antipyrin* an Hühnern, Tauben, Mäusen, Meerschweinchen

u. Kaninchen, also Tieren mit verschiedener n. Körpertemp. u. verschiedenem Grundumsatz ergeben, daß der antipyret. Effekt von 2 Umständen beherrscht wird, nämlich von der Ausgangskörpertemp. u. von dem Unterschied dieser von der Umgebungstemp. Der Temp.-Sturz ist um so größer je höher die Temp. zu Anfang liegt, bei n. also je größer der Grundumsatz ist, u. desto tiefer die Temp. der umgebenden Luft ist. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 25. 309—313.) OPP.

J. Kritschewsky und G. Rosenholz, *Über die Toxizität und die therapeutische Wirkung des Stovarsolans*. Stovarsolan ist gleich dem französ. Stovarsol *p-Oxy-m-acetylamino-phenylarsinsäure*. Vff. finden bei diesem Deriv. mit 5-wertigem As nicht das günstige Verhältnis zwischen tox. u. heilender Dosis wie bei manchen Derivv. mit 3-wertigem. Gegen Trypanosomen hat es selbst in tox. Gaben keine sterilisierende Wrkg., bei mit Spirochaete Duttoni infizierten Mäusen wirkt es erst in Gaben, die die höchste unschädliche um das 1 $\frac{1}{2}$ -fache übertreffen u. auch dann nur bei einem Teile der Tiere sterilisierend. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 43. 151—66. Moskau, Med. Hochsch.; Lab. des Reichsanilintrustes.) SP.

S. Loewe und F. Lange, *Zur Pharmakologie der Silbergerbstoffpräparate*. Verss. mit *Tannalbin* (KNOLL), *Tannigen* (KNOLL), *Optannin* (KNOLL), *Tannyl* (GEHE), *Targesin* (GEHE) u. *Reargon* (KAHLBAUM). Die Maskierung für den Zweck der Schonung der Magenwand ist am besten beim Tannyl, seine Eiweißfällungsbefähigung kommt bei der sauren Rk. des Magens noch gar nicht zum Vorschein. Optannin besitzt im Rk.-Bereich des Magensaftes ein prakt. wohl bedeutungsloses Eiweißfällungsvermögen. In den beiden Ag-haltigen Präparaten, Reargon u. Targesin, waren sowohl die Gerbstoff- als auch die Ag-Komponente sehr gut maskiert. Letzteres besitzt gegenüber dem Reargon, das eine beachtlich örtlich reizende Wrkg. zeigt, eine therapeut. wichtige günstige lokale Wrkg. (Gefäßabdichtung). Bei beiden Präparaten äußert sich die Lavierung der Ag-Komponente in dem äußerst geringen Ionisierungsgrad des Ag, was sich therapeut. zunächst als eine Beseitigung der örtlich reizenden Nebenwrkgg. des Ag-Ions werten läßt. Beim Targesin geht die Reizlosigkeit u. Unschädlichkeit so weit, daß bei geeigneten Indicationen auch Verss. mit innerlicher Darreichung gemacht werden könnten, beim Reargon dürfte die stärkere örtliche Reizwrkg. dies widerraten oder wenigstens andere Magen-Darm-indicationen suchen u. eine gewisse Vorsicht am Platze erscheinen lassen. Die Cyanalk. erwies sich als bequemes Differenzierungsmittel der verschiedenen Handelspräparate der Gerbstoffgruppe. (Klin. Wchschr. 4. 1014—17. Dorpat, Univ.) FRANK.

Josef Schumacher, *Über den Chemismus der Salvarsanwirkung in vitro und vivo*. Salvarsan wirkt *in vitro* nicht auf die Spirochäten, da es zu wenig lipoproteidl. ist, zur elektiven Speicherung durch die Lipoproteide der Mikroorganismenzellen aber eine stärker lipoproteidlösliche als wasserlösliche Verb. erforderlich ist. Erst durch die im Körper stattfindenden Einww. entsteht aus dem Salvarsan eine solche Substanz, die Salvarsanbase, die dann von den Spirochäten elektiv gespeichert wird. Die Spirochäten werden dann sowohl durch die O-entziehende Wrkg. des dreiwertigen As wie auch durch die der reduxophoren Gruppen so stark geschädigt, daß sie nicht mehr weiterleben können. Chem. gesprochen wird die Spirochäte reduziert, biolog. gesprochen erstickt. (Biochem. Ztschr. 157. 438 bis 455. Berlin.) WOLFF.

H. Th. Schreus und Johann Wieler, *Über die Dialyse und Diffusion von Salvarsanlösungen und Salvarsanserungemischen*. Untersucht wurden *Neosalvarsan*, *Neosilbersalvarsan*, *alkalisiertes Altsalvarsan* u. *Salvarsan-Na*. Es findet nach Dialyserverss. eine gewisse Adsorption der Salvarsane an das Serum statt. Die Diffusionsfähigkeit von *Spirocid* ist besonders groß. Die Salvarsane, von denen eine be-

sonders nachhaltige Wrkg. angenommen wird, werden in erheblichem Maße an das Serum gebunden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 45. 608—15. Bonn, Univ.) Wo.

Josef Schumacher, *Worauf beruht die spezifisch spirillicide Wirkung des Salvarsans?* Ausführlichere Darst. der histochem. Unterss., deren Schlußfolgerungen größtenteils schon früher (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 145. 364; C. 1924. I. 2179) in Kürze gegeben wurden. Es wird jetzt im Anschluß an EHRLICHS Anschauungen besonders auch auf die Bedeutung der einzelnen Gruppen im Salvarsanmol. eingegangen. Auf Grund seiner Ergebnisse stellt Vf. für ein antiluet. Chemotherapeuticum die folgenden Forderungen auf: 1. Es muß imstande sein, mit der lebenden Spirochätenzelle in Rk. zu treten, zumindest muß sein Umwandlungsprod. in vivo dazu imstande sein; dabei ist bei in W. I. Präparaten ein Mittel vorzuziehen, das erst nach allmählicher Umwandlung im Körper wirkt, weil die langsame B. des wirksamen Prod. die plötzliche stürm. Giftwrkg. vermeiden läßt. — 2. Das Mittel muß O-raubende Eigenschaften haben, also auf Ablauf oxydativer Synthesen besitzend wirken können. — 3. Es muß hochgradig reduzierende Eigenschaften besitzen, um optimale Wrkg., ein günstiges Verhältnis zwischen Dosis toxica u. Dosis curativa, aufkommen zu lassen, die ihren Grund weiterhin darin hat, daß durch ein solches Präparat die primäre O-Orte enthaltenden Körperzellen weit weniger geschädigt werden als die O-ärmeren Spirochätenzellen. — 4. Es muß möglichst ein Körper von vorwiegend bas. Natur sein, weil Präparate mit mehr oder minder stark sauren Gruppen geringere Affinität zur Spirochätenzelle haben. — 5. Es muß selbst oder besser noch nach seiner Umwandlung im Körper hohe chem. Verwandtschaft zu den Parasiten, keine zu den Körperzellen haben. — 6. Das Mittel bezw. sein Umwandlungsprod. muß stärker l. in Lipoproteiden als in W. sein. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 149. 13—62. Berlin.) SPIEGEL.

Josef Schumacher, *Über die Wirkungsweise der dreiwertigen und fünfwertigen Arsenpräparate.* Arsenikalien mit dreiwertigem As sind therapeut. so wirksam, weil ihnen meist saure Gruppen fehlen u. aus ihnen im Organismus die zugehörige Base freigemacht wird, die stärker lipoproteid- als wasserl. ist. Das bas. *p-Oxy-m-aminophenylarsinoxyd* kann noch mit Lipoiden in chem. Rk. treten, auch in schwachem Grade mit den Lipoproteiden der lebenden Zelle. Die aus Verbb. mit fünfwertigem As in vivo durch Red. entstehenden wirksamen lipoproteidl. Umwandlungsprodd. dürften im Organismus nicht quantitativ sich bilden, da sonst die Intensität der therapeut. Wrkg. bei Präparaten mit fünfwertigem As ebenso groß sein müßte wie die bei denen mit dreiwertigem As. (Biochem. Ztschr. 157. 456—58. Berlin.) WOLFF.

Horia Slobosiano und P. Herscovici, *Die Wirkung des Atophans auf die Bilirubinämie des Neugeborenenikterus.* Atophan senkt den Bilirubingehalt des Blutes bei ikter. Neugeborenen u. bringt im Vergleich mit unbehandelten Fällen in einem großen Prozentsatz der Fälle raschere Heilung. (C. r. soc. de biologie 92. 1472—76. Bukarest, Geburtsh. Klin. der med. Fak.) OPPENHEIMER.

W. Nußbaum, *Entfettung bei konstitutioneller Adipositas, besonders mit Leptormon.* Vf. berichtet über günstige Erfolge bei Behandlung der konstitutionellen Fettsucht von Frauen durch *Leptormon* (Herst. Dr. LABOSCHIN, A.-G., Berlin). Dieses enthält die wirksamen Substanzen der Hypophyse, der Thyreoidea u. der Ovarien bezw. der Hoden. (Dtsch. med. Wehschr. 51. 950. Berlin.) FRANK.

Werner Tost, *Über Normacol und Spezial-Normacol.* Die Präparate *Normacol* u. *Spezial-Normacol* entfalten infolge ihres großen Quellungsvermögens in alkal. Fl. im alkal. Darmsaft das Maximum ihrer mechan. Wrkg., während sie vorher den Magen infolge ihrer geringeren Quellbarkeit in saurem Medium kaum belästigen. (Dtsch. med. Wehschr. 51. 910—11. Jena, Physiolog. Inst.) FRANK.

B. Mayrhofer, *Tutocain in der Stomatologie*. Bericht über günstige Erfahrungen mit *Tutocain*. Die vielfach vertretene Ansicht, daß *Tutocain* gegenüber *Novocain* in $\frac{1}{4}$ so starker Lsg. die gleiche Wrkg. habe, trifft nicht immer zu. (Wien. med. Wchschr. 75. 1185. Innsbruck.) FRANK.

N. Galatzer und **A. Sachs**, *Erfahrungen mit dem neuen Goldpräparat „Triphal“ bei interner Tuberkulose*. Klin. Bericht über Wrkg. des *Triphal* (Herst. Höchster Farbwerke), einem aurothiobenzimidazolcarbonsaurem Na. Für Niere u. Darmtrakt war das Präparat unschädlich, bei der Mehrzahl damit behandelter Tuberkulosefälle war ein günstiger Erfolg zu verzeichnen. (Wien. klin. Wchschr. 38. 583—85. Wien, Allgem. Krankenh.) FRANK.

L. F. Shackell, *Beziehungen zwischen Dosierung und Wirkung*. Statist. Unterss. an relativ höher entwickelten Tieren (Crustaceen, Fischarten, Krötenlaich), die einer sicher tox. Konz. eines Giftes (benutzt wurde *A.*, *Phenol*, *Cocain-HCl* u. Mineralsäuren) ausgesetzt wurden. Die Zahl der nach bestimmten Zeiten eingegangenen Individuen — der Tod wurde natürlich erst nach erneutem Aufenthalt während mehrerer Stdn. in n. Medium festgestellt — wurde in Prozenten der zum Vers. genommenen Anzahl Tiere in eine Kurve eingetragen. Statt die Zeiten zu variieren, wurde gelegentlich auch die Konz. bei konstanter Zeit variiert. Es entstehen S-förmig gekrümmte Kurven, die die kumulierende Häufigkeit der individuellen Empfindlichkeit wiedergeben. Die „Dosierungs-Wirkungskurven“ erweisen sich unabhängig von der jeweiligen Dosierung, von der Art des Giftes, vom Vers.-Tier u. von der Geschwindigkeit der Giftaufnahme. Ein mathemat. Ausdruck kann daher auch für die Kurven nicht gefunden werden. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 25. 275—88. Beaufort, North Caroline, U. S. Fish. Biol. Stat.) OPP.

H. Cristiani und **B. Gautier**, *Wirkung der Alkalifluoride auf Tiere*. Die Wrkg. von NH_4F unterscheidet sich nicht von der früher beschriebenen (vgl. S. 415) des NaF . (C. r. soc. de biologie 92. 1276—77. Genf, Inst. d'hyg.) OPPENHEIMER.

George H. Gardner, **R. C. Grove**, **R. K. Gustafson**, **E. D. Maire**, **M. J. Thompson**, **H. S. Wells** und **Paul D. Lamson**, *Untersuchungen über die pathologische Histologie experimenteller Chlorkohlenstoffvergiftung*. CCl_4 verursacht an Hunden zentrale Lebernekrose bei oraler, subcutaner, intraperitonealer u. rektaler Gabe sowie bei Inhalation, u. zwar in 12—48 Stdn. nach oraler Zufuhr. Die Heilung der Leberschädigungen beginnt nach 3 oder 4 Tagen u. ist in 5 Wochen noch unvollständig. Die Größe der Leberschädigung geht mit der verabreichten Menge nicht proportional. Junge Hunde sind empfindlicher als erwachsene, Kaninchen noch stärker. Gleichzeitige orale Gabe von *A.* u. CCl_4 steigert die tox. Wrkg. u. die Zahl der Todesfälle beträchtlich. Sahnegaben vor der CCl_4 -Zufuhr sind ohne wesentlichen Einfluß. Intravenöse u. intraportale Injektionen wirken ähnlich wie orale. (Bull. Johns Hopkins Hospital 36. 107—33. Baltimore, Johns Hopkins Univ.) WOLFF.

Raymond Hamet, *Über die Toxizität des Corynanthins*. Das aus der Rinde von *Pseudocinchona africana* gewonnene Alkaloid *Corynanthin* entwickelt pharmakol. ähnliche Eigenschaften wie *Yohimbin*, nur daß es weniger tox. ist. (C. r. soc. de biologie 92. 1420—22. Paris, Lab. pharmac. Facul. méd.) OPPENHEIMER.

G. Rosenstein, *Methylenblauspülung des Pleuraraumes mit tödlichem Ausgang*. Klin. Bericht über einen Todesfall bei einem 19jährigen Mädchen nach Ausspülung des Pleuraraumes mit *Methylenblauslg.* (Dtsch. med. Wchschr. 51. 908—10. Königsberg i. Pr., Städt. Krankenanst.) FRANK.

M. A. Rakusin, *Zur Frage der aktivierten Holzkohle als Universalgegift.* Im Gegensatz zum AgClO_3 , das von aktivierter Holzkohle sehr gut adsorbiert wird, wird KClO_3 nur sehr wenig adsorbiert. Bei der Adsorption anorgan. Stoffe aus wss. Lsg. lassen sich vorläufig noch keine allgemeinen Schlüsse ziehen, die eine

Voraussetzung des Adsorptionsresultates, bezw. des toxikolog. Wertes ermöglichen könnten. Nicht dissoziierte Salze werden so gut wie vollkommen adsorbiert. (Münch. med. Wchschr. 72. 933—34.) FRANK.

F. Pharmazie. Desinfektion.

K. A. Karsmark, *Wie bereitet man am besten Decoctum radidis Senegae?* (Pharm. Zentralhalle 66. 353—56. Linköping, Schweden.) DIETZE.

F. Thimann, *Über den Jodgehalt des Jotifix.* Freies J₂ wurde im Jotifix nicht gefunden. Der größere Teil des J₂, ca. 72%, befindet sich in einer lockeren Bindung an den als Trägersubstanz dienenden Eiweißkörper u. ist durch W. oder verd. Na₂CO₃-Lsg. teilweise oder ganz abspaltbar. Der Rest des J₂ scheint fester gebunden zu sein. Die Bindung des J₂ wird auf perjodidartige Anlagerung an peptidgebundene N-Atome, von J an N u. an C zurückführt. (Pharm. Ztg. 70. 660—61. Berlin, Univers., Pharm. Inst.) DIETZE.

W. W. Myddleton, *Die Fabrikation von Salvarsan und seinen Derivaten.* Vf. bespricht die Schwierigkeiten, welche die Fabrikation von Salvarsan in England nach Ausbruch des Krieges zu überwinden hatte, gibt einen kurzen theoret. Überblick über den zum Salvarsan führenden Weg u. beschreibt dann ausführlich das Fabrikationsverf. für Salvarsan u. Neosalvarsan. (Abbildungen im Original.) (Chem. Age. 12. 576—79.) LINDENBAUM.

Edm. Plantureux, *Konservierung von Hundswutmark in Serum mit Formaldehyd und Glycerin und in Serum mit Carbolsäure.* Das erste von den im Titel genannten Seren hat sich zur Aufbewahrung des für therapeut. Zwecke bei Lyssa gebrauchten Rückenmarks von Kaninchen am besten bewährt, da es die geringste abschwächende u. stärkste antisept. Wrkg. hat. (C. r. soc. de biologie 92. 1292—93. Alger, Inst. PASTEUR.) OPPENHEIMER.

G. P. Alivisatos, *Über einen mit Formol bereiteten Typhusimpfstoff.* Die Abtötung der in NaCl-Lsg. suspendierten Bakterien erfolgt durch Formol, für Typhus, Paratyphus A u. Paratyphus C je 1%, für Paratyphus B 1,5%, mit dem 6 Stdn. bei 37° bebrütet wird. Nach 30 Stdn. Aufenthalt im Eiskasten werden dann die Bakterien abfiltriert u. mehrmals mit steriler NaCl-Lsg. unter jedesmaligem Emulgieren u. Zentrifugieren gewaschen. Der so bereitete Impfstoff ist wenig tox. u. gut immunisierend. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 95. 20—30. Nisch [Jugoslavien], Epidemiol. Inst.) SPIEGEL.

W. Schwiete, *Leichtlösliches Trockenwasserglas.* Das Trockenwasserglas löst sich in W. restlos auf; die Lsg. zeigt das bekannte Verhältnis des Na zur SiO₂, wie 1:3,3, entspricht also den Vorschriften des D. A.-B. (Pharm. Ztg. 70. 677. Worms, VAN BAERLE & Co.) DIETZE.

Pharmazeutische Industrie A.-G. und Alice Wolf-Joachimowitz, Wien, *Herstellung nichthygroskopischer, haltbarer Halogencalciumpräparate*, dad. gek., daß Lsgg. von CaCl₂, CaBr₂ oder CaJ₂ mit Hexamethylentetraminlsgg. vermischt u. gegebenenfalls die entstandenen Doppelverb. durch Einengen zur Abscheidung gebracht werden. — Zweckmäßig verwendet man durchweg sehr konz. Lsgg. bei der Herst., wobei sich die Doppelverb. unmittelbar unter Wärmeentw. in schönen Krystallen ausscheiden. Man kann aber auch verdünntere Lsgg. benutzen u. die Abscheidung der Doppelverb. durch freiwillige Verdunstung oder durch Eindampfen herbeiführen. Je nach dem angewendeten Mengenverhältnis der Komponenten ist 1 Mol. Ca-Halogenid mit 1 bzw. 2 Mol. Hexamethylentetramin vereinigt. Abgesehen von der absol. Luftbeständigkeit besitzen die Prodd. noch die mild desinfizierende u. diuret. Wrkg. der Hexamethylentetraminkomponente, was

besonders beim CaBr_2 - u. CaJ_2 -Deriv. hinsichtlich der Verhinderung der unangenehmen Nebenwrkkg. der Br- u. J-Therapie von Bedeutung ist. Die Lsgg. der Doppelverbb. können ohne weiteres sterilisiert werden. (Oe. P. 99670 vom 23/10. 1920, ausg. 10/4. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware, V. St. A., übert. von: James Henry Cotton, Toronto, Ontario, Canada, *Herstellung eines Anästheticums*. Man vermischt reinen fl. Ä. mit Äthylen u. CO_2 . — Zweckmäßig verwendet man auf 1 Vol. Ä. 1—3½ Voll. C_2H_4 u. 0,5 Vol. CO_2 . Das Prod. eignet sich besonders für kurze Narkosen. Größere Dosen schalten das Bewußtsein völlig aus, wirken aber wesentlich weniger aufregend als Ä. allein. (A. P. 1538513 vom 25/9. 1918, ausg. 19/5. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Aktiebolaget Pharmacia, Liljeholmen, Stockholm, *Herstellung eines anti-septisch und anästhesierend wirkenden Arzneimittels*. Man gibt zu einer Lsg. von reiner Glucose u. Fructose in soviel W., daß eine bei 15° halbf. M. entsteht, eine wss. Adrenalinlg., versetzt das Gemisch mit Cocain, einer Lsg. von *i*-Amylhydrocuprein in h. W. u. schließlich mit Phenol oder Kresol. — Die konz. Lsg. der Monosaccharide mit hohem osmot. Druck dient als Träger für die Antiseptica u. Anästhetica. Zur Herst. der sirupösen Zuckerlsg. wird z. B. Rohrzucker in üblicher Weise mit verd. HCl invertiert u. im Vakuum zu einem Sirup eingedampft, aus dem durch fraktionierte Krystallisation u. Extraktion mit CH_3OH oder A. Glucose u. Lävulose für sich rein abgeschieden werden. Man mischt dann die beiden Zucker in einem solchen Verhältnis, daß bei ca. 10° keine Krystallisation erfolgt, u. verd. mit etwas W. Nach Zugabe der Anästhetica, des Adrenalins u. Phenols wird die Lsg. filtriert u. sterilisiert. Das Prod. findet bei Mittelohrentzündungen als schmerzstillendes Heilmittel therapeut. Verwendung. (E. P. 208690 vom 12/9. 1923, ausg. 13/2. 1924. Schwed. Prior. 21/12. 1922.)

SCHOTTLÄNDER.

Maria Weidmann, Paris, *Kosmetisches Mittel*, bestehend aus einem Gemisch von Glycerin u. Wasserstoffsperoxyd. — Zweckmäßig verwendet man gleiche Teile Glycerin u. 12%ig. H_2O_2 . Das Prod. findet zur Hautpflege Verwendung u. vereinigt die antisept. u. belebenden Eigenschaften des H_2O_2 mit den weichmachenden des Glycerins. Es wird zum Gebrauch durch Massage in die Haut eingerieben. (E. P. 574709 vom 18/12. 1923, ausg. 18/7. 1924. E. P. 224135 vom 23/2. 1924, ausg. 27/11. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

G. Analyse. Laboratorium.

B. L. Stehle, *Eine Vorrichtung zur Regelung des konstanten Niveaus*. Der App. bildet eine Kombination verschiedener Heberrohre. Näheres ergibt die Figur des Originals. (Ind. and Engin. Chem. 17. 466. Montreal [Canada].) GRIMME.

F. H. Tucker, *Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Aggregaten*. Das Wesen des App. ist bedingt durch das Vorhandensein eines Überlaufrohres an dem Best.-Gefäße zwecks Auffangens u. Messens der verdrängten Meßfl. Näheres zeigt die Fig. im Original. (Ind. and Engin. Chem. 17. 517—20. Tullalah [La.].)

GRIMME.

J. G. King und A. Blackie, *Thermoelement zur Messung der Temperatur von heißen Oberflächen*. Das zur Messung der Oberflächentemp. von Dampfkesseln, Retorten u. anderen in der Technik gebrauchten Vorr. dienende Thermometer besteht im wesentlichen aus einem Cu-Konstantanelement, dessen eine Lötstelle in einer Furche einer 1,5 mm dicken Cu-Scheibe von 1,8 cm Durchmesser befestigt ist. Die Scheibe wird in der aus der beigegebenen Figur näher ersichtlichen Weise an die Oberfläche angedrückt, deren Temp. gemessen werden soll, wobei besondere Einrichtungen getroffen sind, um die Wärmeverluste durch Strahlung u. Strömung

möglichst zu verhüten. Die mit dem App. an der ebenen Fläche von Schlackensteinen u. von Stäben aus weichem Stahl, deren untere Fläche erhitzt wurde, in dem Temperaturgebiet ~ 80 bis 190° ausgeführten Messungen zeigten, daß seine Angaben um nicht mehr als 5° von den wahren Temp. abweichen. (Journ. Scient. Instruments 2. 260—64. East-Greenwich.)

BÖTTGER.

Emma Müller, *Eine neue Methode zur gleichzeitigen Bestimmung der Capillaritätskonstante und des Reibungskoeffizienten zäher Flüssigkeiten*. Die vom Vf. ausgearbeitete Methode beruht auf folgendem: In einem Capillarrohr läßt man eine zähe Fl., die über ihre Gleichgewichtslage aufgesaugt ist, sinken u. beobachtet nun die Geschwindigkeit, mit der dies erfolgt. Die Sinkgeschwindigkeit hängt sowohl von der capillaren Steighöhe als auch dem Reibungskoeffizienten ab, so daß beide aus ihr bestimmt werden können. Vf. untersucht *Glycerin-Wasserlsgg.* Die Resultate werden tabellar. u. graph. wiedergegeben. Die Capillaritätskonstante läßt sich durch $\alpha = \alpha_0 (1 - \varepsilon_1 t - \varepsilon_2 t^2)$ darstellen, wobei beide Temperaturkoeffizienten sowohl bei absol. Glycerin als auch bei allen Glycerin-Wasserlsgg. stets negativ sind. ε_1 besitzt seinen geringsten u. ε_2 seinen größten Wert bei reinem Glycerin, während bei W. das verkehrte Größenverhältnis herrscht. Die Änderung der beiden Temperaturkoeffizienten bei den verschiedenen Mischungen erfolgt nach dem prozentuellen Verhältnis der gel. Substanz. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Abt. II a. 133. 133 bis 147. 1924.)

ULMANN.

T. Molodyi und P. Pawlow, *Untersuchung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten mittels der photographischen Aufnahme des Tropfens im Augenblick des Abreißens*. Die in der Atmosphäre eigenen Dampfes aus einer capillaren Öffnung fallenden Flüssigkeitstropfen werden kinematograph. aufgenommen. Auf dem Film bestimmt man die Abmessungen des Tropfens u. seine Formänderung während des Wachstums. Der Durchmesser d des verengerten Halses des Tropfens nimmt, solange der Tropfen in Gleichgewicht ist, langsam, sobald die Schwerkraft überwiegt, rasch ab; der Übergang ist aber nicht scharf genug, um den Durchmesser der Kreislinie ermitteln zu lassen, längs welcher die Oberflächenspannung das maximale Gewicht des Tropfens noch gerade zu kompensieren vermag. Eine plötzlichere Änderung erfährt der maximale Durchmesser des Tropfens, der im Augenblick der Gleichgewichtsstörung abzunehmen beginnt u. bis zum Augenblick des Abreißens abnimmt, um während des Fallens um den Mittelwert zu schwingen. Somit wird die Best. des Augenblicks der Gleichgewichtsstörung ermöglicht; der entsprechende Wert von d ist mit dem Tropfengewicht P nach dem Tateschen Gesetz $\pi d \cdot \gamma = P$, γ = die Oberflächenspannung, verknüpft. P wird in einem besonderen Vers. bestimmt. — Es ergeben sich für γ folgende Werte (in mg/mm, in Klammern die Temp.): *W.* 7,24—7,46 (14,9°), 7,29—7,38 (16,5°), *Anilin* 4,31—4,42 (16,1°), *m-Xylol* 2,76—2,89 (14,7°), *Bzl.* 2,97—3,05 (14,7°), *A.* 2,39—2,47 (15°). (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1920. 241—58.)

BIKERMAN.

P. Nikiforow, *Ein neuer ebullioskopischer Apparat für die Bestimmung des Molekulargewichtes und des Dampfdruckes*. Beschreibung eines im Jahre 1908 vor dem 1. Mendelejew-Kongreß demonstrierten App. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1922. 287—96.)

BIKERMAN.

Fred Fairbrother, *Eine Zelle zur Beobachtung kolloidaler Lösungen mit Ultrakondensoren unter dem Objektisch*. Die zur Aufnahme der Lsg. dienende Zelle ist so eingerichtet, daß Reihenverss. ohne Veränderung der opt. Einstellung ausgeführt werden können. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1071—72. 1922. Manchester, Univ.)

KRÜGER.

H. S. Roberts und Taisia Stadnichenko, *Ein Mikroofen für hohe Vergrößerung*. Vf. beschreiben einen elektr. Mikroofen, um an Dünnschliffen von Kohle, Kohlenschiefer u. a. die Veränderungen der einzelnen Bestandteile beim Erhitzen

bei gleichzeitiger genauer Messung der Temp. mkr. beobachten zu können; Oxydationsvorgänge werden durch Anwendung einer He-Atmosphäre vermieden. (Journ. Opt. Soc. American. 10. 605—8. Washington, Geophysic. Lab.) KRÜGER.

