

Chemisches Zentralblatt.

1925 Band II.

Nr. 9.

2. September.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

E. J. Holmyard, *Ein Roman der Chemie*. III. u. IV. (II. vgl. Chemistry and Ind. 44. 136; C. 1925. I. 1381.) Dialog von KHALID u. MORENIUS, in mittelalterlicher Sprache wiedergegeben nach einem 1182 beendeten, aus dem Arab. übersetzten Buch. (Chemistry and Ind. 44. 272—76. 300—1. 327—28.) BEHRLE.

Angelo Menozzi, *Wilhelm Koerner*. Beschreibung des Lebenswerkes des am 20. April 1839 in Cassel geborenen, am 28. Mai 1925 verstorbenen hochverdienten Gelehrten. Seit 1867 in Italien ansäßig, arbeitete er vor allem auf dem Gebiete der Erforschung pflanzlicher Inhaltsstoffe. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 7. 185—86.) GRIMME.

Notuji Sasaki, *Über die Dissoziation mehratomiger Salze*. II. (Memoirs Col. Science Kyoto Imp. Univ. Serie A. 8. 3 Seiten. Sep. — C. 1925. I. 2525.) BEHRLE.

Camille Matignon, *Das Flüchtigkeitsgesetz*. (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] 14. 34; C. 1908. II. 1079.) Thermodynam. Betrachtung zeigt, daß die Rkk. zwischen festen Körpern, die zu festen Körpern u. einem Gas führen, stets möglich sind, während die entgegengesetzten Rkk. nur dann stattfinden, wenn sie exotherm sind, wobei ihr Möglichkeitsbereich dadurch definiert wird, daß die Dissoziationsspannung des Gases unter seinem Sättigungsdruck bei betreffender Temp. liegen muß. Diese Begünstigung der mit Gasentw. verknüpften Rkk., die auch mittels des Nernstschen Wärmesatzes abgeleitet werden kann, erklärt das Zustandekommen zahlreicher endotherm. Rkk. So wird CaO durch C deshalb reduziert, weil CO u. Ca flüchtig, CaO u. C nicht flüchtig sind. Deshalb hat auch C stärkere Reduktionsfähigkeit, als Si, obwohl die Verbrennung von Si mehr Wärme entwickelt, als die von C; Vf. berechnet, daß die freie Energie der Rk. $\text{MeO} + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{Me}$ die der Rk. $2\text{MeO} + \text{Si} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{Me}$ bei ca. 1500° (u. höheren Temp.) übertrifft. — Man kann das „Flüchtigkeitsgesetz“ auch auf Rkk. ausdehnen, deren Anfangssysteme gleichfalls gasförmige Körper enthalten. Sei die Zahl derselben n , die Anzahl der Gase im resultierenden System n' ; es gilt: $\log K = Q/4,57 T - (n' - n) (1,75 \log T - 3)$. Wenn $n' > n$ u. Q annähernd temperaturunabhängig ist, so kann man für jede gegebene Reaktionswärme Q die Temp. finden, wo K negativ, die freie Energie also positiv wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 503—13.) BIKERMAN.

Rafael Garriga, *Einfluß des Mediums auf den Ablauf von Reaktionen*. Der Einfluß der Viscosität auf die Art der Ndd. wird behandelt, namentlich in bezug auf die Herst. von photograph. Platten, die B. von Liesegangschen Ringen. Neue Tatsachen u. neue Erklärungen werden nicht gegeben. (Afinidad 5. 25—27. Sep. Barcelona, Sarriá.) W. A. ROTH.

Arnaldo Piutti und Duilio Migliacci, *Über das Verbindungsgewicht des Bleis aus einem Cotunnit vom Vesuv*. (Rendiconto Accad. Scienze fis. e mat. [3] 29. 145 bis 149. 1923. Sep. — C. 1924. I. 1649.) W. A. ROTH.

F. W. Aston, Gregory P. Baxter, Bohuslav Brauner, A. Debierne, A. Leduc, T. W. Richards, Frederick Soddy und G. Urbain, *Internationale Atomgewichte*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 473—76. — C. 1925. I. 2281.) BIKERMAN.

A. Piutti und E. Boggio-Lera, *Untersuchungen über die Diffundierbarkeit von Helium durch geteilte Krystalle*. (Vgl. S. 1.) Die Verss. ergaben, daß He-Gas durch VII. 2.

Quarz nicht zu diffundieren vermag. (Rendiconto Accad. Scienze Fis. e Mat. [3] 29. 111—15. Neapel. 1923. Sep.) GRIMME.

A. Johnsen, *Über Mischkrystalle, regelmäßige Verwachsungen und Schichtkrystalle*. Zusammenfassende Darst. über Mischkrystalle, Isomorphie u. ihre Beziehung zur Mischkrystallbildung, „chem. Analogie“ isomorpher Krystalle, „regelmäßige Verwachsungen“ der Krystalle u. Schichtkrystalle. Die Ausführungen werden an den experimentellen Befunden von GRIMM u. seinen Schülern (vgl. u. a. GRIMM, KÖSTERMANN, WAGNER u. BEYERSDORFER, Ztschr. f. Elektrochem. 30. 467; C. 1925. I. 463) erläutert. (Naturwissenschaften 13. 529—33. Berlin.) JOSEPHY.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

William Lawrence Bragg, *Anorganische Krystalle*. Vf. gibt einen Überblick über die einfachsten anorgan. Strukturen. (Journ. Franklin Inst. 199. 761—72.) BE.

Richard M. Bozorth und Linus Pauling, *Die Krystallstruktur von Cäsiumtrijodid und Cäsiumdibromjodid*. Rhomb. Krystalle von CsJ₃ u. CsJBr₂ werden mittels des Laueverf. u. nach der Spektrometernethode untersucht, u. folgende Abmessungen der Elementarparallelepiped festgesetzt:

	d_{100} Å	d_{010} Å	d_{001} Å
CsJ ₃	6,83 Å	9,89 Å	11,00 Å
CsJBr ₂	6,57 „	9,18 „	10,66 „

Das Elementarparallelepiped enthält 4 Moll. u. gehört der Raumgruppe V_h^{16} an. Die einzelnen Atomschwerpunkte konnten nicht bestimmt werden. Die von den Vf. bestimmte Struktur steht nicht mit der von CLARK (Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 117; C. 1923. III. 104) angegebenen im Einklang u. die von CLARK u. DUANE als charakterist. Reflexionen der Cs- u. J-Strahlung gedeuteten Interferenzen können nicht von den Cs u. J-Ebenen des Krystalls herrühren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1561—71. Pasadena [Cal.], Inst. of Techn.) BECKER.

M. Born und O. F. Bollnow, *Zur Gittertheorie des Rutils*. Unter denselben Annahmen, mit welchen BRAGG u. CHAPMAN (Proc. Royal Soc. London Serie A 106. 369; C. 1925. I. 10) einen nicht durch Symmetrieeigenschaften bedingten Parameter, nämlich den Rhomboederwinkel der rhomboedr. krystallisierenden Carbonate aus der elektrost. Gittertheorie berechnen, versuchen die Vf. den Parameter φ des Rutils zu ermitteln. φ ist das Verhältnis des Abstandes der Ti-Atome von den O-Atomen zur Flächendiagonale der quadrat. Basis des Rutils, wobei der Abstand Ti—O als unveränderlich angesehen wird. Nimmt man die Rutilstruktur als durch das Gegeneinanderwirken der Koordinationskräfte beider Ionenarten entstanden an, dann kann man für φ 2 Grenzen festsetzen. Es suchen einmal die 6 O-Atome, welche jedes Ti-Atom umgeben, eine Oktaederkonfiguration einzunehmen. Andererseits suchen die jedes O-Atom umgebenden 3 Ti-Atome ein gleichseitiges Dreieck zu bilden. Jede dieser beiden Möglichkeiten ergibt eine obere u. eine untere Grenze für φ . Beide zusammen sind aber mit der Gitterstruktur unvereinbar. Die röntgenograph. berechneten Werte von φ werden von diesen beiden Grenzen eingegabelt. (Naturwissenschaften 13. 559. Göttingen.) BECKER.

J. R. Katz und K. Bing, *Röntgenspektrographische Beobachtungen an Kautschuken mit anorganischen Beimischungen*. I. Entsteht Parallelrichtung der anorganischen Teilchen, wenn man den Kautschuk dehnt? (Vgl. S. 132.) Wird Kautschuk, welcher ZnO, MgO, BaSO₄, HgS, Fe₂O₃, PbO u. Graphit als anorgan. Füllmaterial enthält, gedehnt, dann trat keine Parallelorientierung der anorgan. Bestandteile ein. Dagegen wurde MgCO₃-Pulver unter denselben Bedingungen parallel zur Dehnungsachse des Kautschukfadens gleichgerichtet. S in vulkanisiertem Kautschuk wird nicht orientiert. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 545—46. Amsterdam, Kopenhagen.) BECKER.

A. Petrikaln, *Chemiluminescenz und heteropolare Bindung*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 25. 292; C. 1924. II. 2122.) Durch Aufnahme der Erhitzungskurve ergibt sich, daß die bei 324—328° eintretende Zers. des Jodids der *Millonschen Base* endotherm verläuft. In seinem Luminescenzspektrum wird außer dem Bandenspektrum des Hg₂J₂ u. den drei Linien des ersten Triplets der scharfen Nebenserie des Hg 2s — 2p₀, 2s — 2p₁, 2s — 2p₂ auch die Resonanzlinie 2p₁ — 1S photograph. aufgefunden u. daraus geschlossen, daß die 2s-Bahn als Elektronenbahn der heteropolaren Bindung zwischen N u. Hg dient. (Ztschr. f. Physik 32. 569—74. Riga, Univ.) KRÜGER.

F. Baldet, *Über die dritte negative Gruppe des Kohlenstoffs, Kometenschweifspektrum genannt. Ausdehnung nach der roten Seite und Struktur der Banden*. Fortsetzung von C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 271; C. 1925. I. 2285. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 820—22.) BEHRLE.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

N. Isgaryschew und E. Koldajewa, *Vergiftungserscheinungen an Elektroden*. Es werden die Erscheinungen der Vergiftung von Wasserstoff- u. Sauerstoffelektroden in H₂SO₄ u. KOH durch KCN, arsenige Säure, H₂S, Chinin u. Brucin untersucht, wobei das Potential der Elektrode nach Zugabe der Gifte stark fällt, sich jedoch nach längerer Zeit wieder hebt. Die Resultate werden durch Verbb. der Giftstoffe mit dem Platin der Elektrode erklärt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 55. 554—62. 1924. Volkswirtschaftl. Inst. Moskau.) TAUBE.

Ester Majo, *Einfluß von elastischer Spannung auf die elektromotorische Kraft von Thermoketten*. Kupfer wird mit folgenden Metallen zu Thermoketten kombiniert: Pt, Pd, Al, Fe, Manganin, Konstantan, Ag, Ni, Bi u. verschiedenen Ni-Fe-Legierungen. Zur Erzeugung einer Thermokraft wird der Peltiereffekt benutzt. Die Thermoketten werden belastet u. unbelastet geprüft. Stets nimmt die EK. mit steigender elast. Spannung ab; Hysteresis tritt auch beim Bi nicht auf. Es handelt sich also um Erscheinungen, die von der Spannung abhängen, nicht von der Deformation. Die Abnahme der EK. bei Spannung hängt mit der absol. Größe der Spannung nicht zusammen. (Rendiconto Accad. scienze fis. e mat. [3] 29. 159—67. 1923. Sep. Neapel, Univ.) W. A. ROTH.

Max Moeller und Hans Schmick, *Über die Strahlung der Feuergase*. An der Bunsenflamme wurden]zur Prüfung der Schackschen Strahlungsformel Temp., chem. Zus. u. Gasstrahlung bestimmt, wobei sich herausstellte, daß die errechneten Werte mit der Beobachtung übereinstimmten. (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 4. 239—49. Siemensstadt.) WILKE.

Marc Petit, *Über die Dissoziation des Goldchlorids*. Es wird der Gasdruck beim Erhitzen von AuCl₃ — Summe aus Cl₂-Druck u. Sublimationsdruck des AuCl₃ — bis ca. 250° gemessen; Schmelzen beginnt bei 229°. Die Druck-Temp.-Kurve ist gut reproduzierbar u. verläuft regelmäßig, mit schnellem Anstieg oberhalb 180°. Die Zers. des AuCl₃ in AuCl u. Cl₂ ist nicht vollkommen reversibel. Vf. bestimmt ferner die Kurve der Sublimationsspannung des AuCl₃ bis 325°. Auf die als Differenz beider Kurven berechneten Dissoziationsdrucke wird die Clapeyronsche Gleichung angewandt u. für die Bildungswärme von AuCl₃ aus AuCl u. Cl₂ zwischen 229° u. 251° 15,6 Cal., für die Zers.-Temp. 249° gefunden. Die Bildungswärme hat zwischen 181° u. 202° ein Maximum. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 615—23. Poitiers, Fac. des sciences.) KRÜGER.

A. Jouniaux, *Über die Ausdehnung der Troutonschen Regel auf den Vorgang des Schmelzens von Metallen*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 67; C. 1925. I. 1931.) Aus den vorliegenden Angaben betreffend die FF. (T) u. die molekularen Schmelzwärmen L der Metalle, wobei die Mol.-Geww. der Metalle den früheren Ab-

handlungen des Vfs. entnommen werden, folgt für die Troutonsche Konstante $L/T_f = K$ die Gleichung $\log K = 0,8058/T_f - 0,28506 \log T_f + 1,20096$. Die Gleichung gilt für die meisten Schwermetalle, liefert aber zu große Werte für Alkalimetalle. Die K für Sb, Bi u. Sn ist nicht genau genug bekannt, weshalb ein Vergleich mit der theoret. K unmöglich erscheint. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 513—18. Lille, Fac. des Sciences.)

BIKERMAN.

B. Anorganische Chemie.

Walter Noddack und Ida Tacke, *Die Ekamangane*. Chemischer Teil. Den Vff. ist es gelungen, die beiden bisher fehlenden Elemente mit den Ordnungszahlen 43 u. 75, das Ekamangan u. das Dwimangan, aufzufinden u. sowohl ihren chem. als auch ihren röntgenspektroskop. Nachweis zu erbringen. Auf Grund des period. Systems konnten Vff. Voraussagen über das V., die Häufigkeit u. über die physikal. u. chem. Eigenschaften der Elemente selbst als auch ihrer Oxyde u. Salze besonders der Sulfide machen, die ihnen einen systemat. Arbeitsweg zur Anreicherung geringer Mengen der Elemente 43 u. 75 vorschrieben. Ca. 1 kg der zu untersuchenden Mineralien wurden mit Ätzalkali u. Salpeter aufgeschossen, die Schmelze mit W. ausgezogen u. filtriert, so wurde das in allen Mineralien in großer Mengen vorkommende Fe entfernt, Mn wurde durch H_2O_2 gefällt. Je nach der Zus. der Lsg. richtete sich die Weiterverarbeitung. Bei Ggw. großer Menge säurebildender Elemente wurde mit HCl übersätt. u. eingedampft, die ausgeschiedenen Krystalle mehrmals mit HCl ausgezogen, u. die Lsgg. auf ein Gesamtvolumen von 10—50 ccm eingeengt. Bei Ggw. von Schwermetallen in der Lsg. wurde abwechselnd in saure u. alkal. Lsg. H_2S eingeleitet, bis keine schwer l. Sulfide mehr ausfielen. Dann wurde die Lsg. mit HCl angesäuert u. unter dauerndem Auszug der ausgeschiedenen Salze mit HCl eingeengt. Die Restlsg. wurde wiederholt mit H_2S behandelt; alle Ndd. wurden untersucht. Dabei zeigte sich, daß Ti, Zn, Ga, Nb, W, Os, Ir u. U bei der ersten Behandlung mit H_2S in verd. Lsg. nicht quantitativ ausgefallen waren. Schließlich wurden aus der Lsg., aus der weder in ammoniakal. noch in saurer Lsg. noch Sulfide ausfielen, H_2S u. NH_3 entfernt, u. die Lsg. mit $HgNO_3$ im Überschuß versetzt. Der dabei entstehende Nd. wurde getrocknet, im H_2 -Strom geglüht, u. so das Hg daraus entfernt. Alle Sulfide u. der Nd. mit $HgNO_3$ wurden analysiert u. je nach ihrer Zus. versucht, den metall. Hauptbestandteil daraus zu entfernen u. so eine Anreicherung der gesuchten Elemente zu bewirken. Daneben wurden ca. 500 g Mineral abwechselnd im H_2 - u. O_2 -Strom bei ca. 900° geglüht. Die dabei gebildeten Sublimata wurden je nach ihrer Menge chem. oder röntgenspektroskop. analysiert. — An einzelnen Mineralien wurden untersucht: Platinierz, Osmiridium, Sperryolith, Columbit, Tantalit, Wolframit, Titaneisen, Rutil, Vanadinit, Gadolinit, Fergusonit, Monazit, Zirkon, Zinnstein, Chromeisenstein, Pyrolusit, Manganblende, Arsenkies, Zinkblende u. Grauspießglanz. Im Columbit gelang es, das Element 43 auf etwa 0,5%, das Element 75 auf etwa 5% anzureichern. Sublimationsverss. ließen die Eigenschaften der Elemente deutlich erkennen, die Identifizierung erfolgte durch das Röntgenspektrum. Geringe Mengen vom Element 43 ergaben sich noch im Sperryolith, Gadolinit u. Fergusonit u. vom Element 75 im Tantalit u. Wolframit.

Röntgenspektroskopischer Teil von Otto Berg u. Ida Tacke. Zur Erzeugung des Röntgenspektrums der neuen Elemente wurde die Emissionsmethode angewandt. Die Spektrogramme sind im Original wiedergegeben. Vom Element 43 wurden die Linien K_{α_1} , K_{α_2} , K_{β_1} , vom Element 75 die Linien L_{α_1} , L_{α_2} , L_{β_1} , L_{β_2} ausgemessen. Die Linie $75 L_{\beta_1}$ deckt sich mit der Linie W_{β_2} u. erhöht deren Intensität. Nähere Unters. ergab, daß die dem Element 75 zugeschriebenen Linien

nicht auf andere Elemente etwa als Linien höherer Ordnung zurückgeführt werden können, da deren Linien 1. Ordnung im Spektrogramm fehlen. Auch das Verhältnis der geschätzten Intensitäten, das im Original schemat. dargestellt ist, bei den Elementen 43 u. 75 entspricht dem Intensitätsverhältnis der entsprechenden Nachbarlinien. Die gemessenen (berechneten) Wellenlängen sind in Å von 45 K_{α} , 0,672 (0,6734), K_{α} , 0,675 (0,6779), K_{β_1} , 0,601 (0,6000), von 75 L_{α} , 1,4299 (1,4306), L_{α} , 1,4407 (1,4406), L_{β_1} , 1,235 (1,2355), L_{β_2} , 1,2048 (1,2041), L_{β_3} , 1,216 (unsicher) (1,2169). Für das Element 43 schlagen Vf. den Namen *Masurium* (*Ma*) u. für das Element 75 den Namen *Rhenium* (*Re*) vor. (Naturwissenschaften 13. 567—74.) JOSEPHY.

Fr. Jirsa und Jan Jelinek, *Über anodische Goldoxydation. II. Über Eigenschaften des Aurisulfats*. Vf. bestimmen die Löslichkeit des Aurihydroxyds in H_2SO_4 verschiedener Konz. im Gleichgewichtszustand. Aus der Löslichkeit in verd. H_2SO_4 bestimmten sie das Löslichkeitsprod. des Aurihydroxyds $[Au^{III}] \times [OH]_3 = 9,0 \times 10^{-46}$. Aus diesem Wert geht hervor, daß Säuren von geringer $[H^+]$ -Konz. nicht instande sind, Aurisalze zu bilden, da diese prakt. vollständig hydrolysiert sind. Aus der Potentialmessung des Elements Au/Lsg. von $Au_2(SO_4)_3$ in n. H_2SO_4 wurde das Normalpotential $0 \text{ Eh. Au} \rightarrow Au^{III} = +1,39 \text{ V}$ berechnet. Durch Messungen der Werte für E der Konzentrationselemente $Au | Au_2(SO_4)_3 | Au_2(SO_4)_3 | Au$ wurde der Beweis geliefert, daß das Au in Lsgg. von Aurisulfat überwiegend in Form von Au^{III} sich befindet. (Chemické Listy 18. 1—4. 251—252; Ztschr. f. Elektrochem. 30. 286—89. Prag, Tschech. Techn. Hochschule.) STOJANOVÁ.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Schubnikow, *Ein grundlegendes Gesetz der Krystallochemie*. Bei Betrachtung des atomaren Baues eines Krystals erweist sich der Symmetriegrad des Mediums (S) als eine Funktion der Lage des Aufpunktes. So ist S für ein an keiner Symmetrieachse u. in keiner Symmetrieebene liegendes Atom gleich 1, weil jede Richtung im Raume einzigartig ist; für ein auf einer dreizähligen Symmetrieachse sitzendes Atom ist $S = 3$ usw. Verschiebt man nun alle Atome vom z. B. $S = 1$ zu den nächsten Atomen höherer Symmetrie (z. B. $S = 3$), so findet Vf., daß in jedem z. B. S_3 -Atom je 3 S_1 -Atome zusammenfallen. Ist die Zahl der S_i -Atome gleich N_i , so folgt $N_i S_i = S_m$, einer für den Krystall konstanten Größe, die in verschiedenen Krystallen ihrem maximalen Symmetriegrad proportional ist. Wie bekannt, kann S nur 10 Werte annehmen, so daß verschiedene S_i im Krystall in einfachen Verhältnissen zueinander stehen; aus der Konstanz von S_m folgt, daß auch relative Anzahlen der verschiedenartigen Atome nicht beliebig sein können; d. h. daß nur bestimmt gebaute Verbb. Krystalle zu bilden vermögen. Von binären Verbb. sind folgende denkbar: A_1B_1 , A_1B_2 , A_1B_3 , A_1B_4 , A_1B_6 , A_1B_8 , A_1B_{12} , A_1B_{18} , A_1B_{24} , A_1B_{48} , A_2B_3 , A_3B_4 u. A_3B_6 . Es läßt sich auch sagen, in welchen Krystallklassen jede Verbindungsart krystallisieren kann; A_1B_{18} kann z. B. nur Krystalle der Hexakisoktaederklasse geben. Im allgemeinen je häufiger die Verbindungsart ist, in um so größerer Klassenzahl kann sie krystallisieren (A_1B_1 in sämtlichen 32 Klassen, A_1B_2 in 30 usw.). — Die Berechnungen für ternäre Verbb. vgl. im Original. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1922. 515—24.) BIKERMAN.