F. Löwe, *Das Betriebsrefraktometer*. Es wird an Hand zweier Abbildungen ein Refraktometer nach Euirichtung u. Handhabung beschrieben, das fest in die Wand des Vakuums eingebaut ist u. mit Hilfe der Grenzlinie im reflektierten Lichte das Eindicken der Säfte bis zum letzten Augenblicke vor dem Ablassen messend zu verfolgen ermöglicht. Die Ablesung des Prozentgehaltes der M. erfolgt unmittelbar im Gesichtsfelde; die Einw. der hohen Temp. von 70—100° u. der hohen Konz. der Säfte von 70—97° Brix wird auf mechan. Wege berücksichtigt, so daß das Instrument auch dem Kocher zur Bedienung überlassen werden kann. Der App. ist nicht auf die Zuckerindustrie beschränkt, sondern kann, mit entsprechendem Okulardiagramm ausgerüstet, allgemein zur opt. Prüfung von bewegten, z. B. in einem Rohre vorbeiströmenden Fl. dienen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1925. 360—66. Jena.) RÜHLE.

Robert C. Frederick und E. R. Webster, *Ein einfacher und abgeschlossener Beleuchtungskörper für Spektroskope*. Der App. dient zur Unters. von Blut, insbesondere auf Gehalt an CO, wobei eine ständige gleichzeitige Kontrolle durch Vergleich mit n. Blut unter genau gleichen Bedingungen erforderlich ist. Das Spektroskop muß deshalb mit einem Vergleichsspektrum ausgerüstet sein, was wiederum eine Vorr. zur doppelten Beleuchtung bedingt. Hierfür ist elektr. Licht allein anwendbar, indes haben sich bei der Ausführung bisher Schwierigkeiten ergeben, die durch den an Hand einer Skizze beschriebenen kleinen App. überwunden werden. Als Lichtquelle dient eine kleine elektr. Taschenlampe mit Trockenbatterie. (Analyst 50. 234—35.) RÜHLE.

Fred Vlès, *Über die spektrophotometrische Messung von p_H*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 558—61. — C. 1925. I. 2249.) BIKERMAN.

Organische Substanzen.

M. Wagenaar, *Über die Zerstörung von organischem Stoff*. Eingehende Beschreibung der Einzelheiten der nassen Veraschung mit H₂SO₄ + HNO₃. Es empfiehlt sich Reagens u. organ. Stoff in kleinen Anteilen nach einander zusammen zu bringen, HNO₃ von 65%. Bei Ggw. von W. verläuft der Abbau rascher als ohne W. Stoßen der H₂SO₄-Lsg. beim Eindampfen am Schluß wird durch Zusatz von KNO₃ oder NaNO₃ verhindert. (Pharm. Weekblad 62. 557—63. Rotterdam.) GROSZFELD.

F. Oberhauser, *Bromometrische Bestimmung von Rhodaniden und Cyaniden*. Zu der salz- oder schwefelsauren Rhodanid-Lsg. wird 1/10-n. Br-Lsg. (Br-HCl oder Br-KBr) bis Gelbfärbung zuzießen gelassen, nach ca. 10 Min. Stehen in Stöpselflasche versetzt man mit überschüssiger 1/10-n. As₂O₃-Lsg. u. titriert mit Br aus (Indicator: Indiocarmin + Styphninsäure). KCNS + 8 Br + 4 H₂O = KBr + BrCN + H₂SO₄ + 6HBr. Bequem ist hiernach Cu zu bestimmen; es wird mit KCNS gefällt, der Nd. in eine Stöpselflasche gebracht, mit etwas HCl angesäuert u. wie oben titriert. Ist es in einer Legierung vorhanden, so muß die salpetersaure Lsg. zuvor mit konz. H₂SO₄ abgeraucht werden. — Auf gleiche Weise lassen sich Cyanide quantitativ bestimmen; KCN + Br₂ = CNBr + KBr; auch komplexe Verb. wie Ferrocyanid u. Ferricyanid; letzteres wird zuvor durch alkal. As₂O₃-Lsg. u. Zusatz eines Zn-Salzes reduziert. Ferro- u. Ferricyanide kann man auch im Anschluß an die Rk.: 2K₄Fe(CN)₆ + 8HgCl₂ + 3Mg(OH)₂ = 6Hg(CN)₂ + Hg₂Cl₂ + 2Fe(OH)₃ + 3MgCl₂ genau bestimmen. Nach Ansäuern wird wie oben titriert. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 144. 257—62. München, Techn. Hochsch.) ULMANN.

Clyde B. Gardenier, *Verhältnis des Phenolgehaltes zum Erstarrungspunkte in C. P. Carbolsäure*. Es wird durch eine gerade Linie dargestellt; E. fällt unmittelbar mit dem Phenolgehalte. (Chemist-Analyst. 1925. Nr. 44. 8—9. Orange [N. J.] RÜHLE.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

F. M. Schertz, *Die quantitative Bestimmung von Xanthophyll mittels des Spektrophotometers und Colorimeters*. Vf. bestimmt u. stellt die Abhängigkeit der Lichtdurchlässigkeit von der Konz. äth. Xanthophyllsgg. graph. dar, die nach WILLSTATTER u. STOLL hergestellt wurden. Der Vergleich der colorimetr. mit der spektrophotometr. Methode fällt zugunsten der letzteren aus. Aus einer weiteren Tafel ist zu entnehmen, ob eine Lsg. Carotin oder Xanthophyll enthält, nachdem die Konz. bestimmt ist. (Journ. Agricult. Research 30. 253—61.) TRÉNEL.

Gabriel Bertrand, *Berichtigung einer Abhandlung von P. Thomas über eine Reaktion der Pentosen*. Vf. verweist auf eine eigene Veröffentlichung (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 6. 259 [1891]) u. widerlegt die Angabe von THOMAS (S. 77), daß ALLEN u. TOLLENS (LIEBIGS Ann. 260. 289 [1890]) die Rk. mit Orcin u. HCl als Unterscheidungsmittel zwischen Pentosen u. Hexosen angegeben hätten. (Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 436—39.) SPIEGEL.

Georges Denigès, *Über die Naphtholreaktion der freien und gebundenen Pentosen von Pierre Thomas*. THOMAS (S. 77) hat zwar die vom Vf. angegebene Anwendung von β -Naphthol zur Charakterisierung von Methylglyoxal u. seine Angaben über die Rkk. dieses Naphthols mit Glycerin, Propylglykol u. Erythrit zitiert, nicht aber die Anwendung beider Naphthole zum Nachweis von Pentosen auf coloriskop. u. spektroskop. Wege. Vf. gibt seine diesbezügliche Originalabhandlung aus 1908 wörtlich wieder. Er verwendet die Reagenzien in Ggw. von H_2SO_4 , $CH_3 \cdot COOH$ u. A. (Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 440—42.) SPIEGEL.

Alfonso Cruto, *Die Bestimmung der Glucose im Blute*. Verteidigung der früher (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 23. 6; C. 1924. I. 2291) angegebenen Methode gegen Einwände von DI RENZO u. DE GIACOMO (La Cultura Medica Moderna 4. 39.) (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 24. 85—88. Rom, Ist. Naz. Med. Farmacol.) SPIEGEL.

Leonia Kriss, *Über die nephelometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium*. (Vgl. RONA u. KLEINMANN, Biochem. Ztschr. 137. 157; C. 1923. IV. 83.) Die Ggw. von NH_4 -Salzen verhindert die Fällung von Mg-Salzen durch Sulforizinat. Eine nephelometr. Mg-Best. gegen einen Ca-Standard konnte nicht gefunden werden. (Biochem. Ztschr. 158. 203—4. Lemberg, Univ.) WOLFF.

Poul Brandt Rehberg, *Die Bestimmung von Harnstoff in 0,1 ccm Blut durch Mikrotitration*. Harnstoff wird mit Urease in NH_3 übergeführt und der im Luftstrom übergesaugte NH_3 in Säure aufgefangen und bestimmt. Die Titration erfolgte mit der beschriebenen Mikrobürette (S. 417). (Biochemical Journ. 19. 278—80. Kopenhagen, Univ.) HESSE.

A. J. L. Terwen, *Die quantitative Bestimmung von Urobilin und Urobilinogen im Harn und Stuhl. Nebst einer Darstellung reinen Urobilins und einer Modifikation der Aldehydreaktion auf Urobilinogen im Harn*. Vf. greift auf die Methode von CHARNAS (Biochem. Ztschr. 20. 401; C. 1909. II. 1357), Red. des Urobilins zu Urobilinogen, zurück, bewirkt aber diese Reduktion bei Zimmertemp. mit aus Mohrschem Salz erzeugtem $Fe(OH)_2$. Im Filtrate wird das Urobilinogen mittels der Rk. mit EHRLICH'S Aldehydeagens colorimetr. nach FLATOW u. BRUNELL (Münch. med. Wchschr. 1913. 234) im Vergleich mit alkal. Phenolphthaleinslg. bestimmt. Zur Durchführung der Rk. wird nicht alkohol. HCl dem Gemisch des mit Ä. (nach Ansäuern mit Weinsäure) extrahierten Urobilins u. der äther.

Lsg. von Dimethylaminobenzaldehyd zugefügt, sondern 38%ig. wss. HCl, mit der so lange geschüttelt wird, wie zum vollständigen Ablauf der Rk. erforderlich ist; dann wird durch $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ -Lsg. die freie HCl beseitigt u. die wss. Lsg. abgelassen. — Für die Reindarst. von Urobilin eignet sich eine Lsg. von Urobilinogen in PAe., aus der sich jenes beim Stehen am Licht als äußerst feines Pulver abscheidet. Die Löslichkeit des Urobilinogens in PAe. kann auch benutzt werden, um dessen Rk. mit Dimethylaminobenzaldehyd durch Ausscheidung störender Bestandteile vom Harn usw. zuverlässiger zu machen. Man schüttelt mit PAe. aus, vermischt die Ausschüttelung mit dem gleichen Vol. Ä. u. verfährt dann weiter wie oben. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 69. I. 2492—2507. Amsterdam, Binnengasthuis.) SPIEGEL.

A. Lichtenstein, *Über den Zusammenhang zwischen Urobilinbildung und Blutzerfall*. Nachdem durch das Verf. von TERWEN (vgl. vorst. Ref.) die Best. des Urobilins erleichtert ist, benutzt Vf. sie, um den Grad des Zerfalls von Blut in der Milz u., welchen Einfluß verschiedene Krankheiten auf den Verlauf dieses Zerfalles haben, zu ermitteln. Die so erhaltenen Werte weichen von den mittels der Best. von Bilirubin erhaltenen ab u. sind zuverlässiger. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 69. I. 2508—14. Amsterdam, Binnengasthuis.) SPIEGEL.

Fr. Rybář, *Baryum sulfuric. puriss. pro roentgen*. Es werden die Anforderungen besprochen, die man an ein für Röntgenunterss. brauchbares Präparat stellen muß. (Časopis Československého Lékarnictva 4. 15—16.) STOJANOVÁ.

Willy Peyer, *Die Untersuchung und Wertbestimmung von Succus Liquiritiae*. Gefordert wird für das neue Arzneibuch eine Best. der Feuchtigkeit u. der Mineralstoffe, Prüfung auf Schwermetalle, Löslichkeit in W. (Extraktgehalt), die Berechnung des in W. unl. Rückstandes, Best. des Glycyrrhizins, verbunden mit der Best. der in A. u. Aceton unl. = gummösen Stoffe u. die mkr. Prüfung. Die dabei zu fordernden Konstanten werden in einer Tabelle angegeben; ein verbessertes Verf. zur Best. des Glycyrrhizins wird mitgeteilt. (Apoth.-Ztg. 40. 501—4. Halle a. S., CAESAR & LORETZ A.-G.) DIETZE.

H. Angewandte Chemie.

V. Anorganische Industrie.

Giovanni Canneri, *Die neuesten Fortschritte der anorganischen Chemie*. Besprechung des Schrifttums getrennt nach isotopen Elementen, seltenen Erden u. Verbb. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 7. 257—62. Florenz.) GRIMME.

Rutger von Seth, *Über die Möglichkeiten, das Vanadin aus den vanadinhaltigen Eisenerzen zu gewinnen*. Nach Besprechung des Vanadiningehaltes der Eisenerze u. der bisher vorgeschlagenen Methoden zur Gewinnung gibt Vf. eine neue Methode zur Gewinnung des V aus P-reichen Minetten u. schwed. Magneteisenstein bekannt, die kürzlich in Schweden mit gutem Resultat geprüft worden ist. Es beruht auf folgenden 2 Prinzipien: Bei der Red. des Erzes im Hochofen geht das Vanadin fast vollständig ins Roheisen über u. wird beim Frischen des Roheisens sehr schnell verschlackt, hierauf wird die V-reiche Schlacke von Fe getrennt, das fertig gefrischt wird. Die Schlacke wird dann wie V-Erz verarbeitet. (Metall u. Erz 22. 219—22. Stockholm.) WILKE.

Sydney H. Ball, *Anwendungen der Diamanten in der Industrie*. Unter Betonung der geschichtlichen Bedeutung des Diamanten wird der Bergbau als der Hauptkonsument dieser Steine festgestellt. (Engin. Mining Journ. Press 119. 847 bis 850. New York City.) WILKE.

A. Fersman, *Der Diamant „Schah“*. Krystallograph. Beschreibung des 88,7 Karat schweren Diamanten u. seine Geschichte seit dem Jahre 1591. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1922. 451—62. Moskau.) BIKERMAN.

Enrico Niccoli, *Das Seewasser und das Kaliproblem*. Seewasser wird auf 34—35° Bé konz., daraus durch Abkühlen auf 7—8° MgSO₄ auskristallisiert, worauf wieder auf 38° Bé konz. wird. Es fällt beim Abkühlen ein *Mellahit* genanntes Salz, welches ca. 20% K₂O als Chlorid enthält. Die Mutterlauge enthält dann noch ca. 40% MgCl₂. Das Mellahit wird durch Umkristallisieren auf schwefelsaure Kalimagnesia verarbeitet, welche durch Behandeln mit CaO K₂SO₄ in einer Reinheit von 94—96% liefert. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 7. 187—94. Tripolis.) GRI.

Enrico Niccoli und Mario Maritano, *Herstellung von reinem Kochsalz aus Seewasser ohne Reinigungsprozesse und ohne Verbrauch von Brennstoffen*. (Vgl. vorst. Ref.) Seewasser wird in h. Klimaten freiwillig auf ca. 38° Bé konz. u. das Konzentrat mit höchstkonz. MgCl₂-Lsg. (400—420 g je Liter) versetzt. Es fallen aus dem cbm Konzentrat ca. 200 kg NaCl von 99% Reinheit. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 7. 254—55. Tripolis.) GRIMME.

Erwin Mayer und Richard Schön, *Über eine neuartige großindustrielle Anwendung der Flotation zur Reinigung von Rohmagnetit (Flotationsanlage in Radenthein, Kärnten)*. Die feinsten Anteile der zu reinigenden Abgänge waren die SiO₂-reichsten. Das begünstigte die Möglichkeit, das Material von säureunlöslichen Bestandteilen weitgehend zu reinigen. Die Elektro-Osmose A.-G., Wien, erreichte dies durch eine Kombination von Schlämmung u. Flotation unter Einhaltung bestimmter Bedingungen bei der Schlämmoperation u. der Flotation besonders in der Konz., Luftzufuhr, Rührung, der Wahl der Öle u. Zusätze. Der viermonatliche Normalbetrieb zeigte schon die Nützlichkeit des neuen Verf., das aus einem bisher völlig wertlosen Material in ökonom. Weise ein hochwertiges Rohmaterial für Magnetit herstellt. (Metall u. Erz 22. 222—24.) WILKE.

L'Air Liquide, Soc. an. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés G. Claude, Paris, *Befreiung der zur synthetischen Herstellung von Ammoniak bei Drucken von 500 und mehr Atmosphären bestimmten Gasmischung von Sauerstoff*. Die Mischung wird unter dem angegebenen Druck über auf etwa 300° erhitzten Palladiumasbest o. dgl. geleitet u. das dabei gebildete W. durch Abkühlen auf unterhalb 0° liegende Tempp. abgeschieden. (N. P. 38944 vom 4/5. 1920, ausg. 18/2. 1924.) KÜHLING.

L'Air Liquide, Soc. an. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés G. Claude, Paris, *Schutz der drucktragenden Wände bei der Hochdrucksynthese des Ammoniaks*. Der drucktragenden Wand liegt ein Raum an, der mit einer Mischung gefüllt ist, welche niedriger schm. als ihre Bestandteile, z. B. mit der bei etwa 200° schm. Mischung etwa gleicher Teile von NaOH u. KOH. Als Aufsaugungsmittel wird sehr dichtes magnet. Fe₂O₃ verwendet. Man kann auch 2 MM. von verschiedenem Flüssigkeitsgrade übereinander anordnen. Von diesen bringt man die weniger fl. im unteren Teile der Kammer, in dem die Umsetzung erfolgt, die leichter fl. darüber an. (N. P. 38945 vom 5/5. 1920, ausg. 18/2. 1924.) KÜHLING.

Harald Skappel, Peking, *Ammoniumchlorid aus seinen Bestandteilen*. Die Bestandteile werden gegebenenfalls bei Ggw. von Katalysatoren unter Druck der Einw. von Wärme, starker Belichtung oder Elektrizität ausgesetzt. (N. P. 39073 vom 16/6. 1922, ausg. 16/6. 1924.) KÜHLING.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

A. Bogenholm Sloane, *Schwedischer Eisenerzbergbau*. Eine kurze Beschreibung besonders der nördlichsten Minen der Grängesberg Gesellschaft. (Iron Age 115. 1500—2.) WILKE.

H. L. Campbell, *Berechnung von Zusätzen zu Eisenlegierungen*. Auf Grund

einer graph. Darst. kann man die gewünschten Zahlen schnell erhalten. (Foundry 53. 391—92. Univ. Michigan.)

WILKE.

A. Pomp, *Aus Theorie und Praxis der Stahldrahtherstellung*. Nach einer kurzen Streifung der Geschichte der Drahtindustrie wird die Herst. zuerst der „weichen“ Stahldrähte behandelt. Es wird gezeigt, wie Bearbeitbarkeit u. Härtebarkeit durch das Gefüge beeinflusst werden u. wie Fehler verursacht bzw. verhütet werden können. Hierauf werden die harten oder vergüteten Drähte u. der Einfluß der verschiedenen Herst. beim Vergüten besprochen u. einige Verarbeitungsbeispiele gegeben. (Stahl u. Eisen 45. 777—86. Düsseldorf.)

WILKE.

George L. Walker, *Bwana M'Kubwa — ein großes Kupferwerk*. Dies in Südafrika gelegene Werk wird nach einem neuen Verf. 10000 t Cu nächstes Jahr produzieren. (Engin. Mining Journ. Press 119. 837—42. London.)

WILKE.

M. Miyake und **Allison Butts**, *Metallurgie von Magnesium*. Eine Übersicht über die Entw. dieses Zweiges der Metallurgie in den Vereinigten Staaten seit dem Kriege. Die wichtigsten Veröffentlichungen sind ebenfalls aufgeführt. (Engin. Mining Journ. Press 119. 843—46. Lehigh Univ.)

WILKE.

Georg Masing und **Lehigh Hohorst**, *Über das elektrische Leitvermögen des kaltgereckten Aluminiums*. Techn., bei 600° rekrySTALLISIERTES Al (99,3% Al) hat ein Leitvermögen, das um ca. 1,5 Einheiten geringer ist, wenn es auf 600° erhitzt u. abgeschreckt ist als nach einer Erhitzung auf 350°. Durch RekrySTALLISATION von kaltgerecktem Al stieg die Leitfähigkeit um etwa 1,7 Einheiten, durch RekrySTALLISATION u. Ausscheidung der Verunreinigungen zusammen bis um 3 Einheiten. Die optimale Leitfähigkeit, die auch bei nachträglicher Kaltreckung erhalten blieb, wurde nach 1std. Erhitzen auf 300—350° erreicht u. betrug 35,5—36,0. Aus den Vers. läßt sich schließen, daß die Grenze der Mischkrystallbildung in 99,3%ig. Al für Fe bei etwa 0,4% liegt; bei Si reicht sie bedeutend höher. (Wissenschaftl. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 4. 91—108.)

WILKE.

Georg Masing und **Lisel Koch**, *Zur Konstitution der Kupfer-Aluminiumlegierungen*. Zwischen den kupferreichen α -Krystallen u. der Verb. CuAl_2 bestehen außer β noch zwei unabhängige Krystallarten δ u. η . Da dies durch Diffusionsvorgänge nachgewiesen werden konnte, aber dem Befund der Röntgenuntersuchung zu widersprechen scheint, so nehmen Vf. an, daß δ u. η ähnliche Gitterstrukturen haben. (Wissenschaftl. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 4. 109—12. Siemensstadt.)

WILKE.

Georg Masing und **Wilhelm Mauksch**, *Einfluß der plastischen Dehnung und Stauchung auf die Festigkeitseigenschaften und inneren Spannungen des Messings*. Beim kaltgereckten Messing wird beim Stauchen eines vorgestreckten Stabes das Auftreten des Bauschinger-effekts (Erniedrigung der Stauchgrenze) experimentell nachgewiesen. Er wird durch Erhitzen des Stabes auf 200—250° beseitigt, ohne daß eine Härteabnahme des Materials eintritt. Gleichfalls durch Erhitzen auf 200 bis 250° wird die bei der plast. Dehnung auftretende Erhöhung der Streckgrenze größtenteils beseitigt. Hieraus folgt, daß der Bauschinger-effekt u. auch die Erhöhung der Streckgrenze auf Eigenspannungen zurückzuführen sind. (Wissenschaftl. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 4. 74—90. Siemensstadt.)

WILKE.

P. Oberhoffer und **L. E. Daweke**, *Ein verbessertes Differential-Dilatometer Bauart Chevenard*. Das Differential-Dilatometer, dessen Beschreibung u. Abb. gegeben wird, soll sehr genau u. zuverlässig arbeiten, selbst kleine Zustandsänderungen, die mit Hilfe anderer Methoden nicht nachgewiesen werden könnten, sehr deutlich aufzeichnen u. trotzdem fast unempfindlich gegen Erschütterungen sein. (Stahl u. Eisen 45. 887—90. Aachen, Techn. Hochsch.)

WILKE.

C. Blazey, *Einige Bemerkungen über den Torsionsversuch*. Die Kornveränderung, die durch Torsion bei Cu-Drähten entsteht, wird kurz besprochen u. durch Ätz-

figuren erläutert. (Metal Ind. [London] 26. 529—31. Metal Manufactures Cty. Australien.) WILKE.

Paul Pascal, *Densimetrische Untersuchung des Bromoforms. Anwendung beim Empfang von Aluminium.* Die D. des dreimal umkrystallisierten, bei 9,2° schm. Bromoforms $D_{\frac{1}{4}} = 2,9315 - 2,78 \cdot 10^{-3} t$ ($t = \text{Temp.}$). Die D. des techn. Al liegt bei 2,7—2,8, ist also der D. des CHBr_3 bei 50—70° gleich. Man kann für jede Al-Probe die Temp. ermitteln, bei welcher sie in CHBr_3 eben zu fallen beginnt; diese einfachere Messung ersetzt die umständliche Dichtebest. Die Widerstandsfähigkeit des Al gegen chem. Angriffe nimmt mit seiner D. zu. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 502—3. Lille, Fac. des Sciences.) BIKERMAN.

Carl Irresberger, *Entwicklung und heutiger Stand des Glockengusses.* Die Geschichte des Glockengusses u. die Entwicklung von den Glocken aus Eisenblech, über gußeiserne, Stahlguß- zu den Bronzeglocken, sowie die heutige Herst. (Gießereiztg. 22. 359—64.) WILKE.

H. W. Dietert, *Untersucht den Sand der Gießereien!* Es werden die Untersuchungsmethoden beschrieben, die in der United States Radiator Corp., Detroit, angewandt werden. Die Sandsorten werden auf folgende Eigenschaften untersucht: 1. Durchlässigkeit u. Festigkeit bei jedem im Betrieb benutzten Feuchtigkeitsgehalt, 2. Tonerdegehalt, 3. Kornfeinheit, 4. Durchlässigkeit der Sandkörner, die nach Entfernung der Tonerde bestimmt wird, 5. Kalkgehalt, 6. Wärmeunters., eine Best. der Lebensdauer des Sandes. (Foundry 53. 361—66.) WILKE.

F. C. Edwards, *Eine größere Anwendung von Ölsandkernen.* (Vgl. S. 88.) V. tritt für eine ausgedehntere Anwendung ein u. zeigt an einigen Beispielen die Vorteile. (Metal Ind. [London] 26. 485—89.) WILKE.

E. Longden, *Die Bedeutung des Entgasens mit besonderer Beziehung zu fehlerhaftem Guß.* V. bespricht seine bekannte Auffassung, daß Gas viele Gußdefekte u. auch weit mehr als allgemein dem Gas zugeschrieben wird, verursacht; besonders trifft dies auf fehlerhaften Guß durch Zusammenziehen im fl. Zustande zu. Die Ursachen werden besprochen, Beispiele fehlerhaften Gußes angegeben, die Wege zur Umgehung bezeichnet u. einige prakt. Anleitungen gegeben. (Metal Ind. [London] 26. 489—90. 511—14. 534—38. 540.) WILKE.

E. E. Thum, *Schneiden mit Sauerstoff-Acetylen.* Es wird gezeigt, daß keine tiefen u. schädlichen Wrkgg. auf das Fe entstehen, so daß dies Verf. unbedingt angewandt werden kann. (Iron Age 115. 1414. Lind Air Products Co., New York.) WILKE.

Heinz Bablik, *Die Zusammensetzung von Zinküberzügen.* Die Ergebnisse stimmen mit denen von WALKER (Journ. Ind. and Engin. Chem. 4. 397) u. RAWDON (U. S. A. Circ. Bur. Stand. Nr. 80. 1922) überein. (Metal Ind. [London] 26. 481—82.) WILKE.

W. E. Hughes, *Untersuchungen über galvanische Metallabscheidung. V. Bewegung. II. Bewegungsmittel.* (V., I. vgl. S. 89.) Besonders die mechan. Methoden zum Bewegen der Kathode, Anode oder des Elektrolyten, sowie Vorteile u. Nachteile jeder dieser Arten für die verschiedenen Zwecke werden besprochen. (Metal Ind. [London] 26. 457—58. 479—81. 506—8.) WILKE.

E. W. Greene und **O. P. Watts**, *Die Wirkung des reduzierten Druckes auf die Korrosion von amalgamiertem Zink in sauren und alkalischen Lösungen.* Eine deutliche Korrosionsbeschleunigung tritt im Vakuum in schwefelsaurer Lsg. u. eine Verminderung in NaOH -Lsg. ein. Die Vorgänge finden statt, ganz gleich ob Luft in der Lsg. ist oder nicht. Ebenso findet beim Pb eine Korrosionsverzögerung im Vakuum in Essigsäure statt. (Trans. Amer. Electr. Soc. 46. 331—37. 1924. Univ. of Wisconsin, Madison [Wis.].) WILKE.

Wm. E. Erickson und L. A. Kirst, *Verfahren, um korrosionsbeständige Legierungen zu klassifizieren*. Vff. beschreiben ein einfaches Verf. Die verschiedenen Metalle werden in verschiedene Salzsgg. getaucht u. entsprechend dem Verh. in eine Tabelle eingereiht. Diese Klassifizierung hat natürlich nur bedingten Wert, da das Problem der Korrosion sich nicht auf diesen Vorgang allein zurückführen läßt. (Metal Ind. [London] 26. 509—10.)

WILKE.

Metropolitan-Vickers Electrical Company Limited, London, *Verbesserung der magnetischen Eigenschaften magnetisierbarer Stoffe*. Die Stoffe, besonders Legierungen von Fe mit Si oder Al werden unter oxydierenden Bedingungen auf zwischen 800 u. 1100° liegende Tempp. erhitzt u. dann, zweckmäßig unter reduzierenden Bedingungen, langsam abgekühlt. (N. P. 38957 vom 9/4. 1920, ausg. 18/2. 1924.)

KÜHLING.

Electro Metallurgical Company of Canada, Ltd., übert. von: Emile Darte, Welland, Kanada, *Gießen von Ferrosilicium*. Die Legierung wird auf eine beträchtlich über ihrem F. liegende Temp. erhitzt, vorsichtig bis auf eine Temp. abgekühlt, bei der sie noch gegossen werden kann, ausgeschiedener Graphit entfernt u. die M. dann in die Form gefüllt. (Can. P. 243855 vom 1/4. 1924, ausg. 21/10. 1924.)

KÜHLING.

Frederic A. Eustis, Milton, und Charles Perin, New York, übert. von: Donald Belcher, Boston, V. St. A., *Gewinnung von Eisen aus Zinkeisenerzen*. Die Erze werden mittels Lsgg. von FeCl₃ ausgelaugt, die Lsgg. elektrolysiert, u. die an der Kathode abgeschiedene Mischung von Fe u. Zn über den Kp. des letzteren erhitzt, wobei reines Fe zurückbleibt. Der (nicht erschöpfte) Elektrolyt wird oxydiert u. zum Auslaugen weiterer Mengen Erz verwendet. (Can. P. 242681 vom 23/4. 1923, ausg. 2/9. 1924.)

KÜHLING.