E. Fedorow, *Über die Bestimmung der Lagerungsdichte der Atome in Krystallflächen*. Es wird ein Verf. beschrieben, um die Lagerungsdichte der Atome in irgendeiner durch den Krystall gelegten Ebene zu bestimmen, wenn das Raumgitter des Krystals bekannt ist. Man zerlegt das — im allgemeinen Falle — komplizierte Raumgitter in elementare Raumgitter u. bestimmt die Anzahl n u. die Art der letzteren, deren Atome auch in der zu untersuchenden Ebene liegen. Da die Lagerungsdichte δ der Atome jedes einzelnen Gitters für jede der wichtigeren

Ebenen früher berechnet wurde (vgl. Ztschr. f. Krystallogr. 36. 209 [1902]), so kann die Lagerungsdichte sämtlicher Atome in der Ebene, als ein Prod. $\sum n \delta$ ermittelt werden. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1916. 1675—88.) BIKERMAN.

A. Boldyrew, Lagerungsdichte der Atome in Krystallflächen von Salmiak und von Natriumchlorat. Die Berechnungen FEDOROWS (vgl. vorst. Ref.) werden nach zwei verschiedenen Methoden geprüft u. korrigiert. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1921. 361—84.) BIKERMAN.

G. Tschernik, Chemische Untersuchung einiger Minerale aus dem Ceylonschen Grant. VIII. (VI. vgl. Bull. Acad. St. Pétersbourg 1914. 103; C. 1914. I. 1214.) Für einen Baddeleit wurde gefunden: dunkelbraune Farbe, fast weißer Strich, Diamantglanz, Härte 7, D. 5,29. Luminesciert vor dem Lötrohr. Analyse: 0,45% SiO₂, 0,13% TiO₂, 97,22% ZrO₂, 0,04% seltene Erden, 0,34% Fe₂O₃, 0,04% MnO, 0,07% Al₂O₃, 0,24% CaO, 0,67% Verlust bei Glühen. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1920. 267—72. Moskau, 1. Univ.) BIKERMAN.

G. Tschernik, Die chemische Zusammensetzung einer Fergusonitart vom Ural. Das Mineral findet sich als ein Begleiter von Samarskit ein. Es ist bräunlich-schwarz; bräunlich-grauer Strich, muscheliger Bruch; Härte 6, D. 5,78. Nach Verschmelzen mit NaHSO₄ wurde das Mineral analysiert. Seine Zus.: 47,12% Nb₂O₅, 36,47% Yttererden, 5,10% (?) Ta₂O₅, 4,16% Ceriterden, 3,32% UO₃, 1,96% CaO, 0,71% FeO, 0,13% MnO, 0,05% MgO, Spuren von Al, Si, W, Sn, Na, K. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1921. 419—28. Moskau, 1. Univ.) BIKERMAN.

G. Tschernik, Chemische Untersuchung eines Ilmenorutils vom Ural. Das Mineral lag als ein mit Samarskit lose zusammengewachsener Krystall vor. Seine Eigenschaften: schwarz mit rötlichbraunem Anstrich, metall. Diamantglanz, hellbrauner Strich, muscheliger Bruch, Härte > 6, D. ca. 5,18. Es wurde durch Ausdampfen mit konz. H₂SO₄ zers. Seine Zus.: 70,95% TiO₂, 17,85% Nb₂O₅, 9,09% FeO, 0,37% Ta₂O₅, 0,72% MnO, 0,12% SiO₂, 0,04% SnO₂, 0,02% CaO, Spuren von MgO. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1921. 425—28.) BIKERMAN.

G. Tschernik, Eine Analyse des Samarskits. (Vgl. vorst. Ref.) Das Mineral stammte aus dem Ilmengebirge im Südural. Es war brokatschwarz, mit rötlich-braunem Strich, flach-muscheligem Bruch, Härte < 6; radioaktiv. Es enthielt mikroskop. Einschlüsse eines Feldspats, wodurch die Anschaulichkeit der Analyse sehr gelitten hat. Unter Abziehung der vom eingeschlossenen Feldspat (vermutlich) herrührenden Bestandteile ergab sich die Zus. des Samarskits wie folgt: 41,28% Ni₂O₃, 13,24% Yttererden, 12,96% FeO, 11,42% Ta₂O₅, 10,92% U₃O₈, 4,24% Ceriterden, 3,62% ThO₃, 1,44% CaO, 0,08% SnO₂, 0,02% WO₃, Spuren von TiO₂, 0,78% Verlust bei Erhitzen. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1921. 439—48.) BIKERMAN.

G. Tschernik, Analyse eines seltene Erden enthaltenden Einschlusses im Pegmatit von Wolhynien. Der Einschluß bestand aus Samarskit (?), Euxenit u. Blomstrandit (?). Das erste Mineral (alle nicht homogen!) enthielt 46,05% Nb₂O₅, 13,7% U₃O₈, 10,4% Yttererden, 4,5% FeO, 4,4% CaO, 3,9% Ta₂O₅, 3,6% Al₂O₃, 2,5% ThO₂, 1,1% SiO₂, 1,1% TiO₂, 1,4% Ceriterden; übrige Bestandteile unter 1%. Im zweiten wurde gefunden: 31,45% Yttererden, 25,4% TiO₂, 24,5% Ni₂O₃, 5,4% Ta₂O₅, 2,5% U₃O₈, 2,7% Ceriterden, 2,5% FeO, 1,3% ThO₂, unter 1%: CaO, SiO₂, SnO₂, Al₂O₃, MnO, PbO, MgO, Na₂O, K₂O u. 2,6% W. Das dritte ergab 32,75% TiO₂, 28,7% Yttererden, 18,1% Ni₂O₃, 7,6% ThO₃, 4,0% U₃O₈, 2,1% CaO, 1,73% FeO, 1,72% Ceriterden, unter 1%: Ta₂O₅, SiO₂, SnO₂, MnO, PbO, MgO, Na₂O, K₂O, 1,07% W. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1922. 495—504. Moskau, Bergakademie.) BIKERMAN.

G. Tschernik, Analysen der Uranovanadiumerze aus der Lagerstätte Tuja-Mujun des Ferganagebietes. Die V u. U enthaltenden Mineralien liegen in der Mine Tuja-Mujun als fein verteilte Einschlüsse in einem sehr inhomogenen Calcit vor. Ver-

schiedene Proben des Calcits von fast gleichem Aussehen ergaben 0,26 bis 6,37% U, 1,72 bis 5,07% V. Zwei „mittlere“ Proben ergaben 1,5% U_3O_8 u. 3,3% V_2O_5 . Aus dem Gestein wurden, wenn auch noch nicht einheitlich, zwei Minerale isoliert. Das erste hatte die Farbe des Bariumplatinocyanürs, D. 3,41 (11°); seine Zus.: 59,8% U_3O_8 , 26,05% V_2O_5 , 4,0% CaO, 10,1% W., in geringen Mengen BaO, PbO, Bi_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , Li_2O , SiO_2 . Das zweite, dunkelgrüne Mineral von der D. 4,46 (9°) hatte die Zus.: 38,3% V_2O_5 , 38,3% U_3O_8 , 7,2% CuO, 6,1% CaO, 7,8% W., in geringen Mengen: BaO, K_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO, Li_2O (?), SiO_2 u. P_2O_5 . (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1922. 505—14. Moskau, Wissensch. Inst.) BIKERMAN.

E. Kostylew, *Baryt aus der Umgebung von Petrograd*. Krystallograph. Beschreibung eines am Ufer des Flusses Popowka gefundenen Baryts. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1922. 389—90.) BIKERMAN.

P. Tschirwinski, *Krystallographische Untersuchung der Pyrite einiger Lagerstätten des Kaukasus*. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1921. 429—38. Nowotscherkassk, Polytechn. Inst.) BIKERMAN.

S. Kurbatow, *Vesuvianite der russischen Lagerstätten*. II. (I. vgl. Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1914. 901.) Krystallograph. Beschreibung. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1922. 411—24. Tomsk, Univ.) BIKERMAN.

E. Bonstedt, *Zirkon aus der Chibinsk-Tundra (Russisch-Lappland)*. Beschreibung der Lagerstätten des Zirkons in Russisch-Lappland u. der krystallograph. Eigenschaften der gesammelten Mineralien. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1922. 341 bis 358.) BIKERMAN.

E. Blanck und W. Geilmann, *Chemische Untersuchungen über Verwitterungserscheinungen im Buntsandstein, insbesondere über die Natur der im Gestein wandernden Lösungen und deren Ausscheidungen*. An isoliert aufragenden Sandsteinfelsen u. Klippen des mittleren Buntsandsteingebietes von Reinhausen, südöstlich von Göttingen, untersuchten Vff. Verwitterungsformen von Gitter- oder Wabenstruktur, die das Werk primär wirkender Lösungen des Gesteins sind u. ihre weitere Ausbildung sekundären Erosions- u. auch Deflationskräften zu verdanken haben. Im Gegensatz zu den im Gebiet des Quadersandsteins der sächsisch-böhmischen Schweiz in den Wabenbildungen sich vorfindenden krystallinischen Ausblühungen bestehen dieselben im Buntsandstein von Reinhausen nicht aus Alaun u. einem Sulfatgemisch sondern in der Hauptsache noch aus Kaliumsulfat u. Kaliumnitrat, denen in kleineren Mengen Sulfate oder Nitrate des Na, NH_4 , Ca, Al, Mg u. Mn sowie ganz geringe Chloridmengen beigeengt sind. Es wurde weiterhin die hinter der Wabe befindliche Sandsteinschicht untersucht, um festzustellen, von welcher Beschaffenheit die Lösungen sind, die im Gestein zirkulieren u. für das Zustandekommen der Ausblühung sorgen. Dieselben enthalten große Mengen wasserlöslicher Stoffe, Kali herrscht vor, ebenso ein hoher Gehalt an Cl u. wasserlöslicher P_2O_5 . Die Phosphorsäure wird z. T. wieder im Gestein festgelegt, in geringer Menge in der Wabe, ganz beträchtlich in der Wabenrippensubstanz, wo sie in Form von Al- oder Fe-Phosphat die Verkittung oder Verfestigung dieser Gebilde hervorruft. Aus Ergebnissen der Bauschanalyse, des HCl-Auszuges u. des H_2O -Auszuges des inneren Sandsteinkernes schließen Vff., daß in den oberen Teilen des untersuchten Sandsteinfelsens humose Sulfatlösungen zirkulieren, die der Bindemittelsubstanz des Gesteins Stoffe zuführen, um sich einerseits in Gestalt einer Schutzrinde an der Gesteinsoberfläche auszuschcheiden, andererseits in den Wabenrippen zu deren Ausbildung u. Verfestigung abzusetzen. Dem Humus kommt bei der Verkittung der Rippenmasse kein Anteil zu. Das Wanderungsvermögen des Eisens bei Gegenwart von Phosphorsäure wird durch die gleichzeitige Anwesenheit organischer schutzwirkender Substanzen erklärt. Es dürften hauptsächlich Sulfatlgg. sein, die im

Sandstein zirkulieren, deren Schwefel aus organischer Quelle stammt. (Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 54. 97—100.) BRAHM.

O. von Linstow, *Kurzer Beitrag zur Entstehung der Braunkohlenlager*. Vf. schließt sich der Auffassung von LANG (Braunkohle 23. 493. 511; C. 1924. IV. 2826) an u. lehnt die Trockenmoorhypothese ab. Er weist in diesem Zusammenhange auf das V. von gut erhaltenen Gramineen bei Drossen i. d. Neumark hin. Aus der Mächtigkeit der Flöze im Geiseltal u. am Niederrhein im Vergleich zu der der Trockenmoore geht nach Ansicht des Vf. schon die Unmöglichkeit der Trockenmoorhypothese hervor; diese Unmöglichkeit wird noch evident, wenn die frühere Mächtigkeit der Lager, auf Grund des Setzungskoeffizienten errechnet, in Betracht gezogen wird. Die Ansicht von WEISSERMEL, wonach ein Steigen des Grundwassers erfolgt ist, lehnt Vf. für die genannten Fälle aus geol. Gründen ab. (Braunkohle 23. 1009—10. Berlin.) BIELENBERG.

P. Ssisowa, *Über die Hornblenden der Lanseitgruppe aus dem Urenhajgebiet und dem Gebirge Kusnetzki Alatau*. Krystallograph. u. krystalloopt. Beschreibung. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1922. 439—50. Petrograd, Geolog. Museum.) BIK.

Ja. Ssamoilow, *Die chemische Zusammensetzung des Zechsteinmeeres*. Vf. vergleicht die relativen Mengen von Na, K, Mg, Cl u. SO_4 in den Staßfurter Ablagerungen u. im gegenwärtigen Weltmeer. Nimmt man an, daß die mittlere Zus. der Staßfurter Salzschiefer mit der Zus. der Salze im Zechsteinmeer übereinstimmt, so kann man die seither eingetretene Änderung der Zus. des Weltmeeres schätzen. Nimmt man des weiteren an, daß diese Änderung hauptsächlich durch Flüsse bewirkt wurde, u. daß das W. derselben stets die nämliche Zus. hatte, wie jetzt, so gelangt man zur Schätzung der seit dem Austrocknen des Zechsteinmeeres vergangenen Zeit; sie ergibt sich zu ca. 3,5 Mill. Jahren. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1921. 409—18.) BIKERMAN.

W. Ipatjew, *Über die Sodaseen von Petuchow*. Die Seen liegen ca. 50 km südwärts von der Station Kulunda der südsibir. Eisenbahn. Das W. des an Soda reichsten Sees enthält 5,35% Na_2CO_3 , 1,24% NaHCO_3 u. 2,41% NaCl. Die in den Seen vorliegende Sodamenge wird auf ca. 300 000 Tonnen geschätzt. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1921. 139—41.) BIKERMAN.

L. Vegard, *Das Nordlicht und die höheren Atmosphärenschichten*. Zusammenfassung der vom Vf. seit vielen Jahren ausgeführten Unterss. über das Nordlichtspektrum u. das Spektrum von gefrorenem N_2 u. den damit in Beziehung stehenden kosm. Erscheinungen. Die Ergebnisse sind im einzelnen bereits nach den kurzen Veröffentlichungen des Vfs. referiert. (Naturwissenschaften 13. 541—50. Oslo.) JOS.

D. Organische Chemie.

C. F. van Duin, *Das Prinzip der induzierten abwechselnden Polarität in organischen Verbindungen*. (Chem. Weekblad 22. 146—56. — C. 1925. I. 1859.) SP.

Tomas de Palacio, *Einige Laboratoriumserfahrungen*. Vf. will Propylchlorid herstellen u. arbeitet mit trockenem Propylalkohol u. trockenem HCl-Gas, setzt hernach viel CaCl_2 zu u. dest. nach Zusatz von W.: das Öl geht bei 87 statt 47° über, D_{20}^{25} 0,8737, $D_{20}^{28,5}$ 0,8668, $n_D^{14} = 1,3773$, Mol.-Refr. 20,732, Werte, die weder für Propyl-, noch für i-Propylchlorid passen, auch nicht auf Chlor-2-methyl-2-butan. Das Prod. konnte nicht immer erhalten werden oder nur in minimaler Ausbeute, mitunter ergab sich dasselbe n., aber andere D. Die Verbb. waren gesättigt, bald Cl-haltig, bald Cl-frei. Es muß sich um unbekannte Polymerisationsprodd. handeln. Daneben bildet sich eine konstant sd. Lsg. von HCl in Propylalkohol. (Afinidad 5. 31—35. Sep. Barcelona, Sarriá.) W. A. ROTH.

W. Krestinski, *Über die Synthesen von Organomagnesiumverbindungen der Äthylreihe.* (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1921. 385—96. — C. 1923. I. 65.) BIK.

D. Ganassini und U. Santi, *Existiert ein Wismutkakodylat?* Auf Grund ihrer Verss. halten die Vff. die Existenz einer Bi-Kakodylverb. für wahrscheinlich. Erhitzt man nämlich eine Mischung von wasserfreiem Na-acetat mit Bi_2O_3 , so entweicht ein Bi-haltiges Gas. Weitere Unterss. sollen ergeben, ob es sich um Bi-Kakodylat oder ein Bi-haltiges Kakodyloxyd handelt. (Boll. Chim. Farm. 64. 289—93.) GRIMME.

Franz Wind, *Über die Oxydation von Dioxyaceton und Glycerinaldehyd in Phosphatlösungen und die Beschleunigung der Oxydation durch Schwermetalle.* Die Oxydation von Fructose in neutraler Phosphatlg. durch molekularen O_2 (WARBURG u. YABUSOE, Biochem. Ztschr. 146. 380; C. 1924. III. 312) ist nach MEYERHOF u. MATSUOKA (Biochem. Ztschr. 150. 1; C. 1924. IV. 1785) durch Metallkatalyse bedingt. Vf. findet, daß sich Sorbose ebenso wie Fructose verhält. Dagegen ist die Oxydationsgeschwindigkeit von Dioxyaceton u. Glycerinaldehyd etwa 26 mal größer als die der Kctohexosen. Zunehmende Alkaleszenz u. steigende Phosphatkonz. beschleunigen die Rk. — Die Oxydation der Fructose u. des Dioxyacetons wird durch Zusatz von Cu u. Fe gesteigert, durch Co, Ni, Zn, Sn, Pb schwach gehemmt. KCN u. $\text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_7$ heben die durch Cu hervorgerufene Beschleunigung auf; dagegen steigert Eisenpyrophosphat die Oxydation mehr als Fe allein. Hemmung durch Zusatz von Komplexbildnern tritt also nur dann ein, wenn die entsprechende komplexe Metallverb. ihrerseits katalyt. unwirksam ist. (Biochem. Ztschr. 159. 58—67. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Biologie.) LOHMANN.

Joaquin Navarro, *Die Ketene.* Zusammenfassender Bericht über die chem. u. physikal. Eigenschaften u. die Gewinnung von Ketenen. (Afinidad 5. 27—31. Sep. Barcelona, Sarriá.) W. A. ROTH.

D. Holde und R. Gentner, *Über Linolsäure und deren Anhydrid.* 1. *Linolsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$. Vff. bestimmten F. u. E. der Linolsäure, die stark zu Unterkühlung u. zu Polymerisation (zu niedrige Jodzahl) neigt. Darst. über *Linolsäuretetra-bromid* vom F. 114° nach GRÜN u. SCHÖNFELD (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 34. 46 [1916]; C. 1916. I. 836). $D. 18^\circ, 0,9038$, $D. 22,8^\circ, 0,9007$. Refraktion: $n_D^{11,5} 1,4715$, $n_D^{21,5} 1,4683$, $Kp_{1,4} 202^\circ$ (korr.). E. bei raschem Abkühlen im Capillarrohr etwa -25° , F. bei langsamem Temp.-Anstieg -8° bis -7° , etwas verschieden bei verschiedenen Präparaten. Bei Messung der Temp. der Linolsäure in einem kleinen Ampullengefäß, in dessen Hals ein Thermometer eingesetzt war: E. $-9,9^\circ$, F. $-9,5^\circ$ bis -9° . — 2. *Linolsäureanhydrid*, $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}_3$. Aus Linolsäure u. Essigsäureanhydrid in CO_2 -Atmosphäre, unter CO_2 aus PAe. umkrystallisiert (Beschreibung u. Zeichnung des App. im Original). $D. 29,5^\circ, 0,901$. Refraktion: $n_D^{11,5} 1,4775$, $n_D^{21,5} 1,4737$. Mol.-Refr. 168,88. Bei schnellem Abkühlen E. -18° , F. bei langsamem Temp.-Anstieg -4° bis -3° (bei verschiedenen Präparaten etwas verschieden). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1067—71. Berlin, Techn. Hochschule.) SCHUSTER.