National Malleable Castings Company (Erfinder: W. G. Kranz) Cleveland, V. St. A., *Behandlung von Eisen*. Zwecks Herst. von *schmiedbarem Gußeisen* wird von Fe von hohem Gehalt an C ein Teil in der Bessemerbirne verblasen, bis der Gehalt an C auf 0,5% oder weniger herabgedrückt u. gegebenenfalls auch der Gehalt an Mn u. Si in gewünschtem Maße verringert ist. Dieser Teil wird dann mit dem Rest zusammengeschmolzen. Bei einem 3,25% C enthaltenden Rohstoff werden z. B. 20% der Behandlung in der Bessemerbirne unterworfen. (Schwed. P. 56850 vom 25/10. 1919, ausg. 11/6. 1924. A. Prior. 17/11. 1915.)

KÜHLING.

American Manganese Steel Company (Erfinder: W. G. Nichols), Chicago, *Manganstahl*. Zwecks Herst. von Manganstahl von einem Mangan Gehalt von 11 bis 14% wird auf etwa 1540° erhitzter Bessemerstahl mit einem auf 1315° vorerhitztem Stahl von hohem, z. B. 20% betragendem Gehalt an Mn zusammengeschmolzen. (Schwed. P. 56942 vom 19/2. 1919, ausg. 26/6. 1924. A. Prior. 2/3. 1917.)

KÜ.

International Precipitation Company, übert. von: Walter A. Schmidt, Los Angeles, Kalifornien, *Gewinnung von Zink*. Zn enthaltende Stoffe werden über den Kp. des Zn erhitzt, letzteres unter Durchleiten eines indifferenten Gases dest., die Dämpfe mittels eines k. indifferenten Gases abgekühlt, u. das in feiner Verteilung abgeschiedene Zn gesammelt. Das indifferente Gas wird in 2 Teile zerlegt, der eine von diesen zur Verflüchtigung weiteren Zn benutzt, der andere abgekühlt u. zum Niederschlagen der Zinkdämpfe verwendet. (Can. P. 242855 vom 25/6. 1923, ausg. 9/9. 1924.)

KÜHLING.

F. Laist und F. F. Frick, Anaconda, V. St. A., *Zink aus Erzen*. Die Erze werden mit verd. Säure, die Lsg. mit oxydierend wirkenden Verbb. des Mn behandelt u. das nun vorhandene Eisenoxysalz mittels abgerösteten Zinkerzes gefällt, wobei die Menge der Manganverb. so gewählt wird, daß sie nicht nur zur Oxydation

des in der sauren Lsg., sondern auch des in dem abgerösteten Erz vorhandenen Fe genügt. Die vom Eisenn. getrennte Lsg. wird schließlich zwecks Zinkgewinnung elektrolysiert. (N. P. 38691 vom 25/3. 1916, ausg. 7/1. 1924. A. Prior. 9/9. 1915.) KÜHLING.

Norsk Handels- og Industrilaboratorium A/S. (Erfinder: F. Tharaldsen), Kristiania, *Elektrothermische Herstellung von Zink*. Als Vorr. dient ein drehbarer Ofen, in dem ein oder mehrere Elektrodenpaare vorhanden sind, von denen eins oder mehrere mit radial angeordneten, verstellbaren Kohlewiderständen verbunden sind. (Schwed. P. 56555 vom 20/4. 1922, ausg. 24/4. 1924.) KÜHLING.

F. Tharaldsen, Kristiania, *Kondensieren von Zinkdämpfen*. Die Dämpfe durchziehen Kondensatoren in langsamem Strom u. schwach aufsteigender Richtung ohne wesentliche Veränderung der Strömungsrichtung. (N. P. 39097 vom 31/5. 1922, ausg. 16/6. 1924.) KÜHLING.

Electro Metallurgical Co., New York, *Behandeln von Eisen, Kupfer oder anderen Metallen*. Die geschmolzenen Metalle werden mit Legierungen behandelt, welche Zr, Si, gegebenenfalls Fe u. einen Bestandteil enthalten, welcher wie Mn, Ca oder B den F. von Zirkonsilicatschlacke erniedrigt. Die Herst. der Legierung erfolgt durch Red. der entsprechenden Sauerstoffverb. mittels Kohle, kann aber auch durch Zusammenschmelzen der Bestandteile bewirkt werden. (E.P. 228757 vom 12/5. 1924, ausg. 5/3. 1925.) KÜHLING.

S. E. Sieurin, Höganäs, Schweden, *Elektrolytische Gewinnung von Aluminium*. Zur Elektrolyse dient eine mit Al_2O_3 vermischte Schmelze von Kryolith; sie wird in einer Reihe von zusammenhängenden elektrolyt. Zellen ausgeführt u. die Schmelze wird in die erste Zelle jeder Reihe geleitet. (Schwed. P. 56767 vom 21/1. 1922, ausg. 27/5. 1924.) KÜHLING.

A./S. Norsk Aluminium Company, Kristiania, *Zapfvorrichtung für Elektrolytöfen zur Herstellung von Aluminium u. dgl.* Die Zapfvorr. ist an der tiefsten Stelle des Ofens angeordnet, der die Form eines umgekehrten Kegels besitzt. Sie besteht aus einem zylindr. Kanal, der durch einen eisernen, an einem langen Stiel befestigten Zapfen verschlossen wird. Der Zapfen verjüngt sich in der Richtung von oben nach unten, am oberen Ende erweitert er sich zu einer Platte, welche mittels Asbesttringes in die Ausflußöffnung des Ofens eingedichtet wird. (N. P. 39159 vom 2/3. 1923, ausg. 23/6. 1924.) KÜHLING.

Canadian General Electric Company, Limited, Toronto, übert. von: **Albert W. Merrick**, Scotia, V. St. A., *Hitzebeständige Legierungen*. Zwecks Herst. von Legierungen von Metallen mit weit auseinanderliegenden FF. unter Vermeidung der Oxydation des niedriger schm. werden die zu legierenden Metalle, z. B. Al einer- u. Fe oder Nickelstahl andererseits für sich geschmolzen u. es wird das höher schm. unter solchen Bedingungen auf das niedriger schm. gegossen, daß vorhandene Schlacken der Metalle nicht miteinander in Berührung kommen. (Can. P. 242813 vom 3/3. 1923, ausg. 9/9. 1924.) KÜHLING.

American Aggregate Company (Erfinder: **S. J. Hayde**), Kansas City, V. St. A., *Formmassen*. Tonhaltige MM. werden bei mehr als 800°, zweckmäßig 900—1200° betragenden Temp. gebrannt, zerkleinert, mit W. u. CaO, Zement o. dgl. vermischt u. geformt. (Schwed. P. 56144 vom 30/6. 1920, ausg. 26/2. 1924. A. Prior. 28/2. 1919.) KÜHLING.

G. Roman, Malmö, *Kupferüberzüge auf Eisen*. Das Fe wird auf elektrolyt. oder einem anderen bekannten Wege mit Ni, Mn oder Co überzogen, das Erzeugnis auf eine hohe, aber unterhalb des F. des Fe liegende Temp. erhitzt u. mit geschmolzenem Cu in Berührung gebracht. (Schwed. P. 56621 vom 17/5. 1920, ausg. 1/5. 1924. D. Prior. 16/4. 1918.) KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

Carlo Padovani, *Die Synthese von Methylalkohol*. Besprechung der neueren, techn. wichtigen Verff. an der Hand des einschlägl. Schrifttums. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 7. 262—65. Bologna.) GRIMME.

Holzverkohlungs-Industrie Act.-Ges., Konstanz i. Baden, *Verfahren zur Gewinnung eines zur Weiterverarbeitung geeigneten Produktes aus Gemischen von Methylchlorid und Methan*, wie solche bei der Chlorierung von CH_4 nach Entfernung der HCl u. der höheren Chlorierungsprodd. verbleiben, dad. gek., daß dem Gasgemisch durch Behandeln mit CH_3OH das CH_3Cl entzogen wird, vorteilhaft bei mäßiger Druckerhöhung oder mäßiger Kühlung oder unter Anwendung beider Maßnahmen. — Z. B. wird ein bei der Chlorierung von CH_4 erhaltenes Reaktionsprod. durch Waschen mit W. von HCl , u. durch Abkühlung von CH_2Cl_2 , CHCl_3 u. CCl_4 befreit u. bei 0 bis 5° unter 2—4 at. Druck in CH_3OH geleitet, wobei ein ca. 50% CH_3Cl u. 50% CH_3OH enthaltendes Gemisch entsteht. Das von CH_3Cl befreite CH_4 kann in den Chlorierungsprozeß zurückgeleitet werden. Das CH_3Cl - CH_3OH -Gemisch kann mit Hilfe von Alkali zu CH_3OH verseift werden oder als *Methylierungsmittel* verwendet werden. (Oe. P. 99679 vom 12/7. 1923, ausg. 10/4. 1925. D. Prior. 1/8. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Methan*. KW-stoffe mit mehr als einem C-Atom werden mit H_2 gemischt bei höherer Temp. über hochakt. Kontakte geleitet. — Als KW-stoffe lassen sich außer einheitlichen Verbb. auch Erdöldestillate, wie PAe. oder Bzn. oder durch Verkracken höher sd. KW-stoffe gewonnene niedrig sd. Gemische, als Kontaktstoff vorzugsweise Ni verwenden. Die zu reduzierenden KW-stoffe müssen frei von S sein. Ferner ist die Abwesenheit von W. vorteilhaft, da bei den innezuhaltenden Temp. CH_4 u. W. unter B. von CO_2 reagieren. Als Verdünnungsmittel für das H_2 -KW-stoffgemisch kann auch CH_4 dienen. Folgende Beispiele sind angegeben: Man leitet durch ein mit Ni-überzogenem Bimsstein gefülltes u. auf 400° beheiztes Rohr ein Gemisch von 100 l techn. H_2 u. 20 l Hexandampf während 1 Stde. Das entstandene Gas enthält 96% CH_4 , 2% H_2 u. 2% N_2 . — Beim Überleiten eines Gemisches von 1 Teil Äthylen, 2 Teilen H_2 u. 18 Teilen CH_4 über den auf 350° erhitzten Kontakt entsteht ein ebenfalls 96% CH_4 , 2% H_2 u. 2% N_2 enthaltendes Gas. Bei Verwendung von Elektrolyt- H_2 steigt der CH_4 -Gehalt auf 97% unter Verringerung des N_2 -Gehaltes um 1%. — Mischt man Ölgas von der Zus. 3% dampfförmige gesätt. KW-stoffe, 1,5% CO_2 , 30% ungesätt. KW-stoffe, 2% CO , 12,5% H_2 , 40% CH_4 , 10% Äthan u. 1% N_2 mit der theoret. Menge H_2 u. der 10fachen Menge CH_4 u. leitet das Gemisch bei 350—400° über einen Ni-Kontakt, so enthält das entweichende Gas neben CH_4 nur ca. 3% H_2 u. 1% N_2 . (E. P. 215374 vom 1/5. 1924, ausg. 2/7. 1924. D. Prior. 1/5. 1923. F. P. 580191 vom 16/4. 1924, ausg. 31/10. 1924. Schwz. P. 109705 vom 17/4. 1924, ausg. 1/4. 1925. D. Prior. 1/5. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (Erfinder: Otto Ernst und Otto Nicodemus), Höchst a. M., *Darstellung von Salzen der Chlormethansulfosäure*, dad. gek., daß man *Methylenchlorid* in Abwesenheit oder Ggw. von katalyt. wirkenden Stoffen, mit Lsgg. der Salze der H_2SO_3 , bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp., ohne oder mit Anwendung von Überdruck behandelt. — Als Katalysatoren eignen sich Metalle oder deren Salze, wie Cu , CuCl_2 oder BaCl_2 . Beispiele sind angegeben für die Herst. des Na-Salzes der Chlormethansulfosäure durch Erhitzen von CH_2Cl_2 u. Na_2SO_3 in wss.-alkoh. Lsg. unter Druck bzw. mit wss. CaSO_3 unter Druck auf 80—90° u. nachträgliche Umsetzung des Ca-Salzes der Chlormethansulfosäure mit

Na_2SO_4 ; aus A. Blättchen, F. 258—259°, — u. des aus A. ebenfalls in Blättchen kristallisierenden *chlormethansulfosauren Kaliums* aus CH_2Cl_2 u. K_2SO_4 . Die Prodd. dienen zur Einführung der $\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe in verätherbare NH_2 - oder OH -Gruppen. (D. R. P. 414426 Kl. 12^o vom 16/5. 1923. ausg. 29/5. 1925.) SCHOTTL.

Chemische Fabrik vormals Sandoz, Basel, Schweiz, Darstellung von Erdalkalisalzen der Alkylsulfonsäuren. Man läßt *Dialkylester der Schwefelsäure* bzw. alkylschwefelsaure Alkalisalze auf $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ einwirken u. führt die gebildeten NH_4 -Salze der Alkylsulfonsäuren durch Behandeln mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in die entsprechenden Erdalkalisalze über. — Die Rk. der Dialkylsulfate verläuft in zwei Phasen. Zuerst reagieren sie unter B. von 1 Mol. alkylsulfonsaurem NH_4 u. alkylschwefelsaurem NH_4 , das in der Kälte unverändert bleibt. Die zweite Phase in der Wärme führt von alkylschwefelsaurem NH_4 zu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ unter B. eines zweiten Mol. von alkylsulfonsaurem NH_4 . Man kann deshalb auf die Anwendung von Dialkylsulfaten verzichten u. von den techn. leicht zugänglichen alkylschwefelsauren NH_4 -Salzen ausgehen u. von vornherein in der Wärme arbeiten. Neben dem alkylsulfonsauren NH_4 enthält das Reaktionsprod. nur überschüssiges $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. das gebildete $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, die sich bei der nachfolgenden Behandlung mit Erdalkalihydroxyden leicht entfernen lassen, so daß reine, von anorgan. Beimischungen freie Lsgg. von Erdalkalisalzen der Alkylsulfonsäuren entstehen, die sich für die meisten techn. Zwecke unmittelbar verwenden lassen u. beim Eindampfen zur Trockne die reinen Salze liefern. Z. B. wird reines *Dimethylsulfat* bei 10° langsam in eine 26%_{ig.} Lsg. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ eingetragen. Nach vollständiger Lsg. gibt man weitere Mengen einer 50%_{ig.} krystallin. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Paste hinzu u. erhitzt einige Stdn. auf 100°, verd. mit W., zers. h. das überschüssige $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit H_2SO_4 , setzt die berechnete Menge $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hinzu u. kocht das NH_3 fort. Etwaiges $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wird durch H_2SO_4 beseitigt u. die Lsg. vom CaSO_4 abfiltriert. Sie enthält dann das reine *Ca-Salz der Methansulfonsäure*. — Durch Erhitzen einer wss. Lsg. von *äthylschwefelsaurem NH_4* mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. Weiterarbeitung wie oben wird das *Ca-Salz der Äthansulfonsäure*, aus absol. A. quadrat. Tafeln, an der Luft zerfließlich, mäßig l. in k., reichlich in h. A., erhalten. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. von *methansulfonsaurem Ba*, ausgehend von *Dimethylsulfat*, — u. von *äthansulfonsaurem Ba*, ausgehend von *Diäthylsulfat*. (Schwz. P. 101817 vom 7/2. 1923, ausg. 1/3. 1924 u. Schwz. PP. 105845, 105846, 105847 [Zus.-Pat.] vom 7/2. 1923, ausg. 1/7. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik vormals Sandoz, Basel, Schweiz, Darstellung von reinen wasserfreien Alkylsulfonsäuren. Metallsalze der Alkylsulfonsäuren werden durch schwerflüchtige Säuren, wie H_2SO_4 oder H_3PO_4 , zerlegt, die in Freiheit gesetzten Alkylsulfonsäuren im Vakuum abdest. u. durch Rektifikation gereinigt. — Man arbeitet zunächst im gewöhnlichen, dann im Hochvakuum. Beispiele sind angegeben für die Herst. von reiner 100%_{ig.} *Methansulfonsäure* $\text{CH}_3\cdot\text{SO}_3\text{H}$, farblose Fl., Kp.₁ 138—139°, — u. von reiner 100%_{ig.} *Äthansulfonsäure* $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_3\text{H}$, farb- u. geruchlose Fl., D. 1,3, Kp.₁ 144° (ohne Zers.), aus den entsprechenden Ca-Salzen, die mit H_2SO_4 , bzw. H_3PO_4 , zers. wurden. (Schwz. P. 101818 vom 7/2. 1923, ausg. 1/3. 1924 u. Schwz. P. 104907 [Zus.-Pat.] vom 7/2. 1923, ausg. 16/5. 1924.) SCHOTTL.

General Motors Corporation, Detroit, Michigan, übert. von: George H. F. Calingaert, Water-Town, Massachusetts, V. St. A., Herstellung von Bleitetraalkylen. In einer elektrolyt. Zelle, die durch ein oberhalb mit einem aus Hartkautschuk bestehenden Deckel verschlossenes Tondiaphragma in inneren Kathoden- u. äußeren Anodenraum getrennt ist, taucht in den Innenraum die aus *schwammigem Pb* bestehende Kathode. Durch eine Öffnung des Kautschukdeckels ragt ferner das Ende eines Glasrohrs eines Rückfußkühlers in den Kathodenraum hinein. Die aus Graphit bestehenden Anoden gehen in vertikaler Richtung bis zum Boden des

äußeren Anodenraums durch einen Verschußdeckel des Raumes. Der Kathodenraum ist teilweise mit einem aus 90 Teilen A., 10 Teilen NaOH u. 10 Teilen C_2H_5J bestehenden Katholyten, der Anodenraum teilweise mit einem aus 10 Teilen NaOH u. 90 Teilen A. bestehenden Anolyten gefüllt. Gegebenenfalls können im Katholyten zur Beförderung der Rk. mit dem Pb noch 2 Teile einer Pb-Verb., wie Pb-Acetat gel. sein. Man elektrolysiert nunmehr bei einer Stromdichte von ca. 1,5 amp. pro qdm. Der Strom erwärmt das Reaktionsgemisch unter Entw. von H_2 . Durch Eintauchen der elektrolyt. Zelle in ein mit k. W. gefülltes Kühlbad wird die Temp. auf ca. 55°, also unterhalb des Kp. des C_2H_5J , gehalten. Das bei der Rk. verdampfende C_2H_5J wird in dem Rückflußkühler kondensiert u. in den Kathodenraum zurückgeleitet. Es entsteht zunächst Pb-Diäthyl, das jedoch bei der Temp. des Katholyten in Pb u. *Bleitetraäthyl* zerfällt, wobei sich das Pb am Boden des Kathodenraumes absetzt. Nach Beendigung der Elektrolyse wird der A. u. das C_2H_5J durch Erhitzen des Katholyten unterhalb 98° abdest., während das schwerere *Bleitetraäthyl* durch Einleiten von Dampf abgetrieben u. besonders gesammelt wird. Das in der Zelle zurückbleibende NaOH wird wiedergewonnen. — An Stelle des C_2H_5J können andere Alkylhalogenide, wie CH_3J , C_3H_7J , CH_3Br , C_2H_5Br oder $C_6H_{11}Br$, an Stelle des A. andere Lösungsmm. für die Alkylhalogenide u. an Stelle des NaOH auch KOH Verwendung finden. (A. P. 1539297 vom 2/7. 1923, ausg. 26/5. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Société Ricard, Allenet et Cie., Melle, Deux-Sèvres, Frankreich, Herstellung von n-Butylalkohol durch Vergären kohlenhydrathaltiger Stoffe. Die der Aceton-Butylalkoholgärung unterworfenen kohlenhydrathaltigen Maischen erhalten einen Zusatz von Milchsäuremaischen oder festen oder gel. Salzen der Milchsäure, wie Na- oder Ca-Lactat. — *Runkelrübensaft* wird z. B. zum Sieden erhitzt u. auf 40° abgekühlt u. hierauf mit Kulturen eines Milchsäureferments, wie *Bacillus bulgaricus*, geimpft. Man läßt im Verlauf der Gärung die Acidität der Maische bis zu 20 g pro Liter (bezogen auf Milchsäure) ansteigen u. gibt dann mit soviel Na_2CO_3 oder $CaCO_3$ versetzten sterilisierten oder unsterilisierten Runkelrübensaft hinzu, daß die obige Acidität der Stammmaische erhalten bleibt. Nach beendeter Gärung wird die Maische völlig mit Na_2CO_3 oder $CaCO_3$ neutralisiert, so daß die $p_H = 5,0-5,2$ beträgt. Alsdann wird zur Zerstörung des Milchsäureferments auf 80° erhitzt u. die Maische mit soviel k. W. verd., daß sie ca. 4% Lactate enthält. Diese Maische gibt man zu einer in der üblichen Weise angesetzten u. in der Aceton-Butylalkoholgärung befindlichen Maische, u. zwar in dem Augenblick, wenn 30% der Kohlenhydrate bereits zu Aceton u. Butylalkohol vergoren sind. Unter dem Einfluß dieser Gärung werden die Lactate der zugesetzten Maische in *Butylalkohol* umgewandelt. Man erhält so ca. 16% *Aceton* u. 84% *n-Butylalkohol*. Durch das Verf. wird die B. von Aceton wesentlich zugunsten des n-Butylalkohols zurückgedrängt. Bei der üblichen Gärung nach der bisherigen Methode erhält man ziemlich konstant Butylalkohol u. Aceton im Verhältnis von 2 : 1 Teilen. (F. P. 568796 vom 7/7. 1923, ausg. 1/4. 1924. E. P. 218615 vom 22/1. 1924, Auszug veröff. 27/8. 1924. F. Prior. 7/7. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Nikolaus Moskovits, Budapest, Herstellung von Aceton und sonstigen Produkten durch Vergärung. Bei der Vergärung kohlenhydrathaltiger Stoffe in einem alkal. reagierenden Medium mit *Bacillus macerans* nach Oe. P. 97662 kann die Widerstandsfähigkeit des acetonbildenden Organismus gegen fremde Organismen durch Zusatz von *Boraten* zur vergärenden Maische erhöht u. dessen Wirkungsgrad vergrößert werden. Die Wrkg. der Salze ist wahrscheinlich eine katalyt. — Diese günstige Wrkg. der Borate offenbart sich auch, wenn man sie bereits bei der Züchtung der acetonbildenden Organismen verwendet. Die Vergärung mit derart gezüchteten Organismen kann dann mit oder ohne Zusatz neuer Mengen der Borate

erfolgen. (Oe. P. 99640 vom 6/3. 1922, ausg. 10/4. 1925. Ung. Prior. 11/3. 1921. Zus. zu Oe. P. 97662; C. 1925. I. 1025.)

SCHOTTLÄNDER.

Nikolaus Moskovits, Budapest, *Herstellung von Aceton und Alkohol durch Vergärung kohlenhydrathaltiger Stoffe mittels des Bacillus macerans*. Die der Maceransgärung zu unterwerfende ganze Maische wird einer Vergärung mittels eiweißabbauender Fermente unterworfen u. dann sterilisiert. — Diese Fermente gewinnt man z. B., wenn man Preßhefe, Hefeautolysat, Hefeextrakt oder Malzkeime zu einer dicken Hefemaische verarbeitet u. diese der hydrolysierenden Wrkg. besonderer Mikroben, wie dem *Milchsäure-* u. *Buttersäurebacillus*, dem *Heubacillus*, dem *Tyrotrix Tenius*, aussetzt, wobei gleichzeitig eine Gärung stattfindet. Die hydrolysierten u. vergorenen Nährstoffe werden dann vor Zusatz zu der mit dem *Bacillus macerans* zu vergärenden Maische zur vollständigen Abtötung der eiweißabbauenden Fermente durch zweckmäßig hohe, etwa 150° betragende Erhitzung sterilisiert. Die hydrolysierten Eiweißstoffe bleiben hierbei gel. Man setzt dann die Nährstoffe zu der kohlenhydrathaltigen Maische. Man kann auch die ganze Maische einer Vergärung mit den erwähnten Fermenten unterwerfen, sie dann sterilisieren u. schließlich mit dem *Bacillus macerans* weiter vergären. — Die Schlempe der nach der Maceransgärung abdest. Maische kann an Stelle von W. oder mit W. zusammen zum Einmischen des zu vergärenden Gutes, wie *Mais* verwendet werden. Ebenso wird eine Erhöhung der Ausbeute, u. zwar zugunsten des *Acetons*, erzielt, wenn der Mais vor dem Dämpfen einer Keimung unterworfen wird. — Eine Erhöhung der Ausbeute an *Aceton* wird auch erzielt, wenn man zur Vergärung mit den acetonbildenden Enzymen gleichzeitig eiweißabbauende Bakterien verwendet. — Als N-reiche Rohstoffe verarbeitet man dann zweckmäßig Lupinen oder Wicken. — Bei Anwendung von anaeroben eiweißabbauenden Bakterien, wie z. B. *Buttersäurebacillus* wird zur Verhinderung der schädlichen, übermäßigen Vermehrung dieser Bakterien während der Vergärung vorübergehend oder beständig Luft in die gärende Maische geblasen. Um die Maische vor der schädlichen Wrkg. der fremden Fermente zu schützen, wird das Verf. zweckmäßig in geschlossenen Gefäßen durchgeführt u. zu der in Acetongärung befindlichen Maische steriles NH₃ eingeführt, das durch seinen N₂-Gehalt u. seine alkal. Rk. den Verlauf der Gärung begünstigt u. die sonstigen N₂ enthaltenden Nährstoffe ersetzt oder ergänzt. Folgendes Beispiel ist angegeben: Einer unter Zusatz von N₂-haltigen sowie absorbierenden Stoffen steril hergestellten konz. Maische (1 Teil Prod. zu 5 Teilen W.) wird gleichzeitig mit den acetonbildenden Fermenten die Reinkultur von *Bacillus subtilis* in geringer Menge zugesetzt. Die Menge des acetonbildende Fermente enthaltenden Impfstoffs beträgt ca. 3—4% im Verhältnis zur Maische. Nach ca. 24 Stdn. wird der Maische in dünnem Strahl wenig NH₃ enthaltendes, steriles W. zugeführt. Die Geschwindigkeit des Zufusses wird immer der Stärke der Gärung angepaßt. (Oe. PP. 99641 u. 99642 vom 6/3. 1922, ausg. 10/4. 1925. Ungar. Prior. 11/3. 1921.) SCHOTTL.

E. I. du Pont de Nemours & Company, übert. von: Forest J. Funk, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Herstellung von Butylalkohol und Aceton durch Gärung*. Eine *Melasse* u. *Maisgluten* enthaltende Maische wird sterilisiert, mit Kulturen des *Bacillus aceto-butylicus* geimpft u. bei Temp. von 30—40° vergoren. — (Hierzu vgl. auch DU PONT DE NEMOURS u. HORTON, A. P. 1427595; C. 1924. I. 2837.) Zweckmäßig erhitzt man die Bakterienkultur vor Zugabe zu der Maische auf ca. 63°. Die Ausbeuten an *Butylalkohol* u. *Aceton* sind befriedigend. (A. P. 1538516 vom 21/2. 1921, ausg. 19/5. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Noel Statham, Hastings-on-Hudson, New York, V. St. A., *Gewinnung von Aceton, anderen Ketonen und Alkoholen aus Natronzellstoffablauge*. Die Zellstoffablauge wird eingedampft, mit NaOH versetzt, nochmals eingedampft, mit soviel CaO versetzt, daß die konz. Abblauge kaustifiziert u. in eine trockene, körnige oder

poröse M. übergeführt wird, die neben rohen Acetaten andere Komplexe organ. Alkaliverbb. enthält. Die hierbei entwickelten Dämpfe von CH_3OH u. anderen wertvollen Stoffen werden besonders aufgefangen u. kondensiert. Hierauf wird die trockene M. in einer Retorte trocken dest., wobei *Aceton*, *Methyläthylketon*, u. CH_3OH übergehen. Sind keine flüchtigen Bestandteile mehr vorhanden, wird der Rückstand zur Gewinnung des $NaOH$ mit W. ausgelaugt, die ungel. Bestandteile getrocknet u. in einem Kalkofen gebrannt. Das wiedergewonnene CaO wird gemahlen u. in einem neuen Arbeitsgang verwendet, ebenso die filtrierte $NaOH$ -Lsg., die aber auch zur Gewinnung von Natronzellstoff dienen kann. (A. P. 1539966 vom 28/1. 1919, ausg. 2/6. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **Kurt H. Meyer**, Mannheim, und **Johannes Müller**, Eppstein b. Frankfurt a. M.), *Herstellung von Ameisensäure*, 1. dad. gek., daß man Gemische von *Ammoniumformiat* u. *Formamid* in Ggw. von W. mit H_2SO_4 umsetzt. — 2. dad. gek., daß man $HCO_2 \cdot NH_4$ durch Erhitzen in ein Gemisch von Formiat u. $HCO \cdot NH_2$ verwandelt u. dieses dann mit H_2SO_4 umsetzt. — 3. dad. gek., daß man CO unter geeigneten Bedingungen auf NH_3 u. W. einwirken läßt u. das dabei entstehende Gemisch von $HCO_2 \cdot NH_4$ u. $HCO \cdot NH_2$ nach Entfernung des überflüssigen W. mit H_2SO_4 umsetzt. — Es gelingt so, die sonst bei der Herst. von HCO_2H aus Formiaten durch Einw. von H_2SO_4 auftretende Wärme unschädlich zu machen u. einer Zers. von HCO_2H vorzubeugen. Die Ausbeuten betragen über 90—95% der Theorie an 98%ig. oder stärker wasserhaltiger *Ameisensäure*. Z. B. wird NH_4 -Formiat mit $HCO \cdot NH_2$ mit oder ohne Zusatz von W. zu einem Brei verrührt u. langsam unter Umrühren 96%ig. H_2SO_4 u. gegebenenfalls W. zulaufen gelassen. Nach einiger Zeit wird die Temp. gesteigert u. die HCO_2H abdest., zuletzt zweckmäßig im Vakuum. — Das Gemisch aus HCO_2NH_4 u. $HCONH_2$ kann auch durch Erhitzen von HCO_2NH_4 unter Druck auf über 190° , bezw. in Form einer wss. Lsg. nach dem Verf. des F. P. 553619 (C. 1924. I. 1868) (oder des D. R. P. 392409; C. 1924. II. 403) gewonnen werden, worauf man wie oben weiter arbeitet. (D. R. P. 414257 Kl. 120 vom 25/8. 1922, ausg. 27/5. 1925. A. P. 1522257 vom 17/8. 1923, ausg. 6/1. 1925. E. P. 217467 vom 20/8. 1923, ausg. 10/7. 1924 u. Schwz. P. 107199 vom 8/8. 1923, ausg. 16/10. 1924. D. Prior. 24/8. 1922.)

SCHOTTLÄNDER.

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Essigsäure aus Acetaldehyd* durch Oxydation mit O_2 , 1. dad. gek., daß die Reaktionskomponenten miteinander in mit Verdünnungsmitteln fester Natur gefüllten App. zusammengeführt werden, so daß sie erst in den Zwischenräumen zwischen den Teilen des festen Verdünnungsmittels gemischt werden u. reagieren, zum Zwecke eine Explosion der mit O_2 gemischten CH_3CHO -Dämpfe zu verhindern. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach 1., bestehend aus einer mit festem Verdünnungsmittel gefüllten Kolonne, deren oberer Teil mit Kühlvorr., Einlaß für Fl. u. Auslaß für Gase versehen ist, deren mittlerer Teil mit Einlaß für fl. CH_3CHO u. deren unterer Teil mit Dampfmantel u. mit Einlaß für O_2 u. Auslaß für gebildete CH_3CO_2H versehen ist. — Als festes Verdünnungsmittel dienen granuliertes Al, Porzellanstückchen oder Holzkohle. Zweckmäßig arbeitet man in Ggw. eines Katalysators. Die Temp. in der Reaktionszone beträgt vorteilhaft 50 — 60° u. wird dadurch aufrechterhalten, daß CH_3CHO u. CH_3CO_2H in bestimmten Mengenverhältnissen in die Vorr. eingeführt werden. Die Oxydation des CH_3CHO zu CH_3CO_2H findet hauptsächlich in dem mittleren Teil der Kolonne statt, wo der eingeführte CH_3CHO , der O_2 u. die gegebenenfalls verwendete Katalysatorlsg. zusammentreffen. In dem oberen, durch W. gekühlten Teil der Kolonne wird eine Lsg., Suspension oder Emulsion eines geeigneten Katalysators in CH_3CO_2H oder nur die reine Säure eingeführt. Der untere Teil der Kolonne wird auf ca. 100°

erhitzt, um den CH_3CHO aus der durch diesen Teil fließenden $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ abzudest. u. gegebenenfalls gebildete Peressigsäure zu zersetzen. Das Endprod. ist von CH_3CHO u. Peressigsäure frei. (Schwz. P. 106776 vom 19/4. 1923, ausg. 16/9. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Erik Gustaf Thorin, Minsbö, Avesta, Schweden, *Essigsäure aus Acetaldehyd*. (Can. P. 242123 vom 26/4. 1923, ausg. 23/9. 1924. — vorst. Ref. [Schwz. P. 106776].)

SCHOTTLÄNDER.

S. Karpen & Bros., Chicago, Illinois, V. St. A., *Herstellung von Estern*. Kurzes Ref. nach A. P. 1459971 (C. 1924. I. 445). Nachzutragen ist folgendes: Das Verf. ist nicht nur auf die durch Halogenierung von Naturgas (CH_4) gewonnenen gesätt. Alkylhalogenide beschränkt, sondern es können ganz allgemein beliebige gesätt. Alkylhalogenide mit Metallsalzen anorgan. oder organ. Säuren umgesetzt werden. Als Lösungsm. dient wss. CH_3OH , dessen Gehalt an W. mindestens demjenigen an CH_3OH gleich sein muß. Die Reaktionstemp. soll mindestens 100° u. höchstens 150° betragen. Ein Beispiel für die Herst. von *Essigsäuremethylester* aus *Na-Acetat* u. CH_3Cl ist angegeben. Das als Nebenprod. entstandene NaCl ist besonders rein. Von Salzen anorgan. Säuren kommen vorzugsweise NaJ u. NaBr in Frage, die zur Herst. von CH_3J u. CH_3Br aus CH_3Cl dienen. (E. P. 220721 vom 24/5. 1923, ausg. 18/9. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Darstellung von Estern*. Bei der Veresterung von Säuren mit Alkoholen wird während der Umsetzung das W. aus dem Reaktionsgemisch durch Dest. entfernt, die mit dem W. überdest. anderen Reaktionsbestandteile von dem W. getrennt u. wieder in das Reaktionsgemisch zurückgeführt. — Die B. der Ester kann durch Katalysatoren beschleunigt werden. Das Verf. ermöglicht die Vereinigung von Säure u. A. zu Ester, ohne Anwendung erheblicher Überschüsse der einen oder anderen Komponente u. ohne Zusatz von W. bindenden Stoffen, in nahezu theoret. Ausbeute. Z. B. werden *Eg.* u. *Butylalkohol* in einem mit Fraktioniereinrichtung versehenen Cu-Kessel derart erhitzt, daß ein langsames Abdestillieren dauernd stattfindet. Das Destillat besteht aus zwei Schichten, von denen die untere hauptsächlich W., die obere n. *Butylalkohol* enthält. Man trennt von Zeit zu Zeit die beiden Schichten u. gibt die obere in den Kessel zurück. Nach 20 Stdn. wird die noch vorhandene freie Säure durch NaHCO_3 -Lsg. entfernt u. der *Essigsäure-n-butylester* durch Dest. mit Wasserdampf in reinem Zustand gewonnen. Die Veresterung kann auch in Ggw. geringer Mengen H_2SO_4 von 60° Bé erfolgen. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. von *Amylacetat* aus *Gärungsamylalkohol* u. *Eg.* in Ggw. von H_2SO_4 , 66° Bé — von *Ameisensäure-n-butylester* aus den Komponenten in Ggw. von H_2SO_4 — sowie von *Salicylsäure-n-butylester*, wasserhelle, angenehm riechende Fl., Kp.₇₂₀ 258 – 261° , D.²⁰ 1,072, aus *Salicylsäure* u. *n-Butylalkohol* in Ggw. von H_2SO_4 . (F. P. 580138 vom 15/4. 1924, ausg. 30/10. 1924. D. Prior. 28/5. 1923 u. Schwz. P. 109310 vom 3/5. 1924, ausg. 2/3. 1925. D. Prior. 28/5. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Johann A. von Wülfing, Berlin, und Albert Busch, Braunschweig, *Herstellung von saurem Calciumlactat*, dad. gek., daß man 1 Mol. fein gemahlene Ca-Lactat mit bis zu 2 Mol. hochkonz. Milchsäure trocken mischt u. die Mischung bei gelinder Temp. unter Vermeidung des Zusammenschmelzens trocknet. — Das getrocknete saure Calciumlactat, luftbeständiges, nicht hygroskop. Pulver, findet therapeut. Verwendung. Es läßt sich leichter u. genauer als die sirupöse Milchsäure dosieren. Bei der Herst. des Salzes darf die Menge von 2 Mol. Milchsäure auf 1 Mol. Ca-Lactat nicht überschritten werden, da sonst die Mischung hygroskop. wird. (D. R. P. 414171 Kl. 12o vom 15/2. 1923, ausg. 25/5. 1925. E. P. 229192 vom 23/7. 1924, ausg. 12/3. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Forod von Bichowsky, Glendale, V. St. A., *Alkalicyanide*. Cyanide enthaltende Stoffe werden unter vermindertem Druck mit W. u. CO₂ behandelt u. es wird die entwickelte HCN mittels NaOH absorbiert. (Can. P. 243995 vom 8/2. 1924, ausg. 28/10. 1924.)

KÜHLING.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz (Erfinder: Emil Robert Müller, Großhesselohe b. München), *Darstellung von N-Oxäthylharnstoffen*, dad. gek., daß man am N arylierte Äthanolamine in bekannter Weise in die zugehörigen Harnstoffe überführt. — Z. B. wird *p*-Phenetidin durch Erhitzen mit Äthylenchlorhydrin auf 100° in das *N*-Oxäthyl-*p*-phenetidin C₆H₄(OC₂H₅)¹·(NH·CH₂·CH₂·OH)⁴, Kp.₁₁ 190°, F. 67°, übergeführt u. dieses mit KCNO u. der äquivalenten Menge HCl umgesetzt. Das *N*-Oxäthyl-*p*-phenetolcarbamid C₆H₄(OC₂H₅)¹·N[CO·NH₂]¹·[CH₂·CH₂·OH]⁴, sll. in W. u. A., zeichnet sich durch hervorragende Süßkraft aus. — Analog erhält man aus Äthylenchlorhydrin u. *p*-Toluidin das *N*-Oxäthyl-*p*-toluidin C₆H₄(CH₃)¹·(NH·CH₂·CH₂·OH)⁴, Kp.₁₄ 177—178°, u. aus diesem mit KCNO u. HCl das *N*-Oxäthyl-*p*-tolylcarbamid, aus Bzl. Krystalle, F. 115—117°, sll. in W. Gegenüber dem als Süßstoff verwendeten, in W. wl. *p*-Phenetolcarbamid besitzen die Prodd. den Vorzug, in W. sll. zu sein. (D. R. P. 414259 Kl. 12o vom 29/9. 1922, ausg. 2/6. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

British Dyestuffs Corporation Limited, Cecil John Turrell Cronshaw, William Johnson Smith Naunton und Stanley Joseph Green, Blackley, Manchester, *Herstellung von Diarylguanidinen*. Diarylthioharnstoffe werden in alkoh. Lsg. in Ggw. von NH₄-Salzen mit Bleicarbonat behandelt. — Z. B. wird eine Suspension eines *Diarylthioharnstoffs* u. eines NH₄-Salzes in verd. A. mit Pb-Carbonat (Bleiweiß oder bas. Pb-Carbonat) erhitzt, der gesamte A. vor der Filtration durch sd. W. ersetzt u. die entstandene Lsg. des *Diarylguanidinsalzes* nach der Filtration vom PbS in verd. Ätzalkalilsg. einlaufen gelassen, wodurch das freie *Diarylguanidin*, ohne durch eingeschlossenes Guanidinsalz verunreinigt zu sein, ausfällt. Das Verf. führt in guter Ausbeute zu Pb-freien Prodd. (E. P. 223410 vom 1/11. 1923, ausg. 13/11. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

British Dyestuffs Corporation Limited, Cecil John Turrell Cronshaw und William Johnson Smith Naunton, Blackley, Manchester, *Herstellung von Triarylguanidinen*. Diarylthioharnstoffe werden in Ggw. von Arylaminchlorhydraten, unter Verwendung von Arylaminen als Lösungsmittel mit Bleicarbonat erhitzt. — Z. B. wird eine Suspension von *Diphenylthioharnstoff*, *Anilinchlorhydrat* u. Pb-Carbonat in Anilin auf 110—120° bis zur Entschwefelung des Thioharnstoffs erhitzt. die Lsg. des *Triphenylguanidins* in Anilin vom PbS abfiltriert, aus der Lsg. das Anilin durch Wasserdampfdest. abgetrieben u. das in W. in feiner Verteilung suspendierte *Triphenylguanidin* abfiltriert. Analog lassen sich andere Triarylguanidine u. gemischte Triarylguanidine, wie *Di-o-tolylphenylguanidin* oder *Diphenyl-o-tolylguanidin*, gewinnen. (E. P. 224376 vom 1/11. 1923, ausg. 4/12. 1924.)

SCHOTT.

National Aniline & Chemical Company, Inc., New York, übert. von: Lucas P. Kyrides, Buffalo, New York, V. St. A., *Herstellung von Triarylguanidinen*. Lsgg. von Diarylthioharnstoffen u. Arylaminen in einem indifferenten, mit W. nicht mischbaren Lösungsm. werden mit einem Entschwefelungsmittel, wie PbO, unter gleichzeitigem Abdestillieren des gebildeten Reaktionswassers erhitzt. — Z. B. wird eine Lsg. von *Diphenylthioharnstoff* u. *Anilin* in Toluol auf 100° erhitzt u. unter Rühren allmählich fein verteilte Bleiglätte zugegeben. Alsdann wird unter Rückfluß auf 110° ca. 2 Stdn. weiter erhitzt. Nach Beendigung der Rk. wird h. filtriert, der Rückstand mit h. Toluol ausgewaschen u. die Toluollsg. durch Abkühlen zur Krystallisation des *Triphenylguanidins* gebracht, wobei die Mutterlauge in einem neuen Arbeitsgang wieder verwandt wird, oder man dest. das Toluol aus der Lsg. ab, trocknet das zurückbleibende *Triphenylguanidin* bei 90—95° u. vermahlt es zu

einem feinen Pulver. Als Lösungsm. kann man auch Bzl., Toluol oder Solventnaphtha verwenden. (A. P. 1466535 vom 15/6. 1922, ausg. 28/8. 1923.) SCHOTTL.

National Aniline & Chemical Company, Inc., New York, übert. von: **John Young, Caldwell, New Jersey, und Elmer G. Croakman, Buffalo, New York, V. St. A.,** *Herstellung von Diarylguanidinen.* Diarylthioharnstoffe werden in alkoh.-ammoniakal. Lsg. bei Temp. unterhalb 60°, zweckmäßig 40—45°, mit PbO behandelt. — Z. B. wird *Diphenylthioharnstoff* in 90%ig. denaturiertem A. gel., eine 28,5%ig. wss. NH₃-Lsg. dazugegeben u. das Gemisch auf 38—40° erwärmt. Zu der Lsg. gibt man im Verlauf von 1½ Stdn. unter starkem Rühren in kleinen Anteilen sehr fein verteilte Bleiglätte, wobei die Temp. allmählich auf 45° steigt u. so hoch gehalten wird. Ist das PbO eingetragen, so wird noch 1 Stde. gerührt, das Gemisch bei 45° filtriert u. der Rückstand erst mit 45° w. A. u. dann mit W. gewaschen. Das klare alkoh. Filtrat wird mit HCl 20° B_é bis zur deutlich sauren Rk. auf Brillantgelbpapier versetzt, mit dem doppelten Vol. W. verd., die *Diphenylguanidin*lsg. filtriert u. mit NaOH neutralisiert, wobei die Base ausfällt. Der Nd. wird sofort filtriert, gründlich mit W. ausgewaschen, abgeschleudert, in einem Luftstrom bei 60—80° getrocknet u. zu einem feinen Pulver vermahlen. Das *Diphenylguanidin* wird so frei von harzigen u. teerigen Verunreinigungen in einer Ausbeute von mindestens 88% der Theorie erhalten. (A. P. 1446818 vom 11/7. 1922, ausg. 27/2. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Ferdinand Gros, Paris, *Überführung von Acetylen oder dieses enthaltenden Gasgemischen in aromatische Kohlenwasserstoffe.* Die C₂H₂-haltigen Gase werden durch innen mit Füllkörpern aus Elektrodenkohle beschickte u. durch den elektr. Strom beheizte Röhren oder Behälter geleitet. — Die Füllkörper aus Elektrodenkohle sind in Form von kleinen Ringen nach Art der Raschigringe ausgestaltet u. werden ziemlich dicht aneinander gelagert. Sie dienen einerseits dazu, örtliche Überhitzungen u. eine Verbrennung des C₂H₂ zu verhindern, andererseits erleichtern sie infolge ihrer Wärme- u. elektr. Leitfähigkeit die innerliche Beheizung des Reaktionsgefäßes. Die Reaktionstemp. wird zweckmäßig zwischen 500 u. 700° gehalten. Zwecks Gewinnung von Bzl. u. Toluol wird auf ca. 550° erhitzt. Das Verf. ermöglicht die Benutzung von Reaktionsgefäßen größeren Durchmessers u. erübrigt eine Verd. des C₂H₂ durch indifferente Gase, wie H₂. (E. P. 211461 vom 2/2. 1924, Auszug veröff. 16/4. 1924. F. Prior. 14/2. 1923. F. P. 562141 vom 14/2. 1923, ausg. 5/11. 1923.) SCHOTTL.

Thomas Joseph Nolan, Henry William Clapham und Nobels Explosive Company, Limited, Stevenston, Schottland, *Darstellung von 2,4,6-Trinitro-1-methylnitraminobenzol und 2,4,6-Trinitro-1-äthylnitraminobenzol.* Die *N-Nitrosoderiv.* des *Monomethyl-* bzw. *Monoäthylanilins* werden in konz. schwefelsaurer Lsg. mit nitrierenden Mitteln behandelt. — *N-Nitrosomethylanilin* wird z. B. in 98%ig. H₂SO₄ gel. u. bei 50—55° allmählich mit 92%ig. HNO₃ versetzt. Das ausgeschiedene *2,4,6-Trinitro-1-methylnitraminobenzol* (Tetryl) wird durch wiederholtes Auskochen mit W. gereinigt. Man kann auch von einem Gemisch aus *Mono-* u. *Dimethylanilin* ausgehen, dieses in saurer Lsg. mit NaNO₂ behandeln, das ausgeschiedene *N-Nitrosomethylanilin* wie oben nitrieren u. aus der alkal. gemachten Mutterlauge das unveränderte *Dimethylanilin* durch Dest. zurückgewinnen oder das Gemisch der sek. u. tert. Base in 30%ig. HCl gel. mit einem Gemisch von NaNO₃ u. NaNO₂ behandeln, das ölig ausgeschiedene Nitrosamin mit der unveränderten tert. Base, die aus der mit Na₂CO₃ versetzten Mutterlauge ebenfalls als Öl abgetrennt wird, vermischen, das Gemisch mit W. waschen u. alsdann in konz. schwefelsaurer Lsg. wie oben nitrieren, wobei auch die tert. Base in das Trinitromethylnitraminobenzol übergeführt wird. — In analoger Weise erhält man aus *N-Nitrosoäthylanilin* bzw. einem Gemisch aus *Mono-* u. *Diäthylanilin* das *2,4,6-Trinitro-1-äthylnitraminobenzol*. Bei dem Verf. wird gegenüber der bekannten Nitrierung der Dialkylaniline eine

weitergehende Nitricrung zu Tetranitroalkylphenylnitraminen, sowie die B. harziger Prodd. vermieden u. der Verbrauch an HNO₃ wesentlich verringert. (E. P. 217 614 vom 20/12. 1922, ausg. 17/7. 1924.)

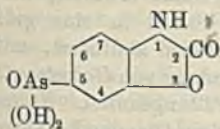
SCHOTTLÄNDER.

E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, V. St. A., übert. von: Thomas Joseph Nolan und Henry William Clapham, Stevenston, Schottland, 2,4,6-Trinitro-1-methylnitraminobenzol u. 2,4,6-Trinitro-1-äthylnitraminobenzol. (A. P. 1522 025 vom 24/12. 1923, ausg. 6/1. 1925. — vorst. Ref.) SCHOTTL.

Geza Austerweil und Louis Peuffailit, Paris, Herstellung von *p*-Cymol und einem Produkt von hohem Schwefelgehalt aus monocyclischen Terpenen, dad. gek., daß Dipenten oder andere monocycl. Terpene mit S in Ggw. von Vulkanisationskatalysatoren bei Temp. von 160° u. darüber behandelt werden. — Man erhitzt z. B. rohes Dipenten (regeneriertes Terpen der Campherherst.) mit S u. ca. 1–3% Diphenylthioharnstoff 4–5 Stdn. unter Rückfluß bis zum Verschwinden des H₂S-Geruches. Dann dest. man alles, was bis zu 190° sd. ab oder treibt das mit Wasserdampf Flüchtige ab. Das techn. reine *p*-Cymol wird zur weiteren Reinigung (Entfernung noch geringer Terpenmengen) mit 2%ig. KMnO₄-Lsg. versetzt u. geschüttelt, dann etwas Na₂SO₃ u. geringe Mengen CaCO₃ zugegeben u. das Cymol nochmals mit Dampf abgetrieben. Nach Rektifikation über Ca-Metallspänen sd. es bei 176–179°. Der Rückstand der ersten Dest., ein braunes balsamartiges, angenehm riechendes Prod. mit hohem S-Gehalt, findet zu therapeut. Zwecken, besonders in der Dermatologie, Verwendung. Die Ausbeute an *p*-Cymol beträgt 50–60% u. mehr auf das Ausgangsterpen berechnet. Es dient zur Synthese des Carvacrols, Thymols u. ihrer Derivv., sowie als Ausgangsstoff für Farbstoffzwischenprodd. An Stelle von Dipenten können andere monocycl. Terpene, wie Limonen, Terpinen oder Terpinolen; an Stelle von Diphenylthioharnstoff mit demselben Erfolge andere Katalysatoren, wie Ditolylthioharnstoff, Diphenylguanidin, Dimethyldiphenylguanidin, Triphenylguanidin oder Phenylthioisocyanat, benutzt werden. (D. R. P. 414 912 Kl. 12o vom 9/11. 1922, ausg. 10/6. 1925. E. P. 206 848 vom 8/11. 1923, ausg. 9/1. 1924. D. Prior. 8/11. 1922. F. P. 570 608 vom 23/8. 1923, ausg. 5/5. 1924. D. Prior. 8/11. 1922. Schwz. P. 105 937 vom 5/11. 1923, ausg. 16/7. 1924. D. Prior. 8/11. 1922.)

SCHOTTLÄNDER.

Ludwig Benda, Mainkur b. Frankfurt a. M., und Otto Sievers, Fechenheim bei Frankfurt a. M., Darstellung von Benzoxazolonsäuren. 5-Nitrobenzoxazolone oder dessen in 6-Stellung durch die CH₃-Gruppe oder Halogenatome substituierten Derivv. werden mit reduzierenden Mitteln behandelt, die entstandenen 5-Aminobenzoxalone diazotiert u. die Diazoverbb. mit Na₃AsO₃ umgesetzt. — Z. B. wird 5-Nitrobenzoxazolone mit Fe-Pulver u. wss. CH₃CO₂H zu dem 5-Aminobenzoxazolone, aus A. schwach rötlich gefärbte Prismen, F. 198–201°, l. in Aceton, Ä., CH₃OH, Eg. u. Alkalien, wl. in Bzl., Naphtha, Lg., reduziert dieses, wie üblich diazotiert u. die Diazoverb. bei 45° mit wss. Na₃AsO₃ u. NaOH behandelt. Man erhält so die Benzoxazolone-5-arsinsäure, farblose Krystalle, nebenst. Zus. — In analoger Weise werden hergestellt aus: dem 5-Nitro-6-methylbenzoxazolone, durch Einw. von COCl₂ auf 2-Amino-4-methyl-1-oxybenzol u. Behandeln des 6-Methylbenzoxazolons, Nadeln, F. 130–131°, ll. in A. u. Eg., wl. in Bzl. u. h. W., unl. in k. W., mit HNO₃, erhältlich; aus Eg. schwach gelblichbraun gefärbte Krystallkörner, F. 227–228°, unl. in W., l. in A. u. Bzl., in Alkalien mit ausgesprochen gelber Farbe l., das 5-Amino-6-methylbenzoxazolone, farblose Krystallkörner, die sich an der Luft leicht schwach violett färben, ll. in A., Ä., Aceton, Eg. u. Alkalien, wl. in Bzl. u. Naphtha u. aus diesem die 6-Methylbenzoxazolone-5-arsinsäure, farbloses, in Alkalien u. Alkaliacetaten ll., in k. W. wl., in organ. Lösungsm. unl. Pulver. — Sowie aus



dem *5-Nitro-6-chlorbenzoxazol*on, schwach gelblich gefärbte Krystallblättchen, F. 207°, ll. in h., wl. in k. A., ll. in Aceton, wl. in Ä., Bzl. u. Lg.; das Na-Salz, gelbe Nadeln, ist wl. in k., ll. in h. W., erhältlich durch Einw. von COCl₂ auf *2-Amino-4-chlor-1-oxylbenzol* u. Behandeln des *6-Chlorbenzoxazolons*, Nadeln, F. 189—190°, wl. in Ä., Bzl., Lg., Chlf., ll. in A., Aceton, Eg., unl. in verd. Mineralsäuren, ll. in verd. Alkalien, mit HNO₃, über das *5-Amino-6-chlorbenzoxazol*on, Krystalle, ll. in Ä., A., Aceton, Eg. u. verd. Mineralsäuren, wl. in k. W.; die *Diazoverb.* liefert mit *Resorcin* gekuppelt einen *orangeroten Farbstoff*, die *6-Chlorbenzoxazol*on-*5-arsinsäure*, Krystalle, swl. in W., ll. in verd. Alkalien, Na₂CO₃-Lsg. u. h. Na-Acetatlg. Das Verf. bietet gegenüber demjenigen des E. P. 214628 [vgl. C. 1925. II. 616 (LEOPOLD CASSELLA & Co., G. m. b. H.)] den Vorteil, daß es an Stelle der nur schwierig zugänglichen *4-Amino-3-oxylbenzol-1-arsinsäure*, die, mit COCl₂ umgesetzt, ebenfalls *Benzoxazol*on-*5-arsinsäure* liefert, als Ausgangsstoff das leicht zu gewinnende *Benzoxazol*on u. dessen Substitutionsprodd. verwendet. (A. P. 1539798 vom 7/7. 1924, ausg. 26/5. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Ludwig Benda, Mainkur b. Frankfurt a. M., und Otto Sievers, Fechenheim b. Frankfurt a. M., *Darstellung von 4-Amino-3-oxylbenzol-1-arsinsäure und deren Kernsubstitutionsprodukten*. Die nach dem Verf. des A. P. 1539798; vorst. Ref. erhältlichen *Benzoxazol*onarsinsäuren werden mit Alkalien erhitzt. — Z. B. wird die *Benzoxazol*on-*5-arsinsäure* 5 $\frac{1}{2}$ Stdn. mit 3-n. NaOH-Lsg. auf dem Sandbade erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 10-n. HCl angesäuert, wobei sich die *4-Amino-3-oxylbenzol-1-arsinsäure* in Krystallen abscheidet. — Analog erhält man aus: der *6-Methylbenzoxazol*on-*5-arsinsäure* die *4-Amino-3-oxyl-2-methylbenzol-1-arsinsäure*, aus W. schwach gelbliche Krystalle, ll. in verd. Säuren u. Alkalien, swl. in organ. Lösungsm., außer CH₃OH; diazotierbar, die gelbe Diazolsg. gibt mit *Resorcin* gekuppelt einen *violettroten Azofarbstoff*. — u. aus: der *6-Chlorbenzoxazol*on-*5-arsinsäure* die *4-Amino-3-oxyl-2-chlorbenzol-1-arsinsäure*, schweres Krystallpulver, l. in W. u. CH₃OH, weniger l. in A. u. Aceton, unl. in Ä. u. Bzl., ll. in Alkalien u. Alkalicarbonaten. Die dunkelgelbe *Diazoverb.* gibt mit *Resorcin* einen *roten Azofarbstoff*. Die Prodd. sind wichtige *Chemotherapeutica* u. dienen als Ausgangsstoffe für die Herst. anderer Arzneimittel. (A. P. 1539799 vom 7/7. 1924, ausg. 26/5. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel (Schweiz), *Darstellung von leicht wasserlöslichen, neutral reagierenden Derivaten des Dioxydiaminoarsenobenzols*, dad. gek., daß man *Dioxydiaminoarsenobenzol* auf wss. Lsgg. von *Aldosen* einwirken läßt u. aus der wss. Lsg. das entstandene Reaktionsprod. unter Verwendung eines großen Überschusses einer mit W. mischbaren, die Verb. nicht lösenden organ. Fl. ausfällt. — Z. B. wird eine feuchte Paste von *Dioxydiaminoarsenobenzol* mit einer 50%ig. wss. *Glucoselsg.* bis zur völligen Lsg. gelinde erwärmt, die abgekühlte Lsg. mit *i-Propylalkohol* versetzt u. in dünnem Strahl in eine größere Menge *i-Propylalkohol* eingegossen. Der ausgefallene Nd. wird abfiltriert, mit Ä. gewaschen u. getrocknet. — Analog arbeitet man bei Verwendung von *Galactose*, *Lactose* oder *Mannose*, sowie von CH₃OH, A., Aceton als Fällungsmittel. Es treten nur die eine freie CHO-Gruppe enthaltenden Zucker mit dem *Diaminodioxyarsenobenzol* in Rk. u. zwar in der Regel 2 Moll. Zucker auf 1 Mol. Base. Die hellgelben bis gelblichgrünen, nicht hygroskop. pulverförmigen Prodd. sind in W. mit hellgelber bis goldgelber Farbe u. neutraler Rk. ll. Die wss. Lsgg. unter Luftabschluß unterhalb 20° aufbewahrt, ändern ihre Farbe im Laufe einiger Wochen nur wenig, bei 37° tritt jedoch schon nach 2 Tagen Verfärbung ein. Nach 8 bis 10 Tagen werden sie bei dieser Temp. dunkelbraun u. undurchsichtig. Die gleiche Zers. läßt sich auch durch $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen im sd. Wasserbade herbeiführen.