D. Holde und A. Gorgas, *Über Additionsprodukte von Jodmonobromid und unterjodiger Säure an ungesättigte Körper.* I. Vff. stellen als Einwirkungsprodd. des zur Jodzahlbest. von HANUS (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 46. 154 [1901]) vorgeschlagenen *Jodmonobromids* bzw. der von MARGOSCHES (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 335 [1924]; C. 1924. III. 772) angegebenen *unterjodigen Säure* die f. entsprechenden Anlagerungsverbb. von Öl-, *Eruca*- u. *Linolsäure* fest. Für Cholesterin ist die Methode nicht brauchbar. — Die bei der Jodzählbest. nach HANUS erhaltenen Bromjodadditionsprodd. der *Eruca*- u. *Linolsäure* wurden aus der am Schluß dieser Best. vorhandenen Chlf.-Lsg. durch Auswaschen von den übrigen Reagenzien befreit, das Chlf. im Vakuum verdampft; Rückstand: feste weiße Massen. Die Bromjodadditionsprodd. — *Jodbrombehensäure* u. *Dijoddbromstearinsäure* —

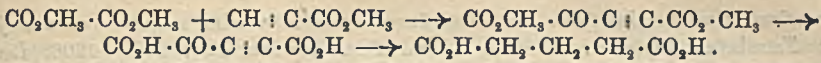
sind in festem Zustand licht- u. luftbeständig, ebenso in PAe.-Lsg., nicht in Chlf.-u. Acetonlsg. — Die Anlagerungsprodd. der unterjodigen Säure an Öl-, Eruca-, Linolsäure werden aus dem bei der Jodzählbest. nach MARGOSCHES erhaltenen alkoh.-wss. Rk.-Gemisch mit PAe. extrahiert, dieser im Vakuum verdampft. Dickfl. Öle bleiben zurück, die sich nach mehreren Tagen braun färben; bei -70° sind sie zu glasigen amorphen Massen erstarrt. — *Jodbrombehensäure*, $C_{32}H_{42}O_3BrJ$. Durchsichtige Krystalle vom F. 38° aus Aceton (Lichtabschluß). D.⁴⁰ 1,2479; n_D^{49} 1,4922. — *Dijoddibromstearinsäure*, $C_{18}H_{32}O_3Br_2J_2$. Nadeln vom F. $77,8^{\circ}$ aus Aceton. — *Jodoxy-stearinsäure*, $C_{18}H_{36}O_3J$. D.^{15,1} 1,2070, $n_D^{15,1}$ 1,4962. — *Jodoxy-behensäure*, $C_{32}H_{48}O_3J$. D.^{14,8} 1,1599, $n_D^{14,8}$ 1,4931. — *Dijoddioxy-stearinsäure*, $C_{18}H_{34}O_4J_2$. D.^{17,3} 1,369; $n_D^{17,3}$ 1,5195; die Substanz war bei der Ausführung dieser Best. bereits stark dunkel gefärbt, daher ist das Resultat — Mol.-Refr. ber. 115,51, gef. 126,03 — unbefriedigend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1071—74. Berlin, Techn. Hochschule.)

SCHUSTER.

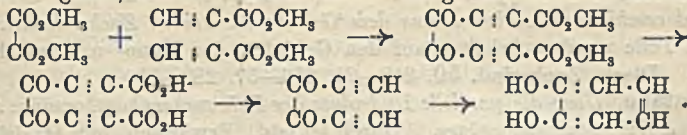
K. v. Auwers, *Über die vermeintlichen dimeren Anile alkylierter Glutarsäuren*. Vor längerer Zeit (LIEBIGS Ann. 292. 196 [1896]) hatte Vf. beobachtet, daß bei der Darst. der Anile (Arylimide) alkylierter Glutarsäuren hochschm., wl. Prodd. entstanden, u. diese ohne nähere Unters. als „Dimere“ derselben Anile aufgefaßt. Nach einer Privatmitt. von WINDAUS sollen diese vermeintlichen Dimeren jedoch Dianilide der alkylierten Glutarsäuren sein, was sich bei der Nachprüfung durch Vf., soweit es das Material gestattete, als richtig erwiesen hat. — α -Methylglutarsäurediamid, $C_{18}H_{20}O_2N_2$, F. 175° . — *Di-p-tolid*, $C_{30}H_{34}O_2N_2$. Aus der Säure mit sd. p-Toluidin. F. $174-175^{\circ}$. — *Di- β -naphthid*, $C_{28}H_{34}O_2N_2$. Aus der sd. β -Naphthylsäure entsteht ein Gemisch von Naphthil u. Dinaphthid (Trennung durch sd. Bzl.), das reine Prod. analog dem vorigen. Aus verd. Aceton, F. $227-228^{\circ}$. — *mal. α, α' -Dimethylglutarsäuredi-p-tolid*, $C_{31}H_{38}O_2N_2$, F. 237° . — α -Naphthil, $C_{17}H_{17}O_2N$, Durch kurzes Kochen der α -Naphthylsäure. Aus A., F. $204-205^{\circ}$. — *Di- α -naphthid*. Aus der Säure mit sd. α -Naphthylamin neben dem vorigen, von dem es mit sd. Bzl. getrennt wird. Aus A., F. $245-246^{\circ}$. — β -Naphthil, $C_{17}H_{17}O_2N$, Blättchen, F. $168-169^{\circ}$. — *Di- β -naphthid*, $C_{27}H_{36}O_2N_2$, aus A., F. 232° . — α, α' -Diäthylglutarsäurediamid, $C_{21}H_{30}O_2N_2$, F. 218° . — *Di-p-tolid*, aus A., F. $224-225^{\circ}$. — Aus den Unters. geht hervor, daß mit Anilin u. p-Toluidin überwiegend Dianilide, mit den Naphthylaminen hauptsächlich Arylimide entstehen. Letztere Rk. herrscht bei den alkylierten Bernsteinsäuren allgemein vor. (LIEBIGS Ann. 443. 310—14. Marburg, Univ.)

LINDENBAUM.

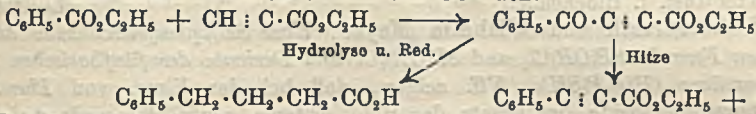
Edith Hilda Ingold, *Die Tautomerie von Dyaden*. III. *Der Einfluß der dreifachen Bindung auf die Reaktivität benachbarter Atome*. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 1528; C. 1924. II. 1331.) In Anbetracht der bekannten Beziehungen zwischen der Tautomerie von Triaden u. der γ -Aktivierung war die Frage zu entscheiden, ob Dyaden in Verb. mit Acetylenbindung eine analoge β -Aktivierung verursachen u. der Einfluß einer Carbäthoxygruppe durch die dreifache Bindung zum β -C-Atom hinreicht. Vorliegende Verss. bestätigten dies. In der Propiolsäure ist das β -Wasserstoffatom so aktiv, daß es nicht nur die Kondensation nach CLAISEN mit Verb., wie Oxalsäureester, sondern auch die Michaelsche Additionsrk., z. B. mit Fumarsäureester, eingeht. Außer diesem starken Einfluß der Carbäthoxygruppe vermag auch die Phenylgruppe in geringerer Weise derart aktivierend zu wirken, wie Verss. mit Phenylacetylen im Gegensatz zu Amylacetylen dargetan haben. Da die direkten Prodd. solcher Kondensationen von Propiolsäureester höchst instabil waren, konnten nur Verseifungs- u. Red.-Prodd. gefaßt werden, so aus Propiolsäuremethylester u. Oxalsäuremethylester schließlich in der Hauptsache die Glutarsäure entsprechend dem Schema:



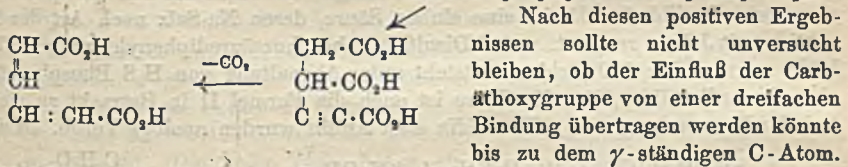
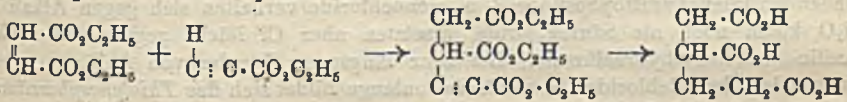
Da wahrscheinlich Oxalsäuremethylester nebenher mit 2 Moll. Propiolsäuremethylester reagierte, wurde auch eine kleine Menge *Brenzcatechin* isoliert:



Bei der Kondensation von *Propiolsäureäthylester* mit *Benzoessäureäthylester* wurde in ähnlicher Weise nach der Verseifung u. Red. des Reaktionsprod. γ -*Phenylbuttersäure* erhalten. Dest. vor der Hydrolyse lieferte *Phenylpropiolsäureäthylester*, vermutlich aus dem Ketoester durch Verlust von CO nach:



Wird Propiolsäureäthylester mit *Fumarsäureäthylester* kondensiert, so entsteht nach Verseifung u. Red. *n-Butan- α,β,δ -tricarbonsäure*. Ein Teil des ursprünglichen Additionsprod. verliert CO₂ unter B. von *Muconsäure*:



Frühere Verss. mit *Tetrolsäureäthylester* wurden wiederholt, aber ohne den erwarteten Erfolg. Nach Hydrolyse u. Red. hätte *Adipinsäure* u. *Sebacinsäure* entstehen müssen, konnten jedoch nicht nachgewiesen werden. Doch erlauben diese Verss. noch kein abschließendes oder gar negatives Urteil in dieser Richtung.

Versuchsteil. Darst. der *Propiolsäure*: Zu einer in Kältemischung stehenden 3-n. alkoh. KOH wird *Chlorfumarylchlorid* getropft. Das gebildete Dikaliumsalz der Acetylendicarbonsäure wird in W. gel. u. durch verd. H₂SO₄ in das Monokaliumsalz verwandelt, das 1 Stde. auf dem Wasserbad mit W. erhitzt wird. Nach dem Versetzen mit H₂SO₄ wird mit Ä. extrahiert u. unter vermindertem Druck destilliert. — *Methylester*, C₄H₄O₃, farblose, tränenerrigende Fl. vom Kp.₇₄₂ 102°. — Durch Einw. von alkoh. Na-Äthylat wird aus dem Äthylester der β,β -*Diäthoxypropionsäureäthylester*, C₉H₁₈O₄, Kp.₇₅₄ 206°, erhalten. — Die Claisensche Rk. des Propiolsäuremethylesters mit *Oxalsäuremethylester* wird ausgeführt, indem ersterer zu einem Gemisch von feinzerteiltem Na mit Oxalsäuremethylester in trockenem Ä. gegeben wird. 5 Stdn. Wasserbad, dann über Nacht stehen, Zers. mit Eis, ansäuern, extrahieren mit Ä. u. teilen des Extrakts in neutrale, saure u. NaOH-l. (Na₂CO₃-unl.) Fraktionen. Zur Erkennung der Reaktionsprodd. wurde nach CLEMENSEN reduziert u. die erhaltenen Säuren identifiziert. Ebenso verfuhr Vf. bei der Kondensation von Propiolsäureäthylester mit *Benzoessäureäthylester*. — Die Michaelische Rk. zwischen Propiolsäureäthylester u. *Fumarsäureäthylester* wird in äth. Lsg. in Ggw. von Na ausgeführt. Die Red. der Reaktionsprodd. führt einerseits zu *Butan- α,β,δ -tricarbonsäure*, F. 118—120° (aus Essigester, Bzl. u. Aceton), u. andererseits zu *Muconsäure*, identifiziert als Äthylester (F. 62—64°). — Die Kon-

densation von Amylacetylen mit Oxalsäureäthylester verlief negativ, ebenso jene mit Tetrolsäureäthylester. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1199—1206. Leeds, Univ.)