Mit HCl bezw. mit NaOH geben die wss. Lsgg. keine Ndd., erhitzt man aber mit HCl, so erfolgt Spaltung in die Komponenten, worauf beim Neutralisieren mit NaOH das freie Dioxydiaminoarsenobenzol als dicker, in überschüssiger NaOH l. Nd. ausfällt. Diazotiert man eine frische, sehr verd. Lsg. der neuen Verbb. u. fügt in alkal. Lsg. verd. *Phloroglucin*lsg. hinzu, so ändern die gelben Lsgg. ihre Farbe kaum, hat man dagegen vor dem Diazotieren mit HCl erwärmt, so erfolgt auf Zugabe des *Phloroglucins* sofort starke Rotfärbung, wie sie beim Kuppeln von diazotiertem Dioxydiaminoarsenobenzol mit *Phloroglucin* entsteht. Verd. H₂SO₄ gibt mit den wss. Lsgg. der Kondensationsprodd. erst nach Erwärmen einen hellgelben Nd. des unl. Dioxydiaminoarsenobenzolsulfats. Die festen Verbb. sind unter Luftabschluß vollkommen haltbar. Auch bei langem Aufbewahren bei trop. Temp. tritt keine Erhöhung der Toxicität ein. Diese ist gegenüber derjenigen des freien Dioxydiaminoarsenobenzolchlorhydrats um ein Vielfaches herabgesetzt. Dagegen zeigen die Verbb. mit Aldosen sowohl an spirillen- u. trypanosomeninfizierten Tieren als auch an luet. erkrankten Menschen die dem Dioxydiaminoarsenobenzol eigene, charakterist. Heilwrkg., was auf die leichte Spaltbarkeit der Prodd. im Organismus schließen läßt. Ihre wss. Lsgg. können subcutan, intramuskulär u. intravenös ohne Reizerscheinungen u. Shockwrkgg. injiziert werden. (Oe. P. 96836 vom 24/5. 1923, ausg. 10/5. 1924. Schwz. Prior. 3/6. 1922. Schwz. P. 101053 vom 3/6. 1922, ausg. 1/9. 1923 u. Schwz. PP. 101316, 101317, 101318 [Zus.-Patt.] vom 3/6. 1922, ausg. 17/9. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Darstellung von komplexen Verbindungen des Wismuts mit Arsenobenzolderivaten, darin bestehend, daß man Arsenobenzolderiv. entweder mit Bi-Salzen bei schwach saurer Rk. oder mit Bi-Verbb., die in W. ohne hydrolyt. Spaltung l. sind, vereinigt. — Geeignete Bi-Salze sind z. B. BiCl₃ oder Bi(NO₃)₃, in W. ohne hydrolyt. Spaltung l. Bi-Verbb. z. B. Bi-Mannit, weinsaures Wismutalkali, Verbb. des Bi mit Polycarbonsäuren, wie Schleimsäure, Gallussäure, Nucleinsäure, sowie Verbb. des Bi mit Zucker, wie Fructose oder Xylose. Beim Zusammenbringen der Bi-Salze oder -Verbb. mit den Arsenobenzolderiv. tritt eine sich nach einiger Zeit weiter vertiefende Braunfärbung ein. Auf Zusatz von Alkali erfolgt B. eines braunen Nd., der bei Alkaliüberschuß wieder mit tiefbrauner Farbe in Lsg. geht. Die braune Farbe u. die B. eines in W. l. Alkalisalzes beweisen die komplexe Bindung des Bi an das Arsenobenzolderiv. Die Verbb. zeigen eine kräftige Wrkg. auf *Syphilisspirochaeten*. Folgende Beispiele sind angegeben: Zu einer wss. Lsg. von salzsaurem 4,4'-Dioxy-3,3'-diaminoarsenobenzol läßt man unter starkem Rühren eine Lsg. von Bi-Cl₃ in verd. HCl zutropfen; jeder Tropfen erzeugt einen sofort wieder in Lsg. gehenden Nd. wobei sich die Lsg. nach braunrot vertieft. Man versetzt mit verd. H₂SO₄, bis kein Nd. mehr ausfällt, trocknet das ausgeschiedene Sulfat u. verreibt es mit 2 n. NaOH. Die braunrote Lsg. wird in A. eingerührt, wobei das in W. ll. Na-Salz der komplexen Bi-Arsenobenzolverb., grünstichig braunes Pulver, ausfällt. — Aus der wss. Lsg. des Na-Salzes der Bi-Arsenobenzolverb., das man auch durch Einw. von weinsauren Bi-Na auf eine Lsg. des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzol in wss. methylalkoh. NaOH erhalten kann, fällt HCl die freie, im Überschuß der Säure klar l. Bi-Verb. des Dioxydiaminoarsenobenzols aus. — Das durch Einw. von wss.-alkal. Fructose-Bi-Lsg. auf die Na-Verb. der Monoformaldehydsulfoxyssäure des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzols in wss. Lsg. u. Fällung mit CH₃OH-Ac. erhältliche Na-Salz der komplexen Bi-Verb. ist ein gelbes, in W. mit brauner Farbe l. Pulver. — Analog erhält man aus dem Formaldehydsulfoxylyat des Arseno-di-1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolons u. Fructose-Bi das Na-Salz der komplexen Bi-Verb., braunes, in W. ll. Pulver. — Das aus Mannose-Bi in wss.-alkal. Lsg. u. dem bismethylhexaminoarsenobenzolformaldehydsulfoxylysaurem Na gewonnene Na-Salz

der komplexen Bi-Verb. ist ein braungelbes, in W. ebenfalls ll. Pulver. (D. R. P. 414799 Kl. 12q vom 11/4. 1923, ausg. 8/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Darstellung von komplexen Metallarsenverbindungen. Man läßt Oxyde oder Hydroxyde von Metallen, wie Cu, Ag, Au, auf aminosubstituierte Arsenobenzole, die in der oder den NH₂-Gruppen noch durch O₂-haltige Reste, wie -CH₂·CO₂H, -CH₂·SO₂H, -CH₂·SO₃H, -CO₂Na, -CH₂·CH(OH)·CH₂(OH), -SO₃H, enthalten, in neutraler oder alkal. Lsg. einwirken. — Die braun bis braunschwarz gefärbten, in W. ll., gegen CO₂ beständigen u. trypanocid wirkenden Verbb. finden therapeut. Verwendung. Ihre Abscheidung aus den neutral reagierenden wss. Lsgg. in fester Form erfolgt durch Fällung mit absol. A. oder einem A.-Ä.-Gemisch. Beispiele sind angegeben für die Herst. der komplexen Ag-Verb. der Dioxidydiaminoarsenobenzolformaldehydsulfoxyssäure aus der Säure u. Ag(OH), — bzw. der komplexen Au-Verb. aus der Säure u. Au(OH)₃, — bzw. der komplexen Cu-Verb., rotbraunes Pulver, dessen wss. Lsg. auf Zusatz von Alkali unverändert bleibt, mit (NH₄)₂S erst nach einiger Zeit einen Nd. gibt, aus der Säure u. Cu(OH)₂; — der komplexen Ag-Verb. des Na-Salzes des Arsenophenylglycins, aus diesem u. Ag(OH); — der komplexen Ag-Verb. des Na-Carbamins des 4,4'-Bismethylamino-3,3',5,5'-tetraminoarsenobenzols aus diesem u. Ag(OH); — sowie der komplexen Ag-Verb. der Formaldehydnatriumdisulfitverb. des 4,4'-Dioxy-3,3'-diaminoarsenobenzols aus dieser u. Ag(OH). (Oe. P. 99684 vom 13/3. 1924, ausg. 10/4. 1925. D. Prior. 9/4. 1923. Schwz. P. 107299 vom 4/3. 1924, ausg. 16/10. 1924. D. Prior. 9/4. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., übert. von: Wilhelm Kollé, Hugo Bauer und Ernst Maschmann, Frankfurt a. M., Darstellung von Quecksilbersalzen komplexer Bismutylsäuren, darin bestehend, daß man Lsgg. der Alkalisalze komplexer Bismutylsäuren mit Hg-Salzen vereinigt. — Man setzt z. B. die Alkalisalze komplexer Bismutylsäuren, d. h. komplexer Bi-Verb. von organ. Säuren, wie Polyoxy-carbonsäuren oder Nucleinsäuren, mit Salzen des Hg^I oder Hg^{II} um. Sind die komplexen Bismutylsäuren mercurierbar oder enthalten sie Hg zu binden befähigte Gruppen, wie die NH₂-Gruppe, so kann das Hg organ. bzw. komplex gebunden werden, so daß in derartigen Verbb. sowohl Bi wie Hg in maskierter Form vorliegen. Die Prodd. finden gegen Lues therapeut. Verwendung. Ihre Giftigkeit ist geringer als die der Bi-freien Verbb. mit gleichem Hg-Gehalt, andererseits ist im Tiervers. die therapeut. Wrkg. des Bi durch die Hg-Komponente verstärkt. Z. B. wird eine wss. Lsg. von bismutylweinsäurem Na, durch Lösen von neutralem Bi-Tartrat in der berechneten Menge NaOH erhältlich, in eine mit HNO₃ angesäuerte wss. HgNO₃-Lsg. eingegossen, wobei ein gallertartiger Nd. ausfällt, der getrocknet ein schweres Pulver mit ca. 40% Bi u. 34% Hg bildet. — Beim Vereinigen einer Lsg. des bas. gallussäuren Bi in wss. NaOH mit in W. gel. HgCl₂ entsteht ein braunroter, nach dem Trocknen 31,8% Hg u. 31,7% Bi enthaltender, in NaOH l. Nd., der also sowohl das Bi als das Hg in maskierter Form enthält. — Beim Eingießen einer durch Vermischen von in wss. NaOH gel. Bismutylnucleinsäure u. in W. gel. HgCl₂ erhältlichen Lsg. in A. fällt die Bi u. Hg in maskierter Form enthaltende Hg-Verb. der Bismutylnucleinsäure als farbloser Nd. aus. (D. R. P. 414191 Kl. 12o vom 26/1. 1922, ausg. 25/5. 1925. A. P. 1515495 vom 23/1. 1923, ausg. 11/11. 1924. Oe. P. 97145 vom 19/1. 1923, ausg. 10/6. 1924. D. Prior. 25/1. 1922. Schwz. P. 101278 vom 22/1. 1923, ausg. 17/9. 1923. D. Prior. 25/1. 1922 u. Schwz. P. 101768, 101769 [Zus.-Pat.] vom 22/1. 1923, ausg. 16/10. 1923. D. Prior. 25/1. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

C. F. Boehringer & Söhne G. m. b. H., Mannheim-Waldhof, übert. von: Gustav Giemsa, Hamburg, Herstellung des Natriumsalzes der Tribismutylweinsäure. Man behandelt das Dinatriumsalz der Weinsäure mit Bi(OH)₃ im Überschuß. —

Z. B. wird eine wss. Lsg. von Dinatriumtartrat mit überschüssigem Bi(OH)₃ 2 Stdu. auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit 50%ig. A. versetzt, wobei ein feinkristallin. Nd. ausfällt, der abfiltriert, einige Male mit 50%ig. A. nachgewaschen u. getrocknet wird. Das so erhaltliche *Na-Salz* der *Tribismutylweinsäure* der Zus. CO₂Na·CHO(BiO)·CHO(BiO)·CO₂·BiO mit 71,14% Bi ist in W. ll. mit alkal. Rk., in organ. Lösungsm. unl. u. findet in Form von Injektionen therapeut. Verwendung. (A. P. 1540117 vom 9/9. 1924, ausg. 2/6. 1925 u. E. P. 229946 vom 26/8. 1924, ausg. 26/3. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Société Alsacienne de Produits Chimiques, Paris, *Herstellung nicht färbender Thioderivate von Phenolen*. Phenol oder dessen *Derivv.* werden bei Abwesenheit von Basen mit S in Ggw. kleiner Mengen J als Katalysator erhitzt. — Z. B. werden 2 Moll. Phenol mit 3½ Atomen S u. etwas J am Rückflußkühler im Ölbade zunächst auf 190° erhitzt, wobei reichliche Entw. von H₂S erfolgt. Man steigert die Temp. allmählich auf 210°, hält hierbei 4—5 Stdn. u. schließlich weitere 4—5 Stdn. bei 250°. Das unveränderte Phenol wird zusammen mit dem J abdest. Das *sulfidierte Phenol* wird in einer Ausbeute von 95% erhalten. Es bildet h. eine viscose, in der Kälte eine trockne, nicht hygroskop., glasige, pulverisierbare M. Das geruchlose, graue Pulver ist in wss. Na₂CO₃ völlig l. mit hellgelber Farbe u. zieht aus dieser Lsg. farblos auf Baumwollfaser. Es dient ebenso wie die nach anderen Verff. erhaltlichen Thioderivv. (vgl. Farbenfabriken FRIEDR. BAYER & Co., Holl. P. 7538; C. 1923. II. 337 u. D. R. P. 400242; C. 1925. I. 1261) zum *Fixieren bas. Farbstoffe auf Baumwolle*. (E. P. 215 012 vom 26/4. 1924, ausg. 25/6. 1924. F. Prior. 27/4. 1923. F. P. 577 653 vom 27/4. 1923. ausg. 9/9. 1924.) SCHOTTL.

Fr. Fichter-Bernoulli und Arnold Christen, Basel (Schweiz), *Darstellung von Vanillin*. Alkalisalze der i-Eugenolschwefelsäure werden in neutraler bis schwach alkal. Lsg. elektrochem. oxydiert. — Man löst z. B. *i-eugenolschwefelsaures Kalium* C₆H₅(CH:CH·CH₃)¹·(OCH₃)³·(O·SO₂·OK)⁴ in W. hinzu gibt kristallisiertes Na₂CO₃, u. elektrolysiert an einer vorher elektrol. mit PbO₂ überzogenen Pb-Anode mit einer Stromdichte von ca. 0,01 amp. pro qcm. Die Pb-Anode steht im Innern eines Diaphragmas u. ist ebenfalls von Na₂CO₃-Lsg. umgeben. Während der Elektrolyse wird vorteilhaft gerührt u. die Temp. auf ca. 50° gehalten. Die Alkalinität wird, gegebenenfalls durch Zugabe von Na₂CO₃, aufrechterhalten. Nach Durchsenden von ca. ¼ des berechneten Strommenge wird unterbrochen, die Anodenfl. zur Spaltung des entstandenen *vanillinschwefelsauren K* C₆H₅(CHO)¹·(OCH₃)³·(O·SO₂OK)⁴ mit Mineralsäure aufgeköcht u. das Vanillin mit NaHSO₃-Lsg. von unverändertem i-Eugenol u. etwas *Vanillinsäure* getrennt. Das Verf. ermöglicht die glatte Darst. des Vanillins aus i-Eugenol. (Schwz. P. 108703 vom 13/3. 1924, ausg. 2/2. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, *In Wasser leicht lösliche Verbindungen der 4-Amino-2-argentomercaptobenzol-1-carbonsäure und ihrer Alkalisalze*. (D. R. P. 414797 Kl. 12q vom 13/5. 1922, ausg. 5/6. 1925. — C. 1925. I. 2392.)

SCHOTTLÄNDER.

J. D. Riedel Akt.-Ges. Berlin-Britz, *Herstellung eines Esters der Salicylsäure*, dad. gek., daß man *p-Propenylphenol* (p-Anol) mit dem *Phenylester* der *Salicylsäure* auf höhere Temp. erhitzt. — Man mischt z. B. p-Propenylphenol innig mit Salicylsäurephenylester u. erhitzt ¼ Stde. auf 120°, erhöht dann die Temp. u. dest. schließlich fraktioniert bis 220° unter gewöhnlichem Druck, zuletzt im Vakuum ab. Die unter 14 mm Druck zwischen 180 u. 230° übergehende Fl. erstarrt alsbald kristallin. Der so erhaltene *Salicylsäure-p-propenylphenylester*, C₆H₄(OH)¹·(CO₂·C₆H₄·CH:CH·CH₃)², aus h. A. Nadeln, F. 87°, zeichnet sich durch entzündungswidrige Wrkg. aus u. ist daher vielseitiger therapeut. Anwendung fähig. (D. R. P. 414798 Kl. 12a vom 17/11. 1923, ausg. 5/6. 1925.)

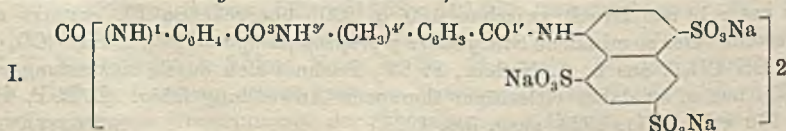
SCHOTTLÄNDER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., Darstellung von Alkaminestern aromatischer Aminocarbonsäuren. Zu dem Ref. nach A. P. 1474567; C. 1925. I. 298 ist folgendes nachzutragen: *p*-Nitrozimtsäure- α,β -dimethyl- γ -dimethylaminopropylester Öl, geht durch Red. mit Sn u. HCl bei 50—60° in den *p*-Aminozimtsäure- α,β -dimethyl- γ -dimethylaminopropylester, dickes Öl, Kp. 230—235°, Chlorhydrat mikrokrystallin. Pulver, über. — Der durch Einw. von *o*-Nitrobenzoylchlorid auf α,β -Dimethyl- γ -dimethylaminopropylalkohol $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ erhaltliche Nitroester gibt bei der Red. den *o*-Aminobenzoessäure- α,β -dimethyl- γ -dimethylaminopropylester; Chlorhydrat Krystalle, F. 182°. — Chlorhydrat des *m*-Aminobenzoessäure- α,β -dimethyl- γ -dimethylaminopropylesters Nadeln, F. 100°. (Oe. P. 99680 vom 10/9. 1923, ausg. 10/4. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., übert. von: Arthur Zitscher, Offenbach a. M., *Bis-2,3-oxynaphthoyl-4,4'-diamino-3,3'-dialkyloxydiaryle*. Zu dem Ref. nach D. R. P. 402868; C. 1924. II. 2503 ist nachzutragen, daß die Herst. des *Bis-2,3-oxynaphthoyldianisidins* durch Einw. von PCl₅ auf ein Gemisch von 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure u. *o*-Dianisidin in Xylollsg. u. Erhitzen unter Rückfluß bis zur Beendigung der HCl-Entw., Abtreiben des Xylols mit Dampf u. Umlösen des neutralisierten Rückstandes aus verd. h. NaOH erfolgt. — Analog erhält man aus der Oxynaphthalincarbonsäure u. *o*-Diphenetidin das *Bis-2,3-oxynaphthoyldiphenetidin*. Die Prodd. sind in verd. NaOH mit bräunlichgelber Farbe l. (A. P. 1540510 vom 30/11. 1923, ausg. 2/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

The Barrett Company, New Jersey, übert. von: David F. Gould, Cornwells, Pennsylvania, V. St. A., *Krystallisieren von Naphthalin*. Ein Gemisch aus geschmolzenem Naphthalin u. W. bzw. wss. NaCl-Lsg. wird bei ca. 85° solange kräftig geschüttelt, bis eine homogene Mischung entstanden ist. Hierauf wird allmählich unter weiterem langsamen Bewegen der M. um je 3° pro Stde. abgekühlt oder durch Einlaufenlassen in k. W. bis die Temp. ca. 65° beträgt. Hierbei krystallisiert das Naphthalin in klaren u. durchsichtigen fischschuppenähnlichen Krystallen aus, die beim Verpacken nicht wie in üblicher Weise krystallisiertes oder sublimiertes Naphthalin zusammenklumpen. (A. P. 1448688 vom 26/1. 1922, ausg. 13/5. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Établissements Poulenc Frères, Ernest Fourneau und Jacques Tréfoüel, Paris, Herstellung eines *s*. Harnstoffs aus 1-*m'*-Aminobenzoyl-*m*-aminomethylbenzoylaminonaphthalin-4,6,8-trisulfosäure. Das Dinatriumsalz der 1-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfosäure wird mit dem Chlorid der 3-Nitro-4-methylbenzol-1-carbonsäure behandelt, die Nitro-N-acylverb. reduziert, die 1,3'-Amino-4'-methylbenzoylamino-naphthalin-4,6,8-trisulfosäure mit *m*-Nitrobenzoylchlorid N-acyliert, die Nitro-N-acylverb. reduziert u. die 1-*m'*-Aminobenzoyl-*m*-amino-*p*-methylbenzoylamino-naphthalin-4,6,8-trisulfosäure durch Einw. von COCl₂ in den *s*. Harnstoff übergeführt, der schließlich aus dem eingedampften u. vorher mit Na₂CO₃ neutralisierten Reaktionsgemisch mit CH₃OH extrahiert wird. — Z. B. wird das Dinatriumsalz der 1-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfosäure mit W., Na₂CO₃ u. Na-Acetat auf 100° erhitzt, u. zu der Lsg. allmählich 3-Nitro-4-methylbenzoylchlorid zugegeben, bis eine Probe nach Zusatz von NaNO₂ u. HCl mit einer alkal. Resorcinlsg. keinen Azofarbstoff mehr liefert. Durch Aussalzen mit NaCl wird das *N*-Nitroacylaminoderiv. abgeschieden, mit konz. NaCl-Lsg. gewaschen u. getrocknet. Hierauf wird es mit Fe-Spänen u. CH₃CO₂H zu der entsprechenden *N*-Aminoacylaminoverb. reduziert, die in ähnlicher Weise abgeschieden



wird, wie das Nitroderiv. Die N-Aminoacylaminoverb. wird dann mit *m*-Nitrobenzoylchlorid kondensiert u. die NO₂-Gruppe des entstandenen Kondensationsprod. wie oben mit Fe u. CH₃CO₂H reduziert. Durch Einw. von COCl₂ auf die 1-*m'*-Aminobenzoyl-*m*-amino-*p*-methylbenzoylaminonaphthalin-4,6,8-trisulfosäure erhält man schließlich den *s*. Harnstoff (I.). Das mit Na₂CO₃ neutralisierte Rohprod. wird eingedampft, der Rückstand mit CH₃OH extrahiert, die methylalkoh. Lsg. filtriert, der CH₃OH abdest., der Rückstand erneut mit CH₃OH extrahiert, die Lsg. mit Tierkohle entfärbt u. mit überschüssigem A. gefällt. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man den reinen Harnstoff in nahezu quantitativer Ausbeute als weißgrüliches, in W. u. CH₃OH sl., in A. unl. Pulver; die wss. Lsg. ist gelbbraun gefärbt. Das Prod. hat äußerst stark abtötende Wrkgg. auf *Trypanosomen*. Bei einer 20 g wiegenden Maus beträgt die Dosis curativa nur 0,000031 g, wobei die trypanocide Wrkg. einige Tage andauert u. bei Anwendung von 0,00005 g eine endgültige ist, bei einer Dosis tolerata von 0,010—0,012 g. (E. P. 224849 vom 1/1. 1924, Ausz. veröff. 14/1. 1925. F. Prior. 14/11. 1923. F. P. 585962 vom 14/11. 1923, ausg. 12/3. 1925. Schwz. P. 106898 vom 28/11. 1923, ausg. 16/10. 1924. F. Prior. 14/11. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

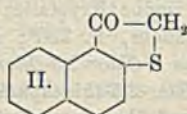
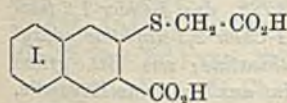
Société Anonyme des Matières Colorantes & Produits Chimiques de Saint-Denis, André Wahl und Robert Lantz, Paris, 1-Phenylimino-2-naphthochinon. (D. R. P. 414427 Kl. 12q vom 4/10. 1922, ausg. 30/5. 1925. — C. 1923. IV. 771.)

SCHOTTLÄNDER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (Erfinder: Erwin Hoffa), Höchst a. M., Darstellung halogenierter Oxythionaphthene. Kurzes Ref. nach E. P. 215021; C. 1924. II. 2792. Nachzutragen ist folgendes: Man kocht z. B. Naphthalin-2,3-thioglykolarbonsäure (I.) mit Essigsäureanhydrid u. entwässertem Na-Acetat 1 Stde. unter Rückfluß u. rührt in die auf 20—30° abgekühlte M. in Eg. gel. Br, wobei dessen Farbe sofort verschwindet. Das Lösungsm. wird abdest. u. der Rückstand durch Erwärmen mit wss.-alkoh. NaOH gel. Die Lsg. enthält das Na-Salz eines Brombenzooxythionaphthens u. gibt bei der Oxydation mit K₃Fe(CN)₆ einen Baumwolle in echten blauen Tönen färbenden Farbstoff. — Ersetzt man das

in Eg. gel. Br durch SO₂Cl₂ u. verfährt sonst wie vorstehend, so erhält man das Na-Salz eines Chlorbenzooxythionaphthens. —

Durch Einw. von in Eg. gel.



Br auf eine Lsg. des 5,6-Benzo-3-oxythionaphthens bei 10° u. Weiterverarbeitung wie oben entsteht ebenfalls das Na-Salz eines Brombenzooxythionaphthens. — Kocht man die 5-Äthoxy-2-carboxyphenylthioglykolsäure (Orangesäure) C₆H₃(OC₂H₅)⁵·(CO₂H)²·(S·CH₂·CO₂H)¹ mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat, gibt nach dem Abkühlen auf auf 0° Br hinzu, läßt einige Stdn. stehen, dest. das Lösungsm. ab u. verseift mit alkoh.-wss. NaOH, so wird das Na-Salz eines Brom-6-äthoxy-3-oxythionaphthens erhalten, dessen wss. Lsg. mit K₃Fe(CN)₆ oxydiert den bromierten Farbstoff liefert. — Durch Bromieren der Acetylverb. des 4,5-Benzo-3-oxythionaphthens (II.) mit Br in essigsaurer Lsg. u. Weiterverarbeitung wie vorstehend, wird das Na-Salz des entsprechenden Brombenzooxythionaphthens gewonnen. (D. R. P. 414260 Kl. 12o vom 29/4. 1923, ausg. 27/5. 1925. F. P. 580166 vom 15/4. 1924, ausg. 31/10. 1924. D. Prior. 28/4. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Kalle & Co. Akt.-Ges. (Erfinder: Maximilian Schmidt), Biebrich a. Rh., Darstellung von Naphthylthioglykolsäuren, darin bestehend, daß man von Amino-naphthalinsulfosäuren ausgeht, diese in üblicher Weise über die Diazoverbb. in Naphthylthioglykolsulfosäuren überführt u. hierauf die SO₂H-Gruppe abspaltet. — Die Naphthylthioglykolsäuren entstehen so glatt u. in guter Ausbeute, während die

C. 1924. I. 2307). Die Prodd. dienen zum Aufbau von *Azofarbstoffen*, wobei, je nach der Natur der in das Triazinmol. eingeführten aromat. Reste, die Verbb. entweder mit aromat. Diazoverbb. gekuppelt u. selbst diazotiert werden können, oder ausschließlich sich nach der Diazotierung mit anderen Verbb. kuppeln lassen. Folgende Beispiele für die Herst. *primärer Kondensationsprodd.* sind angegeben. *Kondensationsprod.* aus 1 Mol. *Cyanurchlorid* u. 1 Mol. *Anilin*, aus PÄ. Nadeln, F. 135—136°, enthält noch 2 reaktionsfähige Cl-Atome, die Rk. erfolgt in Ggw. von W. u. Na₂CO₃-Lsg. — *Kondensationsprod.* aus 1 Mol. *Cyanurchlorid* u. 1 Mol. *2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure*, in W. ll. krystallin. Pulver. — *Kondensationsprod.* aus 1 Mol. *Cyanurchlorid* u. 1 Mol. *2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure*, in W. ll. krystallin. Pulver. — *Kondensationsprod.* aus 1 Mol. *Cyanurchlorid* u. 1 Mol. *Sulfanilsäure*, krystallin., in W. ll. Pulver. — *Kondensationsprod.* aus 1 Mol. *Cyanurchlorid* u. 1 Mol. *1,3-Diaminobenzol-4-sulfosäure* fast farbloses, in W. ll. Krystallpulver. — *Kondensationsprod.* aus 1 Mol. *Cyanurchlorid* u. 1 Mol. *1,4-Diaminobenzol-3-sulfosäure*. — *Kondensationsprod.* aus 1 Mol. *Cyanurchlorid* u. 1 Mol. *1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure*. — *Kondensationsprod.* aus 1 Mol. *Cyanurchlorid* u. 1 Mol. *1,3-Diaminobenzolmonooxaminsäure*, graues, beim Erhitzen über 290° sich zers. Pulver. — *Kondensationsprod.* aus 1 Mol. *Cyanurchlorid* u. 1 Mol. *p-Chloranilin*, aus Eg. Krystalle, F. 190°, enthält außer dem Cl-Atom im Arylrest noch 2 reaktionsfähige Cl-Atome. — *Kondensationsprod.* aus 1 Mol. *Cyanurchlorid* u. 1 Mol. *m-Nitranilin*, aus Aceton umgel. Krystalle, F. 202°, unl. in W.; beim Übergießen mit 10%ig. NaOH geht es in einen orangegefärbten, in k. W. mit grünlichgelber Farbe l. Körper über. (Schwz. P. 103430 vom 7/9. 1922, ausg. 1/2. 1924. Schwz. PP. 106074, 106075 [Zus.-Patt.] vom 7/9. 1922, ausg. 1/8. 1924. Schwz. PP. 106376, 106377, 106378, 106379, 106390, 106391, 106402 [Zus.-Patt.] vom 7/9. 1922, ausg. 16/8. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung von den 1,3,5-Triazinrest enthaltenden organischen Verbindungen. Durch Kondensation von 1 Mol. *Cyanurchlorid* mit 2 Mol. eines aromat. Amins oder eines Phenols lassen sich *s. substituierte*, sek., den *Triazinrest* mit einem reaktionsfähigen Cl-Atom enthaltende *Verbb.* gewinnen. — Folgende Beispiele sind angegeben: Prodd. aus: 1 Mol. *Cyanurchlorid* u. 2 Mol. *1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure*, in W. ll. krystallin. Pulver, — 1 Mol. *Cyanurchlorid* u. 2 Mol. *2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure*, — 1 Mol. *Cyanurchlorid* u. 2 Mol. *2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure*, — 1 Mol. *Cyanurchlorid* u. 2 Mol. *1,4-Diaminobenzol-3-sulfosäure*, — 1 Mol. *Cyanurchlorid* u. 2 Mol. *1,3-Diaminobenzol-4-sulfosäure*; die Prodd. sind sämtlich in W. ll., krystallin. Pulver. — aus: 1 Mol. *Cyanurchlorid* u. 2 Mol. *Phenol* aus Aceton Krystalle, F. 118°, wl. in W. — 1 Mol. *Cyanurchlorid* u. 2 Mol. *1,3-Diaminobenzolmonooxaminsäure*, graues, über 300° schm. Pulver. — Das sek. *Kondensationsprod.* aus 1 Mol. *Cyanurchlorid* u. 2 Mol. *Anilin*, aus Aceton-PAe. umgel. Krystalle, F. 196—197°, ist in W. unl. (Schwz. PP. 106076, 106077, 106078 vom 7/9. 1922, ausg. 1/8. 1924; 106380, 106381, 106382, 106393, 106405 vom 7/9. 1922, ausg. 16/8. 1924. Zuss. zu Schwz. P. 103430; vorst. Ref.)

SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung von den 1,3,5-Triazinrest enthaltenden organischen Verbindungen. Läßt man in Ggw. von W. auf 1 Mol. *Cyanurchlorid* je 1 Mol. eines aromat. Amins, eines Phenols oder eines aliph. Amins in beliebiger Reihenfolge einwirken, so erhält man *a. substituierte*, sek., *Triazinderivv.* mit noch einem reaktionsfähigen Cl-Atom. Soweit diese im Arylrest Sulfo- oder Carboxylgruppen enthalten, sind sie in W. ll. — Folgende Beispiele sind angegeben: Kondensation von 1 Mol. *Cyanurchlorid* mit: 1 Mol. *Sulfanilsäure* u. 1 Mol. *2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure*, — 1 Mol. *2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure* u. 1 Mol. *2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure*,

— 1 Mol. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure u. 1 Mol. *m*-Aminobenzoessäure, — 1 Mol. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure u. 1 Mol. 1-Amino-4-oxybenzol-3-carbonsäure, — 1 Mol. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure u. 1 Mol. Anthranilsäure, — 1 Mol. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure u. 1 Mol. 1-Amino-2-oxy-5-sulfobenzol-3-carbonsäure, — 1 Mol. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure u. 1 Mol. 1-Amino-2-oxy-5-chlorbenzol-3-carbonsäure, — 1 Mol. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure u. 1 Mol. Anilin, — 1 Mol. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure u. 1 Mol. 1-Amino-4-acetylamino-benzol, — 1 Mol. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure u. 1 Mol. Dimethylamin, — 1 Mol. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure u. 1 Mol. Acetamid, — 1 Mol. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure u. 1 Mol. Anilin, — 1 Mol. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure u. 1 Mol. 1-Amino-3-formylaminobenzol, — 1 Mol. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure u. 1 Mol. *o*-Toluidin; Na-Salz in W. l., — 1 Mol. 1-Oxy-2-amino-4-sulfobenzol-6-carbonsäure u. 1 Mol. 1,3-Diamino-4-chlorbenzol; Alkalisalze in W. l., — 1 Mol. Phenol u. 1 Mol. Anilin; aus Aceton-Pae. umgel. Krystalle, F. 117—118°, unl. in W., — 1 Mol. Anilin u. 1 Mol. *p*-Chloranilin; aus Aceton fast farblose Krystalle, F. 190°, unl. in W. (Schwz. PP. 106079, 106080, 106081, 106082, 106083, 106084, 106085, 106086, 106087, 106088, 106089, 106090, 106091, 106112 vom 7/9. 1922, ausg. 1/8. 1924, 106392, 106403, 106404 vom 7/9. 1922, ausg. 16/8. 1924. Zuss. zu Schwz. P. 103430; vorvorst. Ref.)

SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung von den 1,3,5-Triazinrest enthaltenden organischen Verbindungen. Durch Einw. von aliphat. oder aromat. Aminen, Phenolen usw. in beliebiger Reihenfolge bei Ggw. von W. als Verdünnungsmittel auf Cyanurhalogenide kann man sämtliche 3 Halogenatome im Mol. der letzteren durch N- oder O-haltige Reste ersetzen u. gelangt so zu *tert.*, *s.* oder *a.* substituierten *Derivv.* des 1,3,5-Triazins (vgl. hierzu auch die vorst. Ref.). — Folgende Beispiele für die Kondensation von 1 Mol. Cyanurchlorid mit 2 gleichartigen Moll. u. 1 verschiedenem Mol. von Aminen bezw. Phenolen sind angegeben: 1 Mol. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure u. 2 Moll. 1-Amino-3-formylaminobenzol; Alkalisalze in W. l., — 1 Mol. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure u. 2 Moll. Anilin; Alkalisalze in W. l., — 1 Mol. 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure u. 2 Moll. Anilin; Alkalisalze in W. l., — 1 Mol. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure u. 2 Moll. Anilin; Alkalisalze in W. l., — 1 Mol. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure u. 2 Moll. 1-Amino-3-formylaminobenzol; Alkalisalze in W. l., — 1 Mol. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure u. 2 Moll. 1-Amino-4-acetylamino-benzol; Alkalisalze in W. l., — 1 Mol. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure u. 2 Moll. Phenol; Alkalisalze in W. l., — 1 Mol. 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure u. 2 Moll. Phenol; Alkalisalze in W. l., — 1 Mol. Anilin u. 2 Moll. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure; Alkalisalze in W. l., — 1 Mol. Anilin u. 2 Moll. 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure, — 1 Mol. *m*-Aminobenzoessäure u. 2 Moll. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure, — 1 Mol. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure u. 2 Moll. *p*-Phenylendiamin (zur Kondensation geht man vom Monoacetyl-*p*-phenylendiamin aus u. verseift das Zwischenprod. nachträglich), — 1 Mol. 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure u. 2 Moll. *p*-Phenylendiamin (in analoger Weise wie das vorige erhalten), — 1 Mol. Phenol u. 2 Moll. 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure, — 1 Mol. Benzidin u. 2 Moll. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure (man läßt erst die Sulfosäure in Ggw. von W. einwirken u. erhitzt dann die neutralisierte Lsg. mit dem Diamin zum Kochen), — 1 Mol. 1-Monoformylamino-3-aminobenzol u. 2 Moll. 1,4-Diaminobenzol-3-sulfosäure, — 1 Mol. 1,4-Diaminobenzol-3-sulfosäure u. 2 Moll. 1-Monoformylamino-3-aminobenzol, — 1 Mol. 1,3-Diaminobenzol-4-sulfosäure u. 2 Moll. 1-Monoformylamino-3-aminobenzol, — 1 Mol. 1,4-Diaminobenzol-3-sulfosäure u. 2 Moll. 1-Monoacetylamino-4-aminobenzol. — Durch Verseifung der vorst. Kondensationsprodd. mit verd. NaOH wird der *N*-Acy-

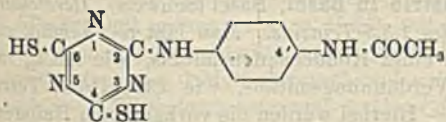
rest abgespalten, so daß die Endprodd. noch eine weitere freie NH₂-Gruppe enthalten. — 1 Mol. 1,4-Diaminobenzol-3-sulfosäure u. 2 Moll. *m*-Aminophenol, — 1 Mol. *p*-Aminophenol u. 2 Moll. Diäthylamin (man geht vom *p*-Nitrophenol aus, das mit dem Cyanurchlorid unter B. eines *p*-Nitrophenyläthers reagiert u. dann weiter mit Diäthylamin kondensiert wird; dieses Zwischenprod. bildet aus A. Krystalle, F. 107°, u. geht bei der Red. mit Fe u. CH₃CO₂H in A. in den Aminophenyläther über); aus A. Krystalle, F. 75–76°, enthält eine diazotierbare NH₂-Gruppe, — 1 Mol. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure u. 2 Moll. *o*-Toluidin, — 1 Mol. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure u. 2 Moll. *p*-Toluolsulfamid, — 1 Mol. 1-Oxy-2-nitro-4-aminobenzol-6-sulfosäure u. 2 Moll. Anilin; die NO₂-Gruppe läßt sich nachträglich durch Behandeln des Kondensationsprod. in wss. Lsg. mit Fe u. CH₃CO₂H zur NH₂-Gruppe reduzieren. — Die meisten der vorst. Kondensationsprod. mit Sulfo- gruppen im Mol. sind nur als Alkalisalze in W. l. (Schwz. PP. 106 092, 106 093, 106 094, 106 095, 106 096, 106 097, 106 098, 106 099, 106 100, 106 101, 106 104, 106 105, 106 106, 106 113, 106 115 vom 7/9. 1922, ausg. 1/8. 1924, 106 384 vom 15/10. 1923, ausg. 16/8. 1924, 106 385, 106 386, 106 387 vom 15/10. 1923, ausg. 16/8. 1924. F. Prior. 3/1. 1923, 106 388, 106 389 vom 18/10. 1923, ausg. 16/8. 1924. F. Prior. 3/1. 1923, 106 394, 106 395 vom 16/11. 1923, ausg. 16/8. 1924. F. Prior. 3/1. 1923, 106 406, 106 408 vom 7/9. 1922, ausg. 16/8. 1924, 106 410 vom 29/11. 1923, ausg. 16/8. 1924. F. Prior. 3/1. 1923. Zuss. zu Schwz. P. 103 430; drittvorst. Ref.)

SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung von den 1,3,5-Triazinrest enthaltenden organischen Verbindungen. Die 3 Halogenatome in Cyanurhalogeniden lassen sich auch sämtlich durch 3 gleichartige oder 3 verschiedene N- oder O-haltige Reste ersetzen, so daß man als Endprodd. *tert.* in den Stellungen 2, 4, 6 *s.* oder *a.* substituierte Derivv. des 1,3,5-Triazins erhält. Folgende Beispiele sind angegeben: Kondensation von 1 Mol. Cyanurchlorid mit: 3 Moll. 1,4-Diaminobenzol-3-sulfosäure, fast farbloses, krystallin, in W. II. Pulver; — in beliebiger Reihenfolge mit: 1 Mol. Sulfanilsäure, 1 Mol. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure, u. 1 Mol. Anilin, zll. in W., — 1 Mol. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure, 1 Mol. 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure u. 1 Mol. Anilin; zll. in W., — 1 Mol. Sulfanilsäure, 1 Mol. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure u. 1 Mol. 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure; zll. in W., — 1 Mol. *p*-Nitrophenol, 1 Mol. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure u. 1 Mol. 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure; geht durch Red. mit Fe u. Säure in den entsprechenden *p*-Aminophenyläther, Alkalisalze in W. l., über, — 1 Mol. Phenol, 1 Mol. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure u. 1 Mol. 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure; Alkalisalze in W. l., — 1 Mol. Sulfanilsäure, 1 Mol. 4-Amino-1-oxycybenzol-2-carbonsäure u. 1 Mol. 1-Amino-4-acetylaminobenzol-3-sulfosäure; der Acetylrest in dem Kondensationsprod. läßt sich durch kurzes Kochen mit 5%ig. NaOH abspalten, das Endprod. bildet in W. l. Alkalisalze. (Schw. PP. 106 107, 106 108, 106 109, 106 111, 106 118 vom 7/9. 1922, ausg. 1/8. 1924, 106 383 vom 7/9. 1922, ausg. 16/8. 1924, 106 399 vom 28/11. 1923, ausg. 16/8. 1924. F. Prior. 3/1. 1923. Zuss. zu Schwz. P. 103 430 viert-vorst. Ref.) SCHOTTL.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung von den 1,3,5-Triazinrest enthaltenden organischen Verbindungen. In den durch Einw. von 1 oder 2 Mol. eines aliphat. oder aromat. Amins bezw. 1 oder 2 Mol. eines Phenols oder von je 1 Mol. der genannten Körperklassen auf 1 Mol. Cyanurchlorid erhaltlichen *prim.* oder *sek.*, *s.* oder *a.* substituierten Derivv. des 1,3,5-Triazins (vgl. die vorst. Ref.) lassen sich die noch vorhandenen beweglichen Cl-Atome des Heteroringes durch die Reste NH₂-, OH-, O-Alkyl oder SH- austauschen. — Folgende Beispiele sind angegeben: Man erhitzt das *sek.* Kondensationsprod. aus 1 Mol. Cyanurchlorid u. 2 Moll. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure 1 Stde. mit

20%ig. NH₃ unter Rückflußkühlung, wobei das eine Cl-Atom im Triazinrest gegen die Aminogruppe ersetzt wird; fast farbloses Pulver, Alkalisalze in W. l. — Erhitzt man das sek. Kondensationsprod. aus 1 Mol. Cyanurchlorid u. 2 Moll. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure mit 30%ig. NaOH 1 Stde. unter Rückfluß, so wird nach dem Neutralisieren ein *N*-diaryliertes 2,4-Diamino-6-oxo-1,3,5-triazin, Alkalisalze in W. l., erhalten. — Analog entsteht aus dem sek. Kondensationsprod. von 1 Mol. Cyanurchlorid, 1 Mol. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure u. 1 Mol. 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure u. 20%ig. NH₃ ein *N*-diaryliertes 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin, zll. in W. — Erhitzt man das sek. Kondensationsprod. aus 1 Mol. Cyanurchlorid u. 2 Moll. 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure einige Zeit mit einer Lsg. von S in kristallisiertem Na₂S auf 80—90° u. säuert dann an, so geht es in ein *N*-diaryliertes 2,4-Diamino-6-mercapto-1,3,5-triazin, fast farbloses Pulver, Alkalisalze in W. l., über. — Läßt man auf 1 Mol. Cyanurchlorid in Bzl. gel. unter Kühlung 1 Mol. einer NaOCH₃-Lsg. einwirken, gibt dann eine wss. Lsg. von 2 Moll. des Dinatriumsalzes der 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure hinzu u. erhitzt auf ca. 95°, so dest. das Bzl. ab u. man erhält nach dem Ansäuern ein *N*-diaryliertes 2,4-Diamino-6-methoxy-1,3,5-triazin, fast farbloses Pulver, Alkalisalze in W. l. — Ebenso entsteht durch Einw. von NH₃ auf das sek. Kondensationsprod. von 1 Mol. Cyanurchlorid mit 1 Mol. Sulfanilsäure u. 1 Mol. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure ein *N*-diaryliertes 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin. — Cyanurchlorid (1 Mol.) gibt mit 1 Mol. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure, 1 Mol. 1-Oxy-2-amino-4-sulfobenzol-6-carbonsäure u. 1 Mol. NaOC₂H₅ ebenfalls ein *N*-diaryliertes 2,4-Diamino-6-methoxy-1,3,5-triazin. — Man erhitzt das prim. Kondensationsprod. aus 1 Mol. Cyanurchlorid u. 1 Mol. 1-Amino-4-acetylaminobenzol $\frac{1}{2}$ Stde. mit der für den Eintritt von 2 Moll. SH berechneten Menge in kristallisiertem Na₂S gel. S, säuert an, filtriert u. zieht den Rückstand bis zur Entfernung des überschüssigen S mit CS₂ aus. Man erhält



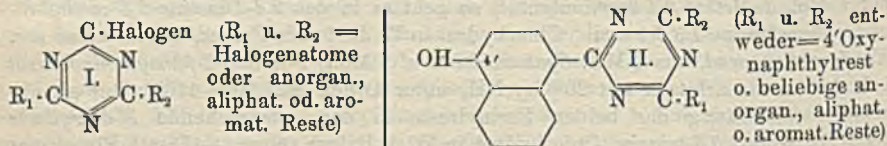
so das 2,4'-Acetylamino-phenylamino-4,6-dimercapto-1,3,5-triazin nebenst. Zus., gelbes, in Ätzalkalien l., sich oberhalb 280° zers. Pulver. — Behandelt man 1 Mol. Cyanurchlorid bei 20—30° mit 2 Moll. 20%ig. wss.

NH₃ u. kocht das Zwischenprod. (2,4-Diamino-6-chlor-1,3,5-triazin) unter Rückfluß mit 1 Mol. 1-Methyl-2,4-diaminobenzol, so geht es in das 2,4-Diamino-6,4'-methyl-3'-aminophenylamino-1,3,5-triazin, Chlorhydrat in W. ll. helles Pulver, über. — Das sek. Kondensationsprod. aus 1 Mol. Cyanurchlorid u. 2 Moll. 1-Amino-3-formylaminobenzol geht bei 2-std. Erhitzen mit 20%ig. NH₃ unter Druck auf 100—110° unter gleichzeitiger Abspaltung der beiden Formylreste in das entsprechende *N*-diarylierte 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin, Chlorhydrat in W. l. Pulver, über. — Durch Einw. von 2 Moll. NaOCH₃-Lsg. unter Kühlung auf das prim. Kondensationsprod. aus 1 Mol. Cyanurchlorid u. 1 Mol. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure erhält man ein *N*-monoaryliertes 2-Amino-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin, Alkalisalze in W. l., fast farblose Pulver. — Erhitzt man das sek. Kondensationsprod. aus 1 Mol. Cyanurchlorid u. 2 Moll. 1-Oxy-2-nitro-4-aminobenzol-6-sulfosäure kurze Zeit mit 20%ig. NH₃ unter Rückfluß, so erhält man das entsprechende *N*-diarylierte 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin mit 2 NO₂-Gruppen in den aromat. Resten, das bei der Red. mit Fe u. CH₃CO₂H die entsprechende Diaminoverb. liefert, deren Alkalisalze in W. l., fast farblose Pulver sind. (Schwz. PP. 106102, 106103, 106110, 106114, 106116, 106117, 106119 vom 7/9. 1922, ausg. 1/8. 1924, 106396 vom 16/11. 1923, ausg. 16/8. 1924. F. Prior. 3/1. 1923, 106397, 106398 vom 28/11. 1923, ausg. 16/8. 1924. F. Prior. 3/1. 1923, 106407 vom 7/9. 1922, ausg. 16/8. 1924, 106409 vom 29/11. 1923, ausg. 16/8. 1924. F. Prior. 3/1. 1923. Zuss. zu Schwz. P. 103430; (lünft vorst. Ref.) SCHO.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von den 1,3,5-Triazinrest enthaltenden organischen Verbindungen.* Zu den vorst. Ref. nach Schwz. P. 103430 u. den zugehörigen Zusatzpatenten ist folgendes nachzutragen: Außer den einfachen *Aminooxynaphthalinsulfosäuren* lassen sich auch komplizierter zusammengesetzte Derivv. dieser Säuren, wie *N-Aminobenzoylderivv.*, mit Cyanurhalogeniden kondensieren, wobei der Triazinrest in die NH₂-Gruppe der Seitenkette eintritt. — Ferner läßt sich die Rk. auch auf *Aminoarylpirazolone* übertragen. Z. B. erhält man aus 1 Mol. *Cyanurchlorid* u. 2 Moll. *1,3'-Aminophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure* in wss. Lsg. in Ggw. von Na-Acetat in der Kälte ein *sek. Kondensationsprod.*, bräunliches, in Säuren unl., in Alkalien l. Pulver, das noch ein bewegliches Cl-Atom im Triazinrest enthält. — Auch 2 Triazinreste enthaltende Kondensationsprodd. lassen sich gewinnen, indem man in beliebiger Reihenfolge auf 2 Moll. *Cyanurchlorid* die entsprechende Anzahl Moll. eines *Amins* oder *Phenols* usw. einwirken läßt. Z. B. behandelt man 2 Moll. *Cyanurchlorid* in wss. Suspension bei 0° unter Zusatz von wss. Na₂CO₃-Lsg. mit 2 Moll. *1,3-Diaminobenzol-4-sulfosäure*, gibt 1 Mol. *p-Phenylendiamin* hinzu, rührt einige Zeit bei 40–50°, neutralisiert genau u. kocht nach Zugabe von 2 Moll. *Anilin* am Rückflußkühler. Das *s. ditert. Kondensationsprod.*, fast farbloses Pulver, unl. in W., wird durch Aussalzen u. Ansäuern abgeschieden. — Kondensiert man 2 Moll. *Cyanurchlorid* mit 2 Moll. *1,3-Diaminobenzol-4-sulfosäure*, 1 Mol. *p-Phenylendiamin* u. 2 Moll. *1-Amino-3-formylaminobenzol*, u. verseift das *Reaktionsprod.* durch kurzes Kochen mit wss. NaOH, so wird ebenfalls ein *s. ditertiäres Kondensationsprod.* gewonnen, das in W. unl. ist u. 4 diazotierbare NH₂-Gruppen enthält. (F. P. 572715 vom 3/1. 1923, ausg. 12/6. 1924. E. P. 221843 vom 17/5. 1923, ausg. 16/10. 1924. Schwz. PP. 106400, 106401 vom 28/11. 1923, ausg. 16/8. 1924. F. Prior. 3/1. 1923. Zuss. zu Schwz. P. 103430; sechst vorst. Ref)

SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Herstellung von Oxynaphthylsubstitutionsprodukten des 1,3,5-Triazins.* Man läßt α -Naphthol auf Cyanurhalogenide der Zus. (I) in Ggw. eines Kondensationsmittels, wie AlCl₃, mit oder ohne Zusatz eines indifferenten Verdünnungsmittels, wie CS₂, PAe., Tetrachloräthan oder Nitrobenzol einwirken. — Hierbei werden die vorhandenen Halogenatome des Triazinringes durch den Oxynaphthylrest substituiert u. Verb. der Zus. (II) erhalten. Folgende Beispiele sind angegeben: In eine ca. 80° w. Schmelze von



α -Naphthol wird ein Gemisch von *Cyanurchlorid* u. AlCl₃ allmählich eingerührt. Die Rk. setzt sofort unter Steigerung der Temp. u. HCl-Entw. ein. Nach kurzem Halten auf 115° wird die Schmelze fest. Man läßt erkalten, zerkleinert u. kocht die Schmelze mit viel HCl-haltigem W. aus, wobei orangefarbene Flocken einer *Doppelverb.* von 1 Mol. HCl mit 1 Mol. des *Kondensationsprod.* aus 1 Mol. *Cyanurchlorid* u. 3 Moll. α -Naphthol erhalten werden. Zur weiteren Reinigung wird die Verb. in wss. NaOH gel., filtriert u. aus dem kräftig gelben Filtrat mit CH₃CO₂H oder NaHSO₃ wieder gefällt. Das *2,4,6-Tri-4'-oxynaphthyl-1,3,5-triazin* hellgelbes Pulver, aus Aceton-Xylol umgel. oberhalb 300° schm., ist in Ätzalkalien mit kräftig gelber, in konz. H₂SO₄ mit blauvioletter Farbe l. — Analog erhält man aus *2-Phenylamino-4,6-dichlor-1,3,5-triazin*, dem *Kondensationsprod.* von 1 Mol. *Cyanurchlorid* u. 1 Mol. *Anilin*, u. α -Naphthol das *2-Phenylamino-4,6-di-4'-oxynaphthyl-1,3,5-triazin*, gelbliches Pulver, aus Aceton-Xylol Krystalle, F. 255–258°, in Ätzalkalien mit kräftig gelber,