HORST.

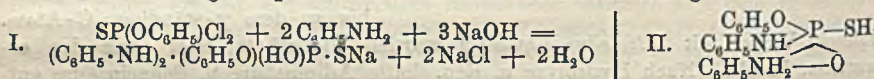
Edmund O. von Lippmann, Bericht (Nr. 82) über die wichtigsten im 2. Halbjahre 1924 erschienenen Arbeiten aus dem Gebiete der reinen Zuckerchemie. Im vorliegenden Teile werden Arbeiten auf den Gebieten der Mono- u. Disaccharide besprochen. (Dtsch. Zuckerind. 50. 218—21. 256—57. 289—90.)

RÜHLE.

J. Hatano, Über die partielle Hydrolyse der Rohrzuckerphosphorsäure zu *d*-Fructose und *d*-Glucosephosphorsäure. Durch $\frac{1}{2}$ -std. Erwärmen mit Oxalsäure wird Saccharosephosphorsäure zu *d*-Fructose u. *d*-Glucosephosphorsäure aufgespalten. Die letztere gerät mit gärtichtiger Unterhefe langsam in Gärung, wahrscheinlich infolge Wrkg. einer Phosphatase. (Biochem. Ztschr. 159. 175—78. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM Inst. f. Biochemie.)

LOHMANN.

W. Autenrieth und Wilhelm Meyer, Über Sulphosphorchloride der allgemeinen Formeln $SP(OR)_2Cl_2$ und $SP(OR)_2Cl$ und Derivate der fünfbasischen Thiolphosphorsäure $(HO)_4P(SH)$. Vff. zeigen, daß bei der Einw. von Phenol auf Phosphorsulfochloride der Ersatz der Halogenatome gegen Phenoxyreste um so schwieriger verläuft, je mehr Cl-Atome im Mol. des Sulfochlorids bereits durch Phenoxy ersetzt sind. Für *p*-Kresol wurde das Gleiche festgestellt. Die entstehenden Phenoxyulphosphorchlorid- u. monochloride verhalten sich gegen Alkali u. H_2O kaum noch als Säurechloride, ersetzen aber Cl leicht gegen Ammoniak-, Anilin- u. Phenylhydrazinreste. Bei sehr langsamer Zugabe von Anilin zu einer Suspension des Dichlorides in verd. Natronlauge bildet sich das Thiolphosphorsäurephenylesterdianilid (I). Es ist eine einbas. Säure, deren Na-Salz nach Art der Mercaptide mit J-Lsg. reagiert, wobei Disulfidodiphosphorsäurediphenylesterdianilid gebildet wird. Über 180° erhitzt, entsteht unter Abspaltung von H_2S Phosphorsäurephenylesterdianilid. Für die Säure ist auch die Formel II in Betracht zu ziehen. Bei der Verwendung von *p*-Phenetidin statt Anilin wurden analoge Verb. erhalten.



Versuche. Bei der Einw. von alkal. Phenollsg. in der Kälte, — Phenol im Einschlußrohr bei 180° — auf Phenoxyulphosphordichlorid, $SP(OC_6H_5)_2Cl_2$, wurde das Diphenoxysulphosphormonochlorid, $SP(OC_6H_5)_2Cl$, F. 67° erhalten. Dichlorid mit Phenol gekocht keine Rk., ebenso die gleichen Verss. mit Monochlorid ausgeführt. Triphenylthiophosphat, $SP(OC_6H_5)_3$, F. 53° , wurde erhalten beim Schmelzen des Dichlorids mit Phenol u. Alkali bei 180 — 190° . — Thiophosphorsäure-*tri-p*-tolylester, $C_{21}H_{21}O_3SP$, aus *p*-Kresol in 25%ig. NaOH mit $SPCl_3$ beim Kochen. Aus A. Krystalle F. 87° , unl. in H_2O , ll. in organ. Lösungsm. *p*-Tolyloxysulphosphordichlorid, $C_7H_7OCl_2SP$ neben *Di-p*-tolyloxysulphosphormonochlorid, $C_{11}H_{14}O_2ClSP$, beim Schütteln von *p*-Kresol in 10%ig. NaOH mit $SPCl_3$. Dichlorid Kp. 113 , 138° , fl. Rückstand aus A. umkrystallisiert: Monochlorid F. 53° . Beim Schütteln mit konz. NH_4OH das Monamid, $SP(OC_6H_4CH_3)_2NH_2$, F. 131° . — Thiophosphorsäurediphenyl-*p*-tolylester, $C_{19}H_{19}O_3SP$. Aus *p*-Tolyloxysulphosphordichlorid mit Phenolnatrium bei 180° , aus h. A. Krystalle, F. 69° . — Thiophosphorsäurephenyl-*di-p*-tolylester, $C_{20}H_{19}O_3SP$, aus dem Monochlorid $SP(OC_6H_4 \cdot CH_3)_2 \cdot Cl$. Aus A. farblose Prismen, F. 54° . — (Thiontrithiolphosphorsäure)-*tri-p*-tolylester, $C_{21}H_{21}S_1P$. Schütteln von *p*-Tolylmercaptan in 10%ig. NaOH mit $SPCl_3$. Aus A. Tafeln, F. $121, 22^\circ$ unl. in H_2O , ll. in organ. Lösungsm. Thiophosphorsäurephenylesterdianilid $C_{16}H_{17}ON_2SP$. Durch Zutropfen von Anilin zu Phenoxyulphosphordichlorid in NaOH. Dem unter Eiskühlung festwerdenden Öl entzieht Bzl. die Substanz. F. 126° . Rückstand aus A. umkrystallisiert Thiophosphorsäurephenylesteranilidchlorid, $C_{12}H_{11}ONClSP$,

F. 153°. Bei sehr langsamer Zugabe des Anilins nur geringe Abscheidung von-
genannter Substanzen. Beim Ansäuern fällt *Thiolphosphorsäurephenylesterdianilid*,
 $C_{18}H_{19}O_2N_2SP$, Nadeln F. 155°, swl. in k., l. in h. W., ll. in A., Ä., Bzl. Na-Salz,
ll. in W., aus A. feine Nadeln. — *Phosphorsäurephenylesterdianilid*, $C_{18}H_{17}O_2N_2P$.
Bei langsamem Erhitzen der Thiolsäure auf 280°. Aus CH_3OH Krystalle, F. 126°.
Auch durch Schütteln von Oxophenoxyphosphordichlorid mit Anilin in H_2O . —
Disulfidodiphosphorsäurediphenylesterdianilid, $C_{22}H_{22}O_4N_2S_2P_2$. Aus der Thiolsäure
u. 0,1-n. J-Lsg. Aus sd. Ä. Stäbchen u. Nadeln, F. 165°, unl. in W., swl. in k.
A., wl. in sd. A., h. Bzl., Chlf. — *Thiolphosphorsäurephenylester-di-p-phenetidid*,
 $C_{22}H_{17}O_4N_2SP$. Aus A. Prismen, F. 145°. — *Disulfidodiphosphorsäurediphenylester-
di-p-phenetidid*, $C_{26}H_{30}O_6N_2S_2P_2$. Aus sd. A. Stäbchen u. Nadeln, F. 153°, Darst.
analog den entsprechenden Anilinderivv., deren Eigenschaften sie teilen. (Ber.
Dtsch. Chem. Ges. 58. 840—47. Freiburg i. B., Univ.) URBSCHAT.

E. Grischkewitsch-Trochimowski und Ssemenzow, *Kondensation von Alde-
hyden mit Aminomalonsäurenitril*. Aus den Kondensationsprodd. der Blausäure
isoliertes *Aminomalonsäurenitril* kondensiert sich mit Aldehyden nach der Gleichung:
 $R \cdot CHO + NH_2 \cdot CH(CN)_2 = R \cdot CH : N \cdot CH(CN)_2 + H_2O$, wodurch die Anwesen-
heit einer freien NH_2 -Gruppe im trimeren HCN erwiesen ist. — *Aminomalonsäure-
nitril* mit Benzaldehyd kondensiert liefert *Verb.* $C_{10}H_7N_3$, braune Krystalle, F. 190°
(Zers.) l. in A., wl. in Ä., unl. in W., mit Salicylaldehyd *Verb.* $C_{10}H_9ON_3$, grün-
gelbe Nadeln, F. 235° (Zers.), l. in A., wl. in W., mit Anisaldehyd *Verb.* $C_{11}H_9ON_3$,
gelbe Krystalle, F. über 280°, wl. in allen gebräuchlichen Lösungsm., mit Benzoyl-
chlorid *Verb.* $C_{10}H_7ON_3$, gelbe Krystalle, F. ca. 220° (Zers.), l. in A. u. Ä. (Journ.
Russ. Phys.-Chem. Ges. 55. 547. 1924. Univ. Kiew.) TAUBE.

Gustav Heller und Gerhard Spielmeier, *Isomerie des m-Nitrophenylanilino-
essigsäurenitrils*. (Vgl. S. 301.) Kondensation von Nitromandelsäure mit Anilin bei
Ggw. von Cyankalium liefert ein Gemisch einer farblosen u. einer gelben Substanz
(I u. II). Eine m-chinoide Umlagerung kommt wegen mangelnder Alkalinlöslichkeit
nicht in Betracht. Die gelbe *Verb.* liefert ein salzsaures Salz, das auch aus der
farblosen entsteht u. mit Soda die gelbe Form zurückbildet. Dieser kommt
Formel II zu, während Formel III weniger wahrscheinlich ist. Das analoge
m-Chlorphenylanilinoessigsäurenitril wurde nur in der farblosen Form erhalten.
 $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot NH \cdot C_6H_5$ $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH - N \cdot C_6H_5$ $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH - NH \cdot C_6H_5$

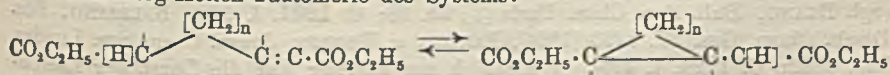
I CN

II CH—N

III C≡N

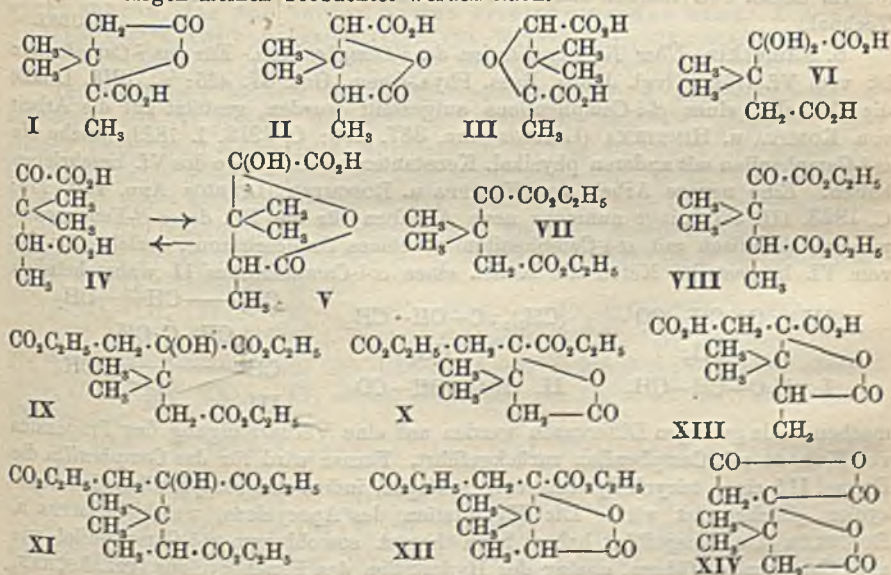
Experimentelles (ausgeführt von Gerhard Spielmeier). *m-Nitrophenyl-
anilinoessigsäurenitril*, $C_{14}H_{11}O_2N_3$. 3 g m-Nitromandelsäurenitril u. 1,9 g Anilin in
10 g A. mit wenig KCN versetzt. Durch Umkrystallisieren: aus A. nur gelbe
Form. Nadeln F. 102°; aus mit Lg. versetztem Toluol farblose Form. Nadeln
F. 90°, nach dem Erstarren F. 102°. — *Acetylderiv.*, $C_{16}H_{13}O_2N_3$, Nadeln F. 142,5°. —
m-Chlorphenylanilinoessigsäurenitril, $C_{14}H_{11}N_2Cl$, F. 83°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58.
838—40. Leipzig, Univ.) URBSCHAT.