in konz. H₂SO₄ mit bläulich roter Farbe l. — 2,0-Tolylamino-4,6-di-4'-oxynaphthyl-1,3,5-triazin, durch Kondensation von α -Naphthol mit 2,0-Tolylamino-4,6-dichlor-1,3,5-triazin erhalten, hellgelbes Pulver, in Alkalien mit gelber, in H₂SO₄ mit blau-roter Farbe l., aus Aceton-Xylol umgefällt F. 195°, unter vorheriger Sinterung von 190° an. — 2,2''-Chlorphenylamino-4,6-di-4'-oxynaphthyl-1,3,5-triazin, durch Kondensation von α -Naphthol mit dem *Einwirkungsprod.* von 1 Mol. o-Chloranilin auf 1 Mol. Cyanurhalogenid erhalten, hellgelbes Pulver, aus Aceton-Xylol umgefällt F. 222—225°. — 2,2'',5''-Dichlorphenylamino-4,6-di-4'-oxynaphthyl-1,3,5-triazin, durch Kondensation von α -Naphthol mit dem *Einwirkungsprod.* von 1 Mol. 2,5-Dichlor-1-aminobenzol auf 1 Mol. Cyanurchlorid in Ggw. von Tetrachloräthan erhalten, hellgelbes Pulver, aus Aceton-Xylol umgefällt F. 155—160°. — 2,4''-Chlorphenylamino-4,6-di-4'-oxynaphthyl-1,3,5-triazin, durch Kondensation von α -Naphthol mit dem *Einwirkungsprod.* von 1 Mol. p-Chloranilin auf 1 Mol. Cyanurchlorid erhalten, hellgelbes Pulver, aus Aceton-Xylol umgefällt F. 190—193°. — 2,3''-Nitrophenylamino-4,6-di-4'-oxynaphthyl-1,3,5-triazin, aus dem *Einwirkungsprod.* von 1 Mol. m-Nitranilin auf 1 Mol. Cyanurchlorid u. α -Naphthol erhalten, hellgelbes, in Alkalien mit gelber, in H₂SO₄ mit orangebrauner Farbe l. Pulver, aus Aceton-Xylol umgefällt F. 291 bis 292°. — Behandelt man das durch Einw. von 2 Moll. NH₃ auf 1 Mol. Cyanurchlorid erhaltliche 2,4-Diamino-6-chlor-1,3,5-triazin mit α -Naphthol in Ggw. von AlCl₃ bei 120°, so geht es in 2,4-Diamino-6,4'-oxynaphthyl-1,3,5-triazin, fast farbloses Pulver, in Alkalien mit schwach gelber, in konz. H₂SO₄ mit oranger Farbe l., aus Aceton-Xylol umgefällt F. 305—308°, über. — Das durch Einw. von 2 Moll. Anilin auf 1 Mol. Cyanurchlorid erhaltliche s. 2,4-Diphenylamino-6-chlor-1,3,5-triazin gibt bei der Kondensation mit α -Naphthol in Ggw. von AlCl₃ bei 115° das s. 2,4-Diphenylamino-6,4'-oxynaphthyl-1,3,5-triazin, schwach gefärbtes Pulver, in Ätzalkalien mit gelber, in konz. H₂SO₄ mit oranger Farbe l., aus Nitrobenzol Krystalle, F. 241 bis 242°. — 2-Diäthylamino-4-amino-6,4'-oxynaphthyl-1,3,5-triazin, hellgelbes Pulver, in Alkalien mit gelber, in konz. H₂SO₄ mit braungelber Farbe l., erhält man durch Einw. von in Tetrachloräthan gel. α -Naphthol in Ggw. von AlCl₃ auf das durch Kondensation von 1 Mol. Cyanurchlorid mit 1 Mol. NH₃ u. 1 Mol. Diäthylamin entstandene 2-Diäthylamino-4-amino-6-chlor-1,3,5-triazin, Krystalle, F. 77—78°, bei 140°. — Kondensiert man α -Naphthol mit dem *Einwirkungsprod.* von 1 Mol. Anilin u. 1 Mol. NH₃ auf 1 Mol. Cyanurchlorid, so wird das 2-Phenylamino-4-amino-6,4'-oxynaphthyl-1,3,5-triazin, hellgelbes, in Alkalien mit gelber, in konz. H₂SO₄ mit oranger Farbe l. Pulver, aus Aceton-Xylol umgefällt F. 238—240°, erhalten. — Durch Einw. von 1 Mol. Naphthol in Ggw. von AlCl₃ bei Temp. unterhalb 15° auf 1 Mol. des *Kondensationsprod.* von 1 Mol. o-Toluidin u. 1 Mol. Cyanurchlorid entsteht das 2-Chlor-4,0-tolylamino-6,4'-oxynaphthyl-1,3,5-triazin, Doppelverb. mit HCl gelborangefarbiges Pulver, in Alkalien mit gelber, in konz. H₂SO₄ mit oranger Farbe l. — Trägt man in auf —5° abgekühlten CS₂ Cyanurchlorid u. AlCl₃, hierauf ganz allmählich 2 Moll. α -Naphthol ein u. rührt längere Zeit bei Temp. bis zu 15°, so erhält man das 2-Chlor-4,6-di-4'-oxynaphthyl-1,3,5-triazin, Verb. mit HCl rotes Pulver, in NaOH mit gelber, in konz. H₂SO₄ mit blauroter, rasch braun werdender Farbe l. Durch weitere Kondensation mit 1 Mol. α -Naphthol in Ggw. von AlCl₃ geht es in 2,4,6-Tri-4'-oxynaphthyl-1,3,5-triazin, durch Erwärmen mit überschüssigem o-Chloranilin in das 2,2'-Chlorphenylamino-4,6-di-4'-oxynaphthyl-1,3,5-triazin über. Die oxynaphthylierten Triazine dienen als *Zwischenprodd.* für die Herst. von Farbstoffen. (Schwz. P. 107619 vom 9/8. 1923, ausg. 1/11. 1924. Schwz. PP. 108191, 108192, 108193, 108194, 108195, 108196, 108197, 108198, 108199, 108200, 108201, 108202 [Zus.-Patt.] vom 9/8. 1923, ausg. 16/12. 1924. E. P. 220302 vom 1/8. 1924, Ausz. veröff. 1/10. 1924. Schwz. Prior. 9/8. 1923. F. P. 584043 vom 28/7. 1924, ausz. 28/1. 1925. Schwz. Prior. 9/8. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Eduard Jena, Bibrach, Riß, *Darstellung von Derivaten des Hexamethylentetramins*, dad. gek., daß man *Hexamethylentetramin*, dessen Abkömmlinge oder NH_2 u. CH_2O abspaltende Stoffe auf *Sulfofettsäuren* oder deren Salze einwirken läßt. — Ein Beispiel für die Herst. von *sulfoölsaurem Hexamethylentetramin*, harzartige, stark klebrige, gelbliche M., in W. klar u. ll., unl. in absol. A. u. Ä., beim Erhitzen über 100° unter Schwarzfärbung CH_2O abspaltend, durch Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ in h. alkoh. Lsg. mit durch Sulfonierung von Olein mittels konz. H_2SO_4 in der Kälte erhaltlicher *Sulfoölsäure*, 18—20% gebundener H_2SO_4 enthaltend, ll. in W., unl. in Ä. u. absol. A. Die therapeut. Verwendung findenden sulfofettsauren Salze des Hexamethylentetramins lösen Lipide, wie Lecithin, restlos u. diffundieren auch durch Fett- u. Wachshüllen, haben demgemäß eine starke desinfizierende Wrkg. gegenüber säurefesten Bakterien u. wirken auch als milder Gerbstoff auf das behandelte Gewebe. (D. R. P. 414491 Kl. 12 p vom 10/5. 1921, ausg. 30/5. 1925.) SCHO.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von in der Seitenkette substituierten Chininquecksilberverbindungen*. Zu dem Ref. nach Schwz. P. 100410; C. 1924. I. 2206 ist nachzutragen: An Stelle von Chinin oder dessen Salzen kann man *andere Chinaalkaloide* oder deren Salze mit HgO oder nach dem Verf. des Oe. P. 86135 mit Hg -Salzen behandeln. — Beispiele für die Herstell. folgender *mercurierter Chinaalkaloide* sind angegeben: *mercuriertes Äthylcuprein* aus dem *Disulfat* des *Äthylcupreins* u. *Mercuriacetat* bezw. HgO , Krystalle, gegen KMnO_4 beständig, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ fällt kein HgS . — *mercuriertes Cinchonin* aus *Cinchonindisulfat* u. *Hg-Acetat* bezw. HgO , Krystalle. — *mercuriertes Chinatoxin* aus *Chinatoxindisulfat* u. *Hg-Acetat*, bezw. HgO , gelbliche Krystalle; Verh. der beiden letztangeführten Prodd. gegenüber KMnO_4 u. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ analog dem Äthylcupreinderiv. (Oe. P. 97142 vom 3/10. 1922, ausg. 10/6. 1924. D. Priorr. 14/10. u. 19/10. 1921. Zus. zu Oe. P. 86135; C. 1922. IV. 712.)

SCHOTTLANDER.

E. Merck, Darmstadt, *Darstellung von synthetischem l-Cocain*. Alkalilabiles Cocainracemat (d, l-Cocain) wird mit Hilfe von *Weinsäure* in seine opt.-akt. Antipoden zerlegt, — Z. B. wird das aus Tropinoncarbonsäureester oder der freien Säure neben alkalistabilem d,l-pseudo-Ecgonin erhaltliche labile Ecgonin durch Vesterung u. Benzoylierung in *rac. Cocain* F. 79—80°; Chlorid F. 187° (korr.), übergeführt u. dieses mit *Weinsäure* in wenig W. gel. Nach einigen Tagen krystallisiert ein *Ditartrat* in flächenreichen Krystallen aus. Die aus diesem durch NaOH u. Ac. abgeschiedene *Base* erweist sich in opt. Drehung, F. u. sämtlichen anderen Eigenschaften als ident. mit natürlichem *Cocain*. (Oe. P. 98713 vom 24/9. 1923, ausg. 10/12. 1924. Schwz. P. 105360 vom 25/9. 1923, ausg. 16/6. 1924. SCHOTTL.)

Wilhelm Ernst Merck, Karl Merck, Louis Merck, Wilhelm Merck, Fritz Merck, Otto Wolfes und Horst Maeder, Darmstadt, *Synthetisches l-Cocain*. (E. P. 214917 vom 31/10. 1923, ausg. 22/5. 1924. — vorst. Ref.)

SCHOTTLANDER.

Chemische Fabrik vormals Sandoz, Basel, Schweiz, *Darstellung von leichtlöslichen Salzen des Chinins*. Man läßt *Chinin* u. Sulfosäuren niedrigmolekularer aliph. KW-Stoffe, wie die *Methan-* oder *Äthansulfosäure*, aufeinander einwirken oder setzt *Chininsulfat* mit den *Ba-Salzen* der *Sulfosäuren* um. — Die Salzbildung aus freier Base u. freier Sulfosäure erfolgt in methylalkoh. oder alkoh. Lsg., die Herst. der Salze durch doppelte Umsetzung der Salze der Komponenten in wss. Lsg. *Methansulfosaures Chinin* $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, aus CH_3OH seidenglanzende Nadeln, bei langsamem Erhitzen bei 214 — 215° erweichend, unter Braunfärbung bei 217 — $217,5^\circ$ (korr.) schm. (bei rascherem Erhitzen liegt der F. 2 — 3° höher), in 3—4 Teilen W. von 20° l.; die Lsg. reagiert schwach bas. u. ist kochbeständig, also sterilisierbar; enthält 77% Chinin. — *Äthansulfosaures Chinin* $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, mit 74% Chinin, aus A. zu Drusen vereinigte Nadeln, langsam erhitzt bei 214° erweichend, bei 217° (korr.) schm. (bei rascherem Erhitzen liegt der F. 2 — 3° höher). in

1—1,5 Teilen W. von 20° l. mit schwach bas. Rk. Die auch an der Luft beständigen wss. Lsgg. der Prodd. eignen sich ohne weitere Zusätze, wie Urethan oder Harnstoff, zu Injektionszwecken. (Oe. P. 99681 vom 24/9. 1923, ausg. 10/4. 1925. Schwz. Prior. 7/10. 1922. F. P. 572962 vom 6/10. 1923, ausg. 16/6. 1924. Schwz. Prior. 7/10. 1922. Schwz. P. 101054 vom 7/10. 1922, ausg. 1/11. 1923 u. Schwz. P. 104723 [Zus.-Pat.] vom 2/6. 1923, ausg. 1/7. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Knoll & Co., Chemische Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., und Aladar Skita, Hannover, Herstellung von Dihydrodesoxymorphin und Dihydrodesoxycodein, dad. gek., daß man das Chlorodihydrocodid mit bas. Agenzien behandelt. — Z. B. wird Chlorodihydrocodid (vgl. FREUND, Journ. f. prakt. Ch. [2] 101. 1; C. 1921. I. 247) in einer Lsg. von Na in absol. CII₂OH während 48 Stdn. unter Druck auf 135 bis 140° erhitzt. Man gießt in W. u. dest. den CH₃OH im Vakuum ab. Nach dem Erkalten scheidet sich das Dihydrodesoxycodein, aus Essigester Krystalle, F. 111°; Chlorhydrat F. 114°; Jodmethylat F. 135—136°, aus der alkal. Fl. ab u. wird filtriert. Das Filtrat wird neutralisiert, mit Na₂CO₃-Lsg. versetzt u. mit Chlf. ausgezogen. Hierbei geht das durch Verseifung des Dihydrodesoxycodeins gebildete Dihydrodesoxymorphin in das Chlf. über. Nach dem Abdest. des Chlf. wird der Rückstand aus Essigester umkrystallisiert; Krystalle, F. 183°; Chlorhydrat F. über 310°. Die Entalkylierung des Dihydrodesoxycodeins zum Dihydrodesoxymorphin kann auch nach anderen. üblichen Methoden erfolgen. Beide Basen nehmen bei der katalyt. Red. in Ggw. von Pt-Metallen leicht bis zu 4 H-Atomen auf. So bildet z. B. das Dihydrodesoxycodein bei der Hydrierung in essigsaurer Lsg. mit kolloider Pd-Lsg. bei Ggw. von Gummi arabicum ein Tetrahydrodesoxycodein, aus A. Blättchen, F. 143—145°. (D. R. P. 414598 Kl. 12p vom 24/11. 1922, ausg. 4/6. 1925.) SCHO.

Chemische Fabrik vormals Sandoz, Basel, Schweiz, Darstellung von Salzen des Ergotamins. Man läßt Ergotamin u. Alkylsulfosäuren nach den üblichen Salzbildungsarten aufeinander einwirken. — Man löst z. B. Ergotamin in CH₃OH u. versetzt mit einer 10%ig. methylalkoh. Lsg. von Methansulfosäure. Beim Verd. mit Ä. scheidet sich das methansulfosaure Ergotamin in rhomb., zu Drusen vereinigten Blättchen ab, die sich bei 195° unter Schwarzfärbung zersetzen, in 5 Teilen W. von 20° mit saurer Rk. l. sind, 10,3% N u. 4,8% S entsprechend der Formel C₃₃H₃₅O₅N₅·CH₃·SO₃H enthaltend. — Das aus Ergotamin u. Äthansulfosäure in absol. alkoh. Lsg. erhaltliche äthansulfosaure Ergotamin, aus A. Krystallalkohol enthaltende Blättchen, nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 100° 10,1% N u. 4,6% S enthaltend, entsprechend der Zus. C₃₃H₃₅O₅N₅·C₂H₅·SO₃H, ist in 3½ bis 4 Teilen W. von 20° mit saurer Rk. l. Die Prodd. eignen sich infolge ihrer guten Löslichkeit für die Herst. konzentrierterer Ergotaminlsgg. (Schwz. PP. 100632, 100633 vom 7/10. 1922, ans. 1/11. 1923. Zuss. zu Schwz P. 92840; C. 1922. IV. 729.) SCHOTTLÄNDER.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Hans Wagner, Fortschritte der Farben- und Lackindustrie. Ein Überblick über die Patente und Neuerungen der letzten Jahre. Vierter Teil: Angeriebene Farben. (Vgl. Farben-Ztg. 30. 843; C. 1925. I. 1455.) Bei den Kolloidfarben werden Dispersitäts-, Adsorptions- u. Ausflockungsverf., Kolloidrkk. u. Apparatur besprochen. Eine Walzenmühle mit Vormischwerk ist beschrieben, weitere Angaben werden über Druckfarben, Anstrich-, Bronze- u. Stofffarben gemacht. (Farben-Ztg. 30. 1560 bis 1565. Stuttgart.) SÜVERN.

F. M. Crawford, Nachweis neuerer Arbeiten über Nitrocelluloselacke. Literaturübersicht seit 1919. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 505.) JUNG.

A. S. Jennings, Über moderne Lacke und ihre Anwendung. Angaben über Filtrieren von Lacken durch Zentrifugieren, Reifen, Holzöllacke, Kolophoniumholzöl-

lacke u. die beim Streichen u. Trocknenlassen zu beachtenden Bedingungen. (Farbe u. Lack 1925. 208—9. Nach Decorator 1925. 222.) SÜVERN.

Paul Andrae, *Das technische Kollodium in der deutschen Industrie*. Vf. behandelt die Vorzüge des Kollodiums als Lack u. Farbmittel. Chem. Rundschau Mitteleuropa u. Balkan 2. 153—54. Rosenheim, Bayern.) JUNG.

Hans Brendel, *Über das Eindicken von Harzlacken mit basischen Körperfarben*. Das Eindicken von Harzlacken mit bas. Farben läßt sich durch Zumischen von Na₂B₄O₇ vermeiden. Es muß gerade soviel Na₂B₄O₇ verwendet werden, daß das Harz vollständig neutralisiert ist, bestimmte Bedingungen sind innezuhalten. (Farbe u. Lack 1925. 200—1.) SÜVERN.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: C. Harries und Werner Nagel, Berlin), *Wiedergewinnung von Schellack aus Abfällen von mit Schellack aneinandergelimiten Papieren* oder anderen blätterigen Stoffen, dad. gek., daß man sie mit einem Lösungsm. unter Zusatz von wenigen Prozenten einer Mineralsäure behandelt. — Man behandelt z. B. das Papier mit A., dem vorher etwa 2% HCl zugesetzt wurde, hierbei bindet die Säure die vorhandenen Metalle, die erhaltene Schellacklsg. kann man wieder verwenden. (D. R. P. 413739 Kl. 22h vom 28/2. 1923, ausg. 15/5. 1925.) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (Erfinder: Arthur Voß), Höchst a. M., *Darstellung von Kunstharzen balsamartiger Natur*, dad. gek., daß man recente Naturharze in Ggw. von bas. Körpern mit alkylierenden Mitteln behandelt. — Z. B. wird *französ. Kolophonium* in h. wss. NaOH gel., die Lsg. erkalten gelassen u. die gelatinös erstarrende M. mit *p-Toluolsulfosäuremethylester* vermischt. Man erhitzt dann unter gutem Rühren unter Druck auf 120—130° bis zur Beendigung der Umsetzung. Die vom *p-toluolsulfosauren Na* durch Auswaschen mit W. befreite M. wird in Bzl. gel., die Lsg. filtriert, über Na₂CO₃ getrocknet u. das Lösungsm. wieder verdampft. Die klar durchsichtige, hellgelbe, hochviscose M. ist ll. in A., Bzl., Aceton, Ä. u. Terpentinöl. — *Deutsches Fichtenharz* gibt beim Erhitzen mit *Äthylchlorid* in wss. alkoh. Lsg. unter Druck auf 100—110° ein helles, durchsichtiges, zähfl. Öl von analogen Eigenschaften wie das obige Prod. — Durch Erhitzen von *amerikan. Kolophonium* in wss.-ammoniakal. Lsg. mit *Äthylenchlorhydrin* unter Druck auf 130—140° wird ein hell- bis dunkelgelbes durchsichtiges, zühes Öl erhalten. — Vermischt man gewöhnliches *Kirschharz* mit Pyridin u. *Amylalkohol* u. erhitzt mehrere Stdn. unter Druck auf 180—200°, dest. mit Wasserdampf das Pyridin u. unveränderten Amylalkohol ab, löst den Rückstand in Bzl., verfährt weiter wie oben beim Prod. aus franz. Kolophonium u. erhitzt den Rückstand von der Bzl.-Lsg. noch einige Zeit auf 120—140°, so wird beim Erkalten eine zähfl., durchsichtige, harzartige M. erhalten. Die weichen oder zähfl. Harze besitzen die Eigenschaften des *venetian. Terpentins* oder ähnlicher *Balsame* u. finden an Stelle von jenen, z. B. als Zusatz zur Herst. von *Sprit-* u. *Öllacken* u. von *Siegellackmassen*, Verwendung. (D. R. P. 414 258 Kl. 12 o vom 7/5. 1922, ausg. 27/5. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Carleton Ellis, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Herstellung plastischer Massen*. *Dimethylolharnstoff* oder Gemische aus *Di-* u. *Monomethylolharnstoff* werden für sich oder zusammen mit l., schmelzbaren, *synthet.* oder *natürlichen Harzen*, mit oder ohne Zusatz der üblichen mineral. oder organ. Füllmittel, auf höhere Temp., gegebenenfalls unter Druck, erhitzt. — Beispiele sind angegeben für die Herst. von plast. Massen aus *Dimethylolharnstoff*, der zunächst längere Zeit auf 120° erhitzt, dann gepulvert u. unter Druck weiter auf 150° erhitzt, eine weiße, unerschmelzbare, bei höherer Temp. verkohlende M. mit glänzender Oberfläche liefert; *Dimethylolharnstoff* u. l. *harzartige Kondensationsprodd.* aus *Phenolen*, wie *Phenol*, *Kresol*, *Naphthol*, u. *CH₂O*, bezw.

CH_2CHO ; *Dimethylolharnstoff* u. dem aus *Phenol* oder *Kresol* u. *Furfurol* in Ggw. von HCl erhältlichen l. schwarzen *Harz*; das *Endprod.* ist braun oder schwarz gefärbt; die Mischungen beider Komponenten können auch unter Zusatz von *Paraformaldehyd* oder *Hexamethylentetramin* erhitzt werden u. liefern dann noch härtere Prodd. — *Dimethylolharnstoff* u. dem aus *Anilin* u. *Furfurol* in Ggw. von HCl erhältlichen harzartigen Prod. Man setzt das Harnstoffderiv. zweckmäßig bereits bei der Kondensation des Furfurols mit Anilinchlorhydrat zu u. erwärmt nur gelinde, um eine vorzeitige B. nicht schm. Prodd. zu verhindern; *Dimethylolharnstoff* u. dem durch Einw. von S_2Cl_2 auf *Phenol* erhältlichen S-haltigen *Harz*, *Dimethylolharnstoff* u. den harzartigen *Kondensationsprodd.* aus *Aceton* oder anderen *Ketonen* u. CH_2O ; *Dimethylolharnstoff* u. natürlichen *Harzen*, wie *Schellack*, *Kopal*, *Asphalt* oder *Gilsonit*. Diese Prodd. dienen zur Herst. von *Lacken*. — Als Füllmittel eignen sich CaSO_4 , CaCO_3 , Glimmer, Infusorienerde, Ton, Asbest, Baumwollflocken, Holzbrei, Sägemehl, Korkklein oder Lederstaub. Man kann auch Papier oder andere Faserstoffe mit den Lsgg. der noch l. Prodd. imprägnieren u. die einzelnen Platten zu Blöcken zusammenpressen. (A. P. 1536881 vom 14/6. 1922, ausg. 5/5. 1925.) SCHOTTL.

Carleton Ellis, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Herstellung plastischer Massen aus Harnstoff und Formaldehyd.* Harnstoff wird mit wss. CH_2O -Lsg. in Ggw. geringer Mengen NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder $\text{Ba}(\text{OH})_2$ versetzt u. einige Stdn. stehen gelassen. Zu der *Dimethylolharnstoff* enthaltenden kolloidalen Lsg. gibt man alsdann eine starke Mineralsäure, wie H_3PO_4 , H_2SO_4 oder HCl, bis zur schwach sauren Rk. Unter Entw. von Wärme fällt ein weißer Nd. aus, der in dünner Schicht ausgegossen u. vorsichtig im Vakuum getrocknet wird. Während des Trocknens wird das schwach saure Prod. gepulvert u. in Formen unter Druck bei 160° gehärtet. Man erhält klar durchsichtige, wasserhelle oder schwach gefärbte plast. MM. An Stelle der 40%ig. CH_2O -Lsg. kann man auch gasförmigen CH_2O , *Paraformaldehyd* oder *Trioxymethylen*, ferner *Acetaldehyd* verwenden. Um eine höhere Konz. bei der Kondensation zu erzielen, setzt man etwas Paraformaldehyd zu der wss. CH_2O -Lsg., der sich in Ggw. des Harnstoffs auflöst. Der Harnstoff läßt sich durch seine Derivv. ersetzen. So liefert z. B. *Diphenylharnstoff* dunkel gefärbte Prodd. Ferner kann man den gepulverten Prodd. vor der Härtung Füllmittel, wie Asbest, Sägemehl, Farbstoffe, Harze, Lein, Albumin, Casein, Glycerin, feuersichernde Salze u. weiße Pigmente, wie CaSO_4 , Chinaclay, Lithopone, zusetzen. Um eine schädliche Wrkg. der zu härtenden MM. auf die Formen infolge von hoher Acidität der ersteren auszuschalten, kann man diese entweder mit W. säurefrei waschen oder man versetzt sie mit mineral. Füllmitteln, die kleine Mengen eines bas. Stoffes enthalten. (A. P. 1536882 vom 18/10. 1922, ausg. 5/5. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Fritz Pollak, Wien, *Herstellung von Kondensationsprodukten aus Harnstoff oder dessen Abkömmlingen und Formaldehyd*, dad. gek., daß man die erste Stufe der Rk. (die B. des viscosen Anfangsprod.) in zwei durch Kondensationsmittel verschiedenartig beeinflussbare Phasen zerlegt u. dabei die erste dieser Phasen, die nach kurzer Erwärmung beendet ist, in Abwesenheit freier H_2 -Ionen vor sich gehen läßt. — Bei der Rk. muß vollkommen säurefreier, z. B. durch Sublimation gewonnener, CH_2O zur Anwendung gelangen, oder die in der CH_2O -Lsg. vorhandene freie HCO_2H muß vor Einleitung der Rk. durch Neutralisation beseitigt werden. Das durch kurzes Erwärmen einer neutralen oder alkal. Mischung von CH_2O u. Harnstoff hergestellte Anfangskondensationsprod. behandelt man dann in Ggw. freier H_2 -Ionen, indem man einen Bruchteil des CH_2O zu $\text{H}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ oxydiert oder Säuren, saure Salze, saure Ester oder durch Umsetzung sauer reagierende Verbb. zusetzt. Die pH wird derart bemessen, daß sich aus der wss. Lsg. beim Abkühlen ein hydrophobes Emulsionskolloid ausscheidet. Das durch Ausfällung in hydrophober Form gewonnene viscose Prod. wird vom W. getrennt, sorgfältig aus-

gewaschen, durch Erhitzen gelatinert u. nach dem Abdestillieren des adsorbierten W. schließlich gehärtet. — Man kann die p_H auch so bemessen, daß das hydrophile Emulsionskolloid mindestens zum Teil in das hydrophobe Kolloid umgewandelt wird, ohne daß das Gel ausgeschieden würde. — Folgende Beispiele sind angegeben: Man vermischt reinen neutral reagierenden *Harnstoff* mit säurefreier oder neutralisierter oder schwach alkal. 30%ig. wss. CH_2O -Lsg. u. erhitzt unter Rückfluß kurze Zeit zum Sieden. Hierauf wird in wenig W. gel. H_3BO_3 zugesetzt u. die ganze Mischung am Rückflußkühler weiter gekocht. Nach ca. $2\frac{1}{2}$ Stdn. geht die Reaktionsmasse in die mäßig viscosa Lsg. eines noch stark hydrophilen Emulsionskolloides über, das sich beim Erkalten nicht mehr trübt u. in bekannter Weise weiterverarbeitet werden kann. Nach Abtreiben der Hauptmenge des W. wird die M. in Formen gegossen, worauf sie bei $60-100^\circ$ zu kristallklaren MM. fertig gehärtet wird. Erhitzt man die Lsg. des hydrophilen Emulsionskolloids über $2\frac{1}{2}$ Stdn. weiter, so bleibt die M. nach 6—7std. Kochen in der Hitze klar, wird aber beim Erkalten unter Abscheidung eines weißen, schleimigen Gels weiß gefärbt. Nach mehrstd. Stehenlassen in der Kälte hat sie sich in 2 Schichten geschieden, von denen die obere abgegossen, das die untere Schicht bildende zähe Gel aber mehrere Male mit W. gewaschen wird. Man befreit es nun im Vakuum vom adsorbierten W., wobei es wasserklar wird, gießt in Formen u. härtet. Die ganze Reaktionsmasse, in welcher das Kolloid hydrophob geworden ist, kann auch unmittelbar im Vakuum eingedunstet u. nach Neutralisierung der überschüssigen Säure, sowie Abbindung des freien CH_2O in Formen gegossen u. gehärtet werden. — An Stelle der H_3BO_3 können andere in der Reaktionsmischung freie H_2 -Ionen abspaltende Stoffe verwendet werden, wie CH_3CO_2H , $CH_3CO_2NH_4$, Weinathylestersäure, Benzoesäure oder H_2SO_4 , wobei die Mengenverhältnisse u. die zur B. des hydrophilen bzw. hydrophoben Kolloids benötigten Zeiten sich je nach der Stärke der Säure ändern. — Ebenso kann man auch nach dem kurzen Aufkochen der neutralen oder alkal. reagierenden Mischung aus einem kleinen Teil des CH_2O des Ansatzes durch Einleiten von Luft $H \cdot CO_2H$ erzeugen, wobei man meist nur zu dem hydrophilen Kolloid gelangt. Durch Steigerung der Oxydation des CH_2O erhält man aber auch das hydrophobe Kolloid. — Dieses zähe Gel läßt sich in nicht wss. Lösungsm., wie Epichlorhydrin lösen. Diese *Lacklsg.* liefert, mit Erweichungsmitteln versetzt, eine nicht rissig werdende, gegen W. völlig unempfindliche Lackschicht. — Die nach dem Verf. gewonnenen wasserhellen Zwischen- u. Endprodd. lassen sich durch bekannte Zusätze trüben u. beliebig färben. Diese Endprodd. sind jeder Art von mechan. Bearbeitung zugänglich u. vermögen jedes natürliche Drechslermaterial, auch *Halbedel- u. Edelsteine*, zu ersetzen. An Stelle von wss. CH_2O -Lsg. läßt sich auch gasförmiger oder polymerer CH_2O oder eine entwässerte CH_2 -Lsg. verwenden. (Oe. P. 99415 vom 31/3. 1923, ausg. 10/3. 1925. F. P. 581488 vom 24/3. 1924, ausg. 29/11. 1924. Oe. Prior. 31/3. 1923.) SCHOTTL.

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

Gino Bozza, *Das Waschen von Cellulose im Holländer*. Kritik der Ausführungen LINARIS (S. 110). (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 7. 201. Mailand.) GRIMME.

J. O. Small, *Mitteilungen über die Viscosität von Baumwollcellulose*. Zur Best. der Viscosität von Cellulose benutzt man deren Lsg. in Kupferoxydammoniak. Ein prakt. App. ist an 1 Fig. beschrieben. (Ind. and Engin. Chem. 17. 515—17. Wilmington [Del.]) GRIMME.

C. F. Cross und A. Engelstad, *Die Einwirkung wässriger schwefliger Säure auf Lignocellulose*. II. (I. vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 253; C. 1924. II.