John William Baker, *Ring-Ketten-Tautomerie*. XIII. *Dreikohlenstoff-Ring-
ketten-Tautomerie in einem Brückenringssystem*. (XII. vgl. KON, SMITH u. THORPE,
Journ. Chem. Soc. London 127. 567; C. 1925. I. 2623.) Vff. untersuchen die Drei-
kohlenstoff-Ring-Ketten-Tautomerie des Systems:



für den einfachsten Fall, in dem $n = 1$ ist. Im Hinblick auf das natürliche V.
von Δ^3 . u. Δ^4 -Caren, war es angebracht, die Stabilität des cyclo-Propanringes da-
durch zu erhöhen, daß zwei Valenzen in einem cyclo-Hexanring untergebracht

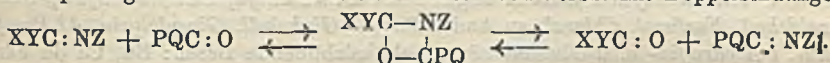
Balbianoschen Säure vom F. 120° allein gewonnene Lactonsäure zeigte den F. 162 bis 163° u. ließ sich nicht, wie BALBIANO angibt, in zwei Komponenten spalten. BLANCS Lactonsäure hat Formel I u. existiert nur in einer inakt. Form. Sie ist das Hauptprod. bei der Monobromierung der α,β,β -Trimethylglutarsäure. Es muß richtig gestellt werden, daß die von PANDJA u. THORPE (l. c.) beschriebene Lactonsäure vom F. 165,5–166° nicht Formel II, sondern I hat, u. umgekehrt die bei 163° schm. Säure nicht I, sondern II. Die von BALBIANO aufgestellte Oxidformel III ist daher unzutreffend; vielmehr zeigt die Verb. tatsächlich keto-cyclol-Tautomerie (IV \rightleftharpoons V). Zur Erhärtung wurden vergleichende Verss. mit den nächst niederen Homologen ausgeführt. Die früher dargestellte Dicarbonsäure der hydratisierten Form VI kann leicht in den entsprechenden Diäthylester übergeführt werden, der bemerkenswerterweise kein Hydratwasser enthält u. daher die Struktur VII besitzt. Auch BALBIANOS Säure kann in den Diäthylester verwandelt werden, der demnach nur die Struktur VIII besitzen kann. Wird der Ketoester VII mit Bromessigester u. Zink behandelt, so entsteht ein Oxytricarbonsäureester IX, der durch Dest. A. verliert u. das Lacton eines zweibas. Säureesters (X) liefert, das nur in einer inakt. Form existieren kann. Andererseits geht der Ester VIII auf gleiche Weise über XI in das Lacton der zweibas. Säure XII über, von dem zwei stereoisomere Modifikationen möglich sind (F. 86° u. F. 115°), die, wenn gemischt, den F. stark herabdrücken, was die Ansicht bestärkt, daß BALBIANO nicht die beiden stereoisomeren Formen von II isoliert haben kann. Durch Verseifung geben die beiden stereoisomeren Ester die gleiche Säure vom F. 178° (XIII); außerdem erhält man aus dem Lacton vom F. 115° noch eine zweite isomere Säure vom F. 140°, wahrscheinlich die cis-Form. Auch der Ester X wird verseift zu dem Anhydrid XIV. Es wird auf den Einfluß der molekularen Konfiguration auf die Hydratbildung u. deren Zusammenhang mit der Mutarotation u. dem tautomeren Wechsel in Lsg. oder im fl. Zustand hingewiesen, wie er hier in so unterschiedlicher Weise in den beiden homologen Reihen beobachtet werden kann.



Versuchsteil. β,β -Dimethyl- α -oxo-n-butan- α,γ -dicarbonsäure (Druckfehler im Original), (Balbianosche Säure), $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$, Darst. nach der Vorschrift von BALBIANO (l. c.); doch wurde die Oxydation bei 28–30° ausgeführt (4–6 Wochen). Ausbeute:

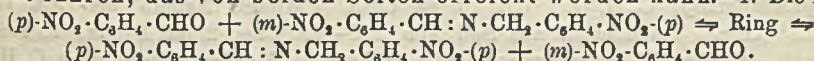
A. Roux und Jh. Martinet, *Perylen*. (Forts. u. Schluß zu Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1924. 340; C. 1925. I. 1599.) Angaben über N-Substitutionsprodd. von Perylentetracarbonsäureimiden, halogenierte Perylentetracarbonsäureimide, Nitrierungs- u. Oxydationsprodd. von Perylentetracarbonsäurediimiden, verschiedene Farbstoffe nach KARDOS, Farbstoffe aus Perylenchinonen. Literaturzusammenstellung. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1925. 65—68. 103 bis 105.)

Christopher Kelk Ingold, *Die additive Bildung viergliedriger Ringe*. VII. *Die Synthese und Spaltung einiger Dimethylen-1,3-oxaimine*. (VI. vgl. C. K. INGOLD u. WEAVER, Journ. Chem. Soc. London 127. 378; C. 1925. I. 1997.) Zur Unters. kommen Gleichgewichtsarkk., die mit der B. u. Spaltung von Ringen des Typus I in Beziehung stehen. Solche Ringe entstehen aus Carbonylverb. u. Azomethinen, u. ihre Spaltung veranlaßt die B. zweier Klassen von Verb. mit Doppelbindungen:

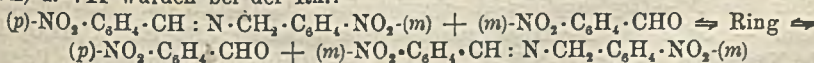


Die intermediären Ringe vom Typus I konnten wegen ihrer außerordentlichen Instabilität als solche nicht gefaßt werden, während in früheren Fällen der ebenfalls recht instabile Ring II gerade noch isoliert werden konnte. Die Vereinigung von Azomethinen u. Carbimiden [führt nur zu Verb. des Typus II. Die Dimethylen-1,3-oxaiminringe (Typus I), in welchen die Polaritäten konkordant sind, stellen somit instabile Verb. vor, während die isomeren Dimethylen-1,2-oxaimine (Typus III), in welchen die Polaritäten diskordant sind, [fast die stabilsten viergliedrigen Heterocyclen darstellen, die in letzter Zeit untersucht wurden.]

Versuchsteil. I. Additive Rkk. zwischen Carbonylverb. u. Azomethinen, die zu einem Gleichgewicht führen, das von beiden Seiten erreicht werden kann. 1. Die Rk.:

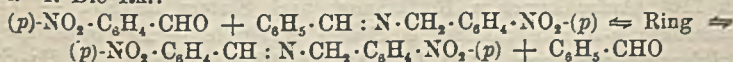


Äquimolekulare Mengen von *p*-Nitrobenzaldehyd (IV) u. *m*-Nitrobenzyliden-*p*-nitrobenzylamin (V) wurden in Essigester, Chlf. oder absol. A. gemischt. Nach einigen Tagen wird eingeeengt u. entsprechend die Lsg. angeimpft. Es schied sich in beträchtlicher Menge *p*-Nitrobenzyliden-*p*-nitrobenzylamin, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$ (VI), aus. Außerdem wurde *m*-Nitrobenzaldehyd (VII) isoliert, nicht aber ein heterocycl. Ring. — Obige Rk. konnte auch in umgekehrter Richtung durchgeführt u. die entsprechenden Prodd. isoliert werden. — 2. Aus *p*-Nitrobenzyliden-*m*-nitrobenzylamin (VIII) u. VII wurden bei der Rk.:

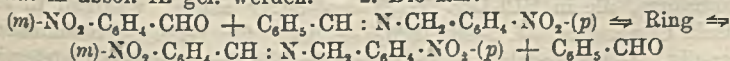


die Prodd. der rechten Seite des Gleichgewichts *m*-Nitrobenzyliden-*m*-nitrobenzylamin, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$ (IX), u. IV, ebenso umgekehrt aus IX u. IV die Verb. VII u. VIII isoliert.

II. Rkk., welche zugunsten einer unl. Komponente entschieden werden. 1. Die Rk.:

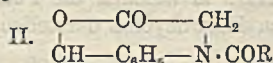
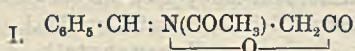


verläuft prakt. vollständig von links nach rechts, wenn IV u. Benzyliden-*p*-nitrobenzylamin in absol. A. gel. werden. — 2. Die Rk.:



nimmt den gleichen Verlauf wie sub 1; man arbeitet in stärker konz. Lsg. u. erhält Verb. V in 80%ig. Ausbeute, Benzaldehyd in 90%ig. Ausbeute. — 3. Analog geht die Rk. zwischen IV u. *Benzyliden-m-nitrobenzylamin* vonstatten, wenn unter obigen Bedingungen gearbeitet wird. Wenn die krystalline Ausscheidung von VIII beendet scheint, wird durch Verdunstenlassen bei gewöhnlicher Temp. die Rk. von links nach rechts beendet. — Im gleichen Sinne findet die Rk. zwischen VII u. *Benzyliden-m-nitrobenzylamin* statt, wobei IX u. Benzaldehyd isoliert wurden. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1141—45. Leeds, Univ.) HORST.