1785.) Die bisherigen Unterss. zusammen mit denen von DORÉE u. HALL (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 257; C. 1924. II. 1786) haben gezeigt, daß das einzig wirk-same Agens beim Sulfitcelluloseverf. die *wss. schweflige Säure* ist. Die zugefügte Base — MgO, CaO oder NaOH — ist ohne besondere Wrkg. u. eher schädlich als nützlich. Das geht auch aus den folgenden Unterss. hervor. H₂SO₃ allein führt das Holz zwar vollständig in einen Cellulosebrei über, aber die einzelnen Fasern enthalten noch gewisse Mengen Lignon, die erst durch Chlorieren entfernt werden können. Von der Auffassung ausgehend, daß diese ungenügende Wrkg. der H₂SO₃ mit der Ggw. von CO-Gruppen im Lignonkomplex zusammenhängt, wurde nach einem Mittel gesucht, das geeignet ist, die Wrkg. der H₂SO₃ zu ergänzen, u. ein vorzüglich brauchbares im *Ammoniak* gefunden. Überraschenderweise ergab sich, daß das Holz in Ggw. dieses Agens auch quantitativ weit vollkommener aufgeschlossen wird. — In der ersten Versuchsreihe wurde eine H₂SO₃-Lsg. mit 8,53 g SO₂ in 100 ccm benutzt, das zugesetzte NH₄OH betrug 0,25%, die Vergleichsverss. enthielten die äquivalenten Mengen CaO bezw. NaOH, es wurde 24 Stdn. auf 100° erhitzt. Die Menge unaufgeschlossenen Holzes betrug bei NH₄OH-Zusatz weniger als 1%, in den beiden anderen Fällen 5—6%. Analoge Verss. mit Zusätzen von Anilin u. Phenylhydrazin lieferten negative Resultate, da der Aufschluß des Holzes durch diese Reagenzien gänzlich verhindert wird. In der zweiten Versuchsreihe wurde mit einer 5%ig. SO₂-Lsg. (also wie beim techn. Prozeß) u. bei 110° gearbeitet. Die Menge des unaufgeschlossenen Holzes in % betrug bei Zusatz von NH₄OH 1,30, NaOH 5,20, CaO 9,65, MgO 21,60. Die mit NH₄OH gewonnene Cellulose (Ausbeute 50—55%) enthält nur noch Spuren Lignon, ist nicht oder kaum gefärbt, ebenso wie die die Nebenprodd. enthaltende Fl. — Es handelt sich nach diesen Verss. um eine spezif. Rk. des NH₄OH auf den Lignonkomplex, wahrscheinlich katalyt. Art (vgl. nachst. Ref.). — Es folgt noch ein günstiger Bericht des Fabrikanten über das neue Verf. nebst Diagramm. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 267 bis 270. London u. Nygard [Norw.]

LINDENBAUM.

Charles Dorée und Leslie Hall, *Über die durch Einwirkung von schwefliger Säure in Gegenwart von Ammoniak auf Fichtenholz erhaltene Ligninsulfosäure*. Die nach dem Ammoniakverf. von CROSS u. ENGELSTAD (vorst. Ref.) abfallende, die Nebenprodd. enthaltende Fl. unterscheidet sich schon durch ihren sehr geringen H₂SO₃-Gehalt (0,4%) von der ohne NH₄OH gewonnenen, ca. 4% H₂SO₃ enthaltenden Fl. (vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 257; C. 1924. II. 1786). Die *Ligninsulfosäure* scheint hier in einem weniger kondensierten Zustand vorzuliegen, wie auch die geringere Viscosität der Fl. anzeigt. Letztere ähnelt mehr der mit Ca-Bisulfit als der mit H₂SO₃ allein erhaltenen Fl. Die 6,5% feste Bestandteile enthaltende Lsg. wurde ohne u. nach Zusatz von HCl dialysiert. Das Dialysat enthielt in beiden Fällen SO₂, H₂SO₄ u. NH₃. Im nicht dialysierbaren, bei 100° getrockneten Rückstand befanden sich S u. N sehr annähernd im Verhältnis 2 : 1, u. die Zahlen stimmen recht gut auf die Formel $2C_{20}H_{20}O_6, 2H_2SO_3, NH_3$, d. h. auf ein Monoammoniumsalz der von KLASON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 375; C. 1925. I. 1488) angenommenen zweibas. Ligninsulfosäure. Es ist jedoch in Anbetracht der Tatsache, daß HCl den N nicht herausnimmt, auch eine andersartige Bindung des N möglich, allerdings keine ringförmige, da Alkali den N abspaltet. — Wenn man die mit W. verd. Fl. mit Anilin schüttelt, so bildet sich eine fleischfarbige Suspension, offenbar ein Anilinsalz. Stellt man denselben Versuch mit der auf 37,5% feste Substanz konz. Fl. an, so erhält man eine höchst viscoese Lsg. Fügt man jetzt HCl zu, so fällt eine rote Substanz aus, unl. in Säure, A., Ä., etwas l. in W. Vf. vermuten, daß eine ähnliche innere Kondensation des Anilinsalzes eingetreten ist, wie sie KLASON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 706; C. 1920. III. 97) mit β -Naphthylamin angenommen hat. Ähnliche Prodd. geben o-Toluidin u. β -

Naphthylamin, u. zwar wird auf diese Weise die gesamte Ligninsulfosäure ausgefällt u. von den übrigen Nebenprodd. getrennt. Eine fraktionierte Fällung (etwa von α - u. β -Modifikation) gelingt so nicht. — Ein geeignetes Trennungsmittel wurde im bas. Pb-Acetat der Zus. 2PbO , $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2$ aufgefunden. Zuerst fällt ein in k. W. unl. Pb-Salz (Hauptmenge) als hellbraunes Pulver aus, dessen wieder freigemachte Säure die Rkk. der Ligninsulfosäure zeigt. Das Filtrat gibt mit A. ein zweites hellbraunes Pb-Salz, das frisch gefällt in W. l. ist; die Rkk. der zugrunde liegenden Säure lassen vermuten, daß es sich um eine der Hemicellulose des Holzes entstammende Sulfosäure handelt. Die Mutterlauge des zweiten Pb-Salzes enthält Kohlehydrate, Mannose wurde identifiziert. — Versetzt man die 37,5%ig. Fl. mit einer phenolartigen Substanz u. konz. HCl, dampft stark ein u. verd. wieder zur ursprünglichen Konz., so ergeben sich in W. swl. Kondensationsprodd. Es wurden Verss. mit Pyrogallol, β -Naphthol, Gallussäure, Gerbsäure u. Hämatein angestellt. Die mit Gallus- u. Gerbsäure erhaltenen Lsgg. geben nach Neutralisation der HCl mit FeSO_4 blaue Fl., die als Tinten Verwendung finden können (patentiert). Die B. dieser Prodd. läßt darauf schließen, daß die Ligninsulfosäure auch zur Kondensation mit sich selbst befähigt sein muß. In der Tat erhält man eine hochviscose Lsg., wenn man die Fl. mit H_2SO_4 fast zur Trockne dampft u. dann zur ursprünglichen Konz. auffüllt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 270—74. London, Chelsea Polytechn.)

LINDENBAUM.

R. Wolfenstein und E. Oeser, Über die Xanthogenate von Cellulosen. (Vgl. S. 366.) Während bei der B. von Xanthogenaten aus Alkalicellulose nur 2 OH-Gruppen an der Rk. beteiligt sind, war zu erwarten, daß bei Celluloseestern, in denen schon 3 OH-Gruppen durch Esterbildung freigelegt sind, mehr OH-Gruppen in Rk. treten. — Ein Gemisch von 10 g Acetylcellulose, 12 ccm CS_2 u. 80 ccm NaOH (D. 1,2) liefert bei Zimmertemp. allmählich eine dunkelbraune sirupartige Lsg., die nach ca. 10 Tagen koaguliert. Der Verlauf des Reifungsprozesses wurde in der für das Xanthogenat der Baumwolle beschriebenen Weise ermittelt. Auch hier fällt die Viscosität anfangs u. steigt dann wieder, bis die Lsg. durch ausgeschiedene Cellulose getrübt wird. Während jedoch bei der Baumwolle der Alkaligehalt des Fällungs-A. in den Tagen der Reife anstieg, fällt er hier, woraus folgt, daß sich das Xanthogenat erst im Verlauf der Reifung durch Aufnahme von S u. Na bildet. Das beweisen auch die Analysen der mit A. ausgefällten Na-Salze. Nach 24 Stdn. erhält man Werte, die noch auf ein Monoxanthogenat, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}_2$, schließen lassen; dagegen ist das nach 3 Tagen ausgefällte Salz, welches nach Auskneten mit A. u. Ä. u. Trocknen über P_2O_5 eine hellgelbe M. bildet, wesentlich ein *Cellulosedixanthogenat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{S}_4\text{Na}_6 = \text{C}_6\text{H}_5(\text{ONa})_3(\text{OCSSNa})_2$. Von den 5 beteiligten OH-Gruppen waren offenbar 2 ursprünglich ätherartig gebunden, werden durch NaOH freigelegt u. geben die Möglichkeit zur B. der einen Xanthogenatgruppe, während die zweite an die Stelle einer Acetylgruppe tritt; die beiden anderen Acetylgruppen werden einfach verseift. Wenn man Acetylcellulose zunächst verseift u. dann erst CS_2 einwirken läßt, so bildet sich nur Monoxanthogenat, weil die freigelegten OH-Gruppen von NaOH anhydriert werden. Das Dixanthogenat ist in W. ll., die Lsg. ist schwach viscos, wird von Säuren unter Abscheidung von Cellulose u. Entw. von H_2S zers. u. gibt mit Metallsalzen gelbe bis braunschwarze, sehr zersetzliche Ndd. Auf 90° erhitzt, ist das Salz im trockenen Luftstrom beständig, zers. sich aber im feuchten Luftstrom bald, wobei der S nicht nur als H_2S , sondern auch in anderer Form abgespalten wird. — Ein Gemisch von 5 g Nitrocellulose, 6 ccm CS_2 u. 40 ccm 17,7%ig. NaOH liefert ein äußerlich sehr ähnliches Prod. Der Reifungsprozeß verläuft in gleicher Weise. Der S- u. Na-Gehalt des am 3. Tage ausgefällten Salzes entspricht einem Dixanthogenat, aber der

Cellulosegehalt ist viel geringer, sodaß ein tief eingreifender Abbau des Cellulosemol. stattgefunden haben muß. (Kunstseide. 7. 74—78.) LINDENBAUM.

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Köln-Kalk, *Erzeugung von seideähnlichem Glanz auf aus Pflanzenfasern hergestellten Garnen*, dad. gek., daß der Rohfaden vor dem Aufbringen der Kunstseideschicht durch Behandeln mit Säuren, insbesondere H₂SO₄ oder ZnCl₂-Lsgg. oder ähnlich wirkenden Stoffen pergamentiert u. sodann mechanisch mittels Ziehösen oder -haken geglättet wird. — Man erhält sehr dünne Fäden mit glatter Oberfläche, auf der die Kunstseideschicht fest haftet. (D. R. P. 413818 Kl. 8k vom 11/1. 1923, ausg. 16/5. 1925.) FRANZ.

Lucie Schaaß, Berlin-Dahlem, *Entfetten von Rohwolle*, dad. gek., daß die Rohwolle mit Aceton behandelt wird. (D. R. P. 411334 Kl. 29b vom 27/10. 1922, ausg. 29/5. 1925.) KAUSCH.

Andrew Knutson, Saskatoon, Kanada, *Bindemittel*, bestehend aus MgO, MgCl₂, Holzmehl, zerkleinertem Stroh, Asbestpulver u. einem Anilinfarbstoff. (Can. P. 243428 vom 27/5. 1924, ausg. 7/10. 1924.) KÜHLING.

William Porter Dreaper, London, *Vorrichtung zum Filtrieren von Lösungen bei der Herstellung von Kunstseide*, bei der ein Kerzenfilter in einem festen Gehäuse eingeschlossen ist, 1. dad. gek., daß der mittlere Kanal des Kerzenfilters unmittelbar an die Spinddüse angeschlossen ist u. die von außen nach innen durch das Kerzenfilter tretende, filtrierte Fl. aufnimmt. — 2. dad. gek., daß der mittlere Kanal durch Reihen von Queröffnungen oder Kanälen mit dem Filterstoff verbunden ist. (D. R. P. 414675 Kl. 29a vom 21/12. 1923, ausg. 9/6. 1925.) KAUSCH.

Amandus Bartels, Harburg a. E., *Herstellung eines für die Erzeugung von Kunsthornmassen besonders geeigneten Caseins*. Zu dem Ref. nach F. 521 168; C. 1922. IV. 335 ist nachzutragen, daß das Casein nach dem Auswaschen u. Abpressen der Bearbeitung durch massierend wirkende Maschinen unterworfen wird. Der Zusatz von verd. schwefliger Säure verhindert nachteilige Veränderungen des Caseins beim Waschen u. Stehenlassen. (D. R. P. 413792 Kl. 39b vom 12/8. 1919, ausg. 15/5. 1925. Zus. zu D. R. P. 391352; C. 1924. I. 2038.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Carlo Padovani, *Neue Fortschritte in der Herstellung und Synthese von Brennstoffen*. Eingehende Besprechung der neueren Verff. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 7. 202—10. Bologna.) GRIMME.

Fr. Müller, *Tiefemperaturverkokung im geeigneten Doppeldrehofen*. Der geeignete Doppeldrehofen wird beschrieben u. die Betriebsweise u. der Verlauf des Schwefelprozesses erläutert. Eine Anlage ist erst seit einiger Zeit auf der Zeche MATHIAS STINNES in Karnap in Betrieb, so daß sich ein endgültiges Bild nicht geben läßt. In erster Linie wird Kohlenstaub verfeuert. Der anfallende Halbkoks soll ein brauchbares u. absatzfähiges Erzeugnis sein. (Stahl u. Eisen 45. 885—87. Essen.) WILKE.

H. Klimburg, *Die Erzeugung von kohlenausem Ammoniak und Kohlendure in der Ammoniakfabrik Leopoldau*. Beschreibung der Herst. von NH₃·HCO₃ auf dem städt. Gaswerk in Leopoldau. Die erforderliche CO₂ wird direkt aus dem Gaswasser gewonnen u. in kompensiöser Apparatur kontinuierlich bis zu 99,5% Gehalt gereinigt. Die verwendeten Apparate einschl. Zentrifuge bestehen aus Aluminium. (Ztschr. Ver. Gas- u. Wasserfachmänner Öst. 65. 93—96.) WOLFFRAM.

Ismar Ginsberg, *Methylalkohol aus Wassergas*. Die Herstellung von Methylalkohol aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. CO u. H₂ vereinigen sich bei 220—300° bei einem Drucke von 150—250 at in Ggw. geeigneter Katalysatoren zu CH₃OH. Als Katalysator eignet sich vor allen Zn-Staub, der Spuren von CdO oder Cd enthält.

Seine Wirksamkeit wird durch Zusatz von Cu-Pulver erhöht. Der gebildete CH₃OH ist sehr rein u. enthält weder Aldehyd noch Aceton. Im Original eine Fig. eines App. für die Technik. (American Gas Journal 122. 461—62.) GRIMME.

Angelo Contardi, *Acetylen aus schweren Kohlenwasserstoffen*. Beschreibung eines techn. Verf. zur Gewinnung von Acetylen durch zers. Dest. von schweren KW-stoffen. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 7. 195—201. Padua.) GRIMME.

Harry L. Masser, *Die Umwandlung von Naturgas*. Dem in seiner Beschaffenheit wechselnden Naturgas wird zur Erzielung eines gleichmäßigen Handels-Heizwertes Ölgas in entsprechender Menge zugesetzt. Vf. empfiehlt, statt des letzteren einen Teil des Naturgases in den zur Herst. von Ölgas dienenden Generatoren zu zersetzen u. in permanente Gase umzuwandeln. Das bei der „Los Angeles Gas & Electric Corp.“ ausgeübte Verf. wird eingehend beschrieben u. vom techn. u. wirtschaftlichen Standpunkte aus bewertet. (American Gas Journal 122. 413—14 u. 428—31.) WOLFFRAM.

A. Hausding, *Eine neue Preßtorffabrik*. Beschreibung der Preßtorffabrik in Friedland i. P. u. Erörterung ihrer Wirtschaftlichkeit. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 69. 784—87. Berlin-Nikolassee.) JUNG.

A. P. Bjerregaard, *Krystallisierungspunkt von Paraffin*. Vergleichende Best. nach der amerikan. u. der engl. Methode ergeben oftmals stark verschiedene Werte, was darauf zurückzuführen ist, daß erstere den Beginn der Krystallisation, letztere den Verlauf der Abkühlungskurve als Wertmesser benutzt. (Ind. and Engin. Chem. 17. 507. Okmulgee [Okla.]) GRIMME.

H. N. Calderwood, jr., *Wasserlöslichkeit verschiedener Holzteere*. Die Verss. ergaben, daß *Hartholzteere* im Gegensatz zu *Coniferenholzteeren* eine bedeutend stärkere Löslichkeit in W. haben. (Ind. and Engin. Chem. 17. 455. Madison [Wis.]) GRIMME.

W. J. G. Meade, *Methode zur Bestimmung von Schwefel in Kohle*. *Bleioxyd — reduziertes Eisen — Jodatmethode*. 5 g Eisenpulver werden mit 6 g PbO gemischt u. nach Zusatz von 0,25—0,5 g Kohlepulver (je nach S-Gehalt) in einen mit 2 g ZnO beschickten Tiegel gegeben, mit ZnO bedeckt u. $\frac{1}{4}$ Stde. zunächst auf kleiner Flamme erhitzt, dann 10 Minuten stark geglüht. Nach dem Abkühlen Tiegelinhalt pulvern u. überführen in Weithalskolben, dessen doppelt durchbohrter Stopfen einen Tropftrichter u. ein Gasableitungsrohr trägt, welch letzterer in eine Vorlage mit 150 ccm W. u. 8 ccm CdCl₂-Lsg. (50 g CdCl₂ + 1500 ccm NH₃ + 1000 ccm W.) eintaucht. Einfließen lassen von 100 ccm HCl 1 + 1, Rk. durch Erwärmen unterstützen, Inhalt der Vorlage mit 250 ccm W. verd. u. nach Zugabe von 1 ccm Stärke-Lsg. u. 100 ccm HCl 1:1 mit Jodlsg. auf tiefblau titrieren. (Ind. and Engin. Chem. 17. 497. West Duluth [Minn.]) GRIMME.

—, *Schnelle Bestimmung von Schwefel in Koks*. 0,5 g getrockneter u. fein gemahlener (150 Maschensieb) Koks werden mit 12 g Na-Peroxyd, 0,3 g Benzoesäure u. 0,3 g K-Chlorat gemischt u. im Ni-Tiegel nach PENNOCK-MARTIN unter Kühlung geschmolzen (elektr. Zündung). Das Schmelzen erfolgt nicht heftig aber unter völliger Verbrennung des C. Nach dem Abkühlen der Schmelze löst man in wenig W., macht mit HCl sauer u. filtriert. Zum Filtrate gibt man 15 ccm gesätt. Br-Wasser, kocht das Br fort u. fällt mit 10 ccm 10% ig. BaCl₂-Lsg. Das Verf. ist sehr genau. (Chemist-Analyst 1925. Nr. 44. 17—18.) RÜHE.

Josef Švéda, *Bestimmung brennbarer Gase durch Verbrennung mit Kupferoxyd*. Brennbare Gase können im geschlossenen Raum verbrannt werden, wenn man zur Verbrennung ein Gemisch aus 3 Teilen CuO u. 1 Teil CeO₂ anwendet. Durch CeO₂ wird das Zusammenbacken des reduzierten Cu vermieden, was für die Regeneration des Oxydgemisches wichtig ist. Die Verbrennung von H im H-N-Gemisch verläuft bei 280—290° quantitativ. Die Verbrennung von CO erfolgt

ebenfalls quantitativ, die Analysenresultate sind jedoch unbrauchbar, da CO₂ durch die Verbrennungsmasse adsorbiert wird; die Adsorption des CO₂ ist abhängig von seinem Partialdruck. (Chemické Listy 19. 41—48. Prag, Univ.) STOJANOVÁ.

Chemisches Laboratorium für Anstrichstoffe G. m. b. H., Wandsbek, Verfahren zur Holzimprägnierung u. gleichzeitigen Grundierung für den nachfolgenden Leinölfarben- oder Lackanstrich, dad. gek., daß reines, gegebenenfalls mit Lösungsm. verd. Stearinpech Verwendung findet, dem durch Vulkanisieren, durch Blasen mit Luft oder Wasserdampf, durch Verschmelzen mit Trockenstoffen oder durch gleichzeitige Anwendung dieser Maßnahmen trocknende Eigenschaften verliehen worden sind. — Um den Anstrich gut aufbringen zu können, muß das Stearinpech bei der Imprägnierung in dem Holz versickern. Es darf nicht als blanke Schicht auf dem Holz stehen, weil sonst der Ölfarben- oder Lackanstrich reißen würde. Um die Eindringungsfähigkeit des Stearinpechs zu erhöhen, wird es mit Lösungsm. wie Bzn. oder Bzl. verd., auch kann die Trockenfähigkeit u. Dünnfl. durch Zusatz kleiner Mengen Leinöl oder Holzöl erhöht werden. Die Konservierungsfähigkeit läßt sich durch Zusatz in Bzn. 1. Gifte, wie harzsaurem oder leinölsaurem Cu oder Hg, verbessern. Die Tränkung des Holzes erfolgt mit dem Pinsel oder in geschlossenen Gefäßen mit oder ohne Druck in der Wärme. (D. B. P. 414483 Kl. 38h vom 24/5. 1924, ausg. 30/5. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Charles Williams und Ferdinand François, Oakland, California, V. St. A., Holzkonservierungsmittel, bestehend aus Paraffinöl, Naphthalin, Bzl., leichtem Kreosot, schwerem Kreosot, Steinkohlenteeröl, Portlandzement, Ca(OH)₂, S u. Pariser Grün. — Das Mittel wird entweder als Anstrich mit dem Pinsel auf das zu konservierende rohe Holz aufgetragen oder man taucht die Hölzer in die Lsg. Die in die Holzporen eingedrungenen Silicate erhärten u. verhindern ein Verdampfen oder Auswaschen der Giftstoffe. Es werden so Holzpfähle, Telegraphenstangen, Schiffsrümpfe, hölzerne Silos oder Zäune vor dem Angriff von Holzschädlingen aller Art, wie Würmern, Ameisen, Termiten, Schiffsmuscheln, geschützt. Das Mittel ist unter Luftabschluß dauernd haltbar u. kann k. aufgetragen werden. Nur bei Hölzern, die einen weißen Anstrich erhalten, ist es unbrauchbar. (E. P. 226730 vom 19/5. 1924, ausg. 22/1. 1925. F. P. 581894 vom 22/5. 1924, ausg. 8/12. 1924.) SCHOTTL.

Ira J. Shipman, Midwest, Wyoming, Kohlenstoffentfernungsmittel bestehend aus überschüssiger Menge Talg (65%), weniger S (32%) u. noch weniger A (3%). Das Mittel soll zur Entfernung des im Innern von Verbrennungsmaschinen aus Gasöl o. dgl. abgeschiedenen C dienen. (A. P. 1535953 vom 25/3. 1924, ausg. 28/4. 1925.) KAUSCH.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

G. Powarnin, Über die Wertigkeit der Elemente. IV. (Vgl. S. 510.) Die Theorie des Vfs. wird auf das Gerben angewandt. Die Theorie von FAHRION (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 2083; C. 1909. II. 2214) wird abgelehnt u. durch folgende Regeln ersetzt: 1. Die Hydratation u. die Hydrolyse des Kollagens sind wesensgleiche Erscheinungen. Die Hydratation aktiviert die Aminogruppen der Haut. 2. Der erste Vorgang des Gerbens besteht in der Adsorption des Gerbstoffes durch die Aminogruppen des Kollagens; im zweiten Stadium verbinden sich die aktivierten NH₂-Gruppen mit den aktiven Radikalen des Gerbstoffes (:CO, komplexbildende Metalle) zu beständigen Ringen. 3. Das gegerbte Leder ist durch die große Beständigkeit seiner Peptidringe ausgezeichnet. — Als eine Nachahmung des Gerbevorganges wurde die Einw. von Formaldehyd auf Diazipiperazin in alkal. Lsg. auf dem Wasserbad untersucht. Es bildet sich eine Verb. C₁₁H₁₈O₈N₄ (I oder II), dem rhomb. Tafeln (aus W.), F. 180°, Zers. bei 186°, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä.,

CS₂ usf., zers. sich beim Kochen mit W., Säuren oder Alkalilaugen, reduziert AgNO₃,
 I $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2$ HOOC · CH₂ · N · CH₂ · N < CH₂ · N · CH₂ · COOH
 II $\text{O} : \text{C} \cdot \text{CH}_2$ > N · CH₂ · N < CH₂ · C : O

u. K₂PtCl₆ in der Kälte. — Es wurden Temp. bestimmt, bei welchen in W. eingetauchte Hautstreifen sich zu krümmen beginnen (bei 24-std. Stehen). Diese Temp. betrug 51° für mit Acetessigester vorbehandelte Haut, >100° für fertiges Chromleder. — Schließlich wurde die Adsorption von Tannin u. Quebrachotannid aus W., CH₃OH u. Aceton an Hautpulver verglichen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 2073—2115. 1915.)
 BIKERMAN.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: Franz Merkel, Offenbach a. M.), *Verfahren zum Schnellgerben mit Chromsalzen im Einbadverfahren*, dad. gek., daß man die Möglichkeit der Ionenspaltung in der Gerbflotte während des Gerbvorganges durch Red. auf äußerste Flottenkurze auf ein Minimum stellt, wobei unter Beibehaltung der üblichen Cr-Menge die Flottenmenge etwa $\frac{1}{3}$ oder weniger des Gewichts der Blöße beträgt. — Während man mit dem üblichen Einbadverf. mit bas. Cr-Sulfaten in etwa 8° Bé starker Lsg. u. einer Flottenmenge, die dem Gewicht der Blöße etwa gleichkommt, bei Schaffellen in 4—6 Stdn., bei Rindshäuten in 1—2 Tagen ein Durchgerben erzielt, gelingt es bei Anwendung von etwa 25—50° Bé starken Cr-Salzlsgg. u. bedeutend verringerter Flottenmenge, Pelzleder, Chevreaux, Chromschaf, Boxcalf, Rindbox in etwa 10—20 Min., schwere Rindshäute in 1—3 Stdn. durchzugerben. Zweckmäßig verwendet man die durch leichte Löslichkeit, leichte Hydrolyse u. Billigkeit ausgezeichneten bas. Cr-Chloride. Aber auch bas. Sulfate oder Chloridsulfate oder andere Cr-Salze sind anwendbar. Zweckmäßig arbeitet man entgegen der bisherigen Methode des allmählichen Zubesserns, sofort mit der ganzen Cr-Menge. Die so gefürchtete Narbenschrumpfung tritt bei dem Verf. nicht ein, vielmehr wird ein schön geschlossener Narben u. ein Leder von bedeutender Reißfestigkeit erhalten. Beispiele für die Gerbung von Ziegen- u. Rindsblöße mit bas. Cr-Chlorid sind angegeben. (D. B. P. 414867 Kl. 28a vom 2/8. 1921, ausg. 9/6. 1925.)
 SCHOTTLÄNDER.

Frederick C. Atkinson, Indianapolis, Indiana, V. St. A., *Verfahren zum Gerben tierischer Häute*. Hautblößen werden mit der bei der trockenen Dest. von *cellulosehaltigen Abfallstoffen* erhältlichen sauren Fl. unter Zusatz von NaCl behandelt. — Bei der trockenen Dest. von *Maiskolben*, Baumwollsamem, Hafer- u. Reishülsen, Eichen- u. Buchenholz, entsteht neben Teer, Gasen, Aldehyden eine saure Fl., vorzugsweise CH₃CO₂H u. daneben noch Teeröle u. andere Verunreinigungen enthaltend. Um aus ihr die Teeröle zu entfernen, versetzt man mit NaCl, läßt einige Tagen stehen, gießt die obere saure Schicht vom ausgeschiedenen Teer ab u. wäscht sie mit nicht mischbaren Lösungsm., wie Ä. oder Chlf. aus, wobei noch weitere flüchtige ölige Stoffe entfernt werden. Die Fl. enthält dann neben der CH₃CO₂H nur noch andere Stoffe, wie Depside u. Brenzcatechinderivv., die durch Dest. nicht entfernt werden können, aber eine starke Gerbwrg. auf Hautblößen ausüben. Auf diese Weise allein gelingt die Reinigung der sauren Fl., die jedoch für sich zu stark schwellend auf die tier. Haut einwirkt u. sogar B. von Hautleim veranlassen kann. Zum Gerben muß man sie daher mit größeren Mengen gesätt. NaCl-Lsg. (ca. 30%) versetzen u. legt dann die Hautblößen ein. Man erhält in kurzer Zeit ein hartes, zähes Leder. Die erschöpfte, teilweise entfärbte Gerbbrühe liefert bei der Dest. eine *Rohessigsäure*, die auf *Acetate* verarbeitet werden kann. (A. P. 1538504 vom 26/6. 1919, ausg. 19/5. 1925.)
 SCHOTTLÄNDER.