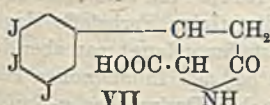
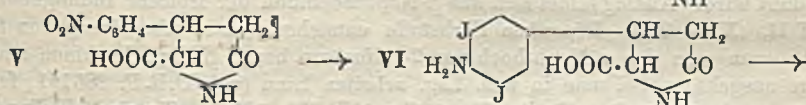
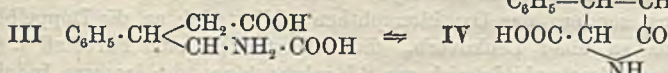
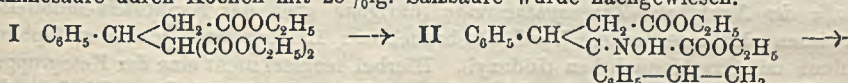
Max Bergmann, Hellmut Enßlin und Leonidas Zervas, Über die Aldehydverbindungen der Aminosäuren. Vff. erhielten aus Salzen von Aminosäuren u. Aldehyden in wss. Lsg. N-aldehydaminosaure Salze, $R \cdot CH : N \cdot CHR'COOMe'$ bzw. $(R \cdot CH : N \cdot CHR'COO)_2Me''$ (Me' = einwertiges, Me'' = zweiwertiges Metall oder Radikal). An Aldehyden wurden angewandt: *Benzaldehyd*, *Salicylaldehyd*, *p-Nitrobenzaldehyd*, *Furfurol*, *Chloral*, an Aminosäuren: *Glykokoll*, *Glycylglycin*, *d,l-Phenylalanin*, *l-Asparagin* u. *d-Glutaminsäure*, als salzbildende Basen: Ba, Ca (in Form der Hydroxyde oder Acetate) oder *Brucin*. Diese Basen können entfernt u. dafür Säurereste eingeführt werden. Für das schon von SCHEIBLER u. BAUMGARTEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1372; C. 1922. III. 359) dargestellte *Acetylbenzylidenglycin* bevorzugen Vff. die Oxazolidonformel II. vor der Betainformel I., weil sie die geringe Löslichkeit der Verb. in W., große Löslichkeit in CCl_4 , Flüchtigkeit im Vakuum, leichte Abspaltung von Benzaldehyd, B. von *Acetursäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, niedrigen F. u. Fehlen salzartiger Eigenschaften besser erklärt.



Versuche. *N-Benzylidenglycin*: *Ba-Salz*, $C_{18}H_{16}O_4N_2Ba + 4H_2O$. Krystallblättchen, ll. in W. u. in CH_3OH , zers. sich allmählich schon in der Kälte mit W.; *Ca-Salz*, $C_{18}H_{16}O_4N_2Ca$. Nadeln. — *2-Phenyl-3-acetyloxazolidon-(5) (N-Acetyl-[N,O-benzylidenglycin])*, $C_{11}H_{11}O_3N$ (II., R = CH_3). Farblose Nadeln aus CCl_4 vom F. 103° (korr.). Nach Dest. aus Bad von 210—220° bei 2 mm Druck, F. 103,5° (korr.). — *2-Phenyl-3-benzoyloxazolidon-(5) (N-Benzoyl-[N,O-benzylidenglycin])*, $C_{16}H_{15}O_3N$. Farblose Prismen, zuerst aus A. u. PAe., dann aus Essigester u. PAe. vom F. 134,5—135° (korr.). — *Ba-Salz des N-o-Oxybenzylidenglycins*, $C_{18}H_{16}O_6N_2Ba$. Nadeln, wl. in k. W., citronengelbe Blättchen aus w. W. auf Zusatz von A. u. Ä. — *Ba-Salz des N-Furfurylidenglycins*, $C_{14}H_{12}O_6N_2Ba + H_2O$. Gelbliche Nadeln, sl. in W.; Salz kann aus 70%ig. A. durch Bzl. abgeschieden werden. — *Ba-Salz des o-Oxybenzyliden-d,l-phenylalanins*, $C_{22}H_{20}O_6N_2Ba$. Blättchen, sl. in W. — *Ba-Salz des N'-Benzyliden-[N-glycylglycins]*, $C_{22}H_{22}O_6N_4Ba$. Nadelchen, ll. in W. — *Ba-Salz des N'-o-Oxybenzyliden-[N'-glycylglycins]*, $C_{22}H_{22}O_6N_4Ba$. Citronengelbe Nadeln. — *Salze der N-o-Oxybenzyliden-l-asparaginsäure*: *Ba-Salz*, $C_{11}H_9O_6NBa$. Gelbe Nadelchen. — *Brucin-Salz*, $C_{57}H_{85}O_{13}N_5 + 10H_2O$ (?). Citronengelbe Prismen oder Tafeln. F. des wasserfreien Salzes 145° (Aufschäumen), wl. in W.; wird von A. zers.; l. in CH_3OH , scheidet sich daraus ab, anscheinend unter Abgabe von 1 Mol. Brucin u. Aufnahme von CH_3OH (Verb. $C_{65}H_{81}O_{10}N_5$). — *Brucinsalz der N-p-Nitrobenzyliden-l-asparaginsäure*, $C_{57}H_{83}O_{14}N_6$. Blaßgelbe Nadeln oder Prismen. F. gegen 116° (Aufschäumen u. Rotfärbung) nach Sintern bei 95°. — *Verb. aus d-Glutaminsäure, p-Nitrobenzaldehyd u. Brucin*, Krystalle. — *Brucinsalz der N-Trichloräthylidenasparaginsäure*, $C_{52}H_{58}O_{12}N_5Cl_3$, farblose Nadeln. — *Ba-Salz der N-o-Oxybenzyliden-d-glutaminsäure*, $C_{12}H_{11}O_6NBa$. Zur Anwendung kam natürliche d-Glutaminsäure, die in HCl-Lsg. $[\alpha]_D^{20} = +30,36^\circ$ zeigte, während E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2469 [1899]) $+30,45^\circ$ für seine d-Glutaminsäure aus Casein angibt. Gelbe Nadeln. — *Brucinsalz der N-o-Oxybenzyliden-d-glutaminsäure*,

$C_{68}H_{85}O_{13}N_5$. Aus CH_3OH in citronengelben Tafeln vom F. 148° (Aufschäumen). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1034—45. Dresden, Kaiser WILHELM-Inst. f. Lederforsch.)

Charles Robert Harington, *Synthese der 3,4,5-Trijodphenylpyrrolidoncarbonsäure, einem möglichen Isomeren des Thyroxins*. Nach KENDALL (vgl. KENDALL u. OSTERBERG, Journ. Biol. Chem. 40. 265; C. 1920. III. 343) ist Thyroxin, der wirksame kristalline Bestandteil der Schilddrüse, eine Trihydrotrijodoxyindolpropionsäure. U. a. sprechen jedoch seine Beständigkeit gegen Säuren u. Oxydantia gegen diese Konst. Vf. sieht das Thyroxin als Deriv. der Glutaminsäure an, da die leicht verlaufende Umlagerung β -Phenylglutaminsäure (III) \rightleftharpoons Phenylpyrrolidoncarbonsäure (IV) neben der Keto-enol-Tautomerie des Thyroxins auch seine „offene Ring“-Form erklären würde u. beide Verb. die Fichtenspankr. geben. — Die synthet. dargestellte 3,4,5-Trijodphenylpyrrolidoncarbonsäure, $C_{11}H_8O_3NJ_3$ (VII), (Bruttoformel für Thyroxin nach KENDALL $C_{11}H_{10}O_3NJ_3$) ist physiolog. unwirksam. B. einer Aminosäure durch Kochen mit 25%ig. Salzsäure wurde nachgewiesen.



Versuche. Verb. I aus Zimtsäure- u. Malonsäureäthylester (+ Na), $Kp_{15} 220^\circ$. — α -i-Nitroso- β -phenylglutarsäureäthylester, $C_{15}H_{19}O_5N$ (II), mit Äthylnitrit + Na-Alkoholat; nicht dest. Fl. — α -i-Nitroso- β -phenylglutarsäure, $C_{11}H_{11}O_5N$; aus

Eg. mit Bzl. gefällt, derbe Nadeln oder lange Prismen, F. 129 — 130° unter Zers. — β -Phenylglutaminsäure (III). Aus vorst. Verb. + Na-Amalgam; aus W. Platten, unl. in A.; erweicht bei 170° , F. unter W.-Verlust 179° . — α -Benzoylamino- β -phenylglutarsäure, $C_{18}H_{17}O_5N$; aus W. farblose Nadeln; ll. in A., zl. in Ä.; F. 171 — 172° . — Phenylpyrrolidoncarbonsäure, $C_{11}H_{11}O_3N$ (IV); aus III durch 6-std. Kochen in wss. Lsg.; aus A. lange Nadeln u. kleine Prismen; F. $196,5$ — $197,5^\circ$. Umlagerung in III durch 4-stdg. Kochen mit 50%ig. Salzsäure. — p-Nitrophenylpyrrolidoncarbonsäure, $C_{11}H_{10}O_5N_2$ (V); aus A. Platten; F. 252° (Zers.). — p-Aminophenylpyrrolidoncarbonsäure, $C_{11}H_{12}O_3N_2$; durch Red. mit $FeSO_4 + Ba(OH)_2$; aus A. Nadeln; F. 254° (Zers.). — 3,5-Dijod-4-aminophenylpyrrolidoncarbonsäure, $C_{11}H_{10}O_3N_2J_2$ (VI); aus 50%ig. A. glänzende, schwach strohgelbe Kristalle, F. 234° (Zers.). — 3,4,5-Trijodphenylpyrrolidoncarbonsäure (VII); Darst. durch Zugeben von $NaNO_2$ zu VI in H_2SO_4 u. Versetzen mit konz. NaJ-Lsg. bei 0° ; aus 80%ig. A. farblose Nadeln; zl. in h. A., unl. in W.; F. 247° (Zers.) (Journ. Biol. Chem. 64. 29—39. London, Univ. College Hosp. Med. School.)

LOHMANN.

S. Keimatsu und S. Inoue, *Eine Bildungsweise des N-Methylskatols*. Die Verb. wurde nach dem Vorgange von RÄTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 715; C. 1924. I. 2516) durch Erhitzen von N-Methylanilin (2 Molen) mit Chloracetonacetal (1 Mol) im Rohr auf 260° erhalten. Bei Anwendung von Chloraceton wurde kein Indol-deriv. gewonnen. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. Nr. 518. 2—3.) SPIEGEL.

Costin Nenitzescu, *Über eine neue Indolsynthese*. Red. von o- ω -Dinitrostyrol führt — vermutlich über das Oxim des o-Aminophenylacetaldehyds — zu Indol

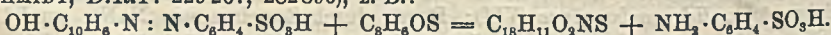
statt zu dem erwarteten Oxim des o-Nitrophenylacetaldehyds. — Beste Ausbeute an Indol bei Red. mit Fe-Feile u. verd. Essigsäure. Bei Red. mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in alkal. Lsg. bildet sich *Indigo*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1063—64. München, Techn. Hochschule.)

SCHUSTER.

Harold King, *Die Indigoformel* Vf. hält die Indigoformel von LOWRY (Chemistry and Ind. 44. 230; C. 1925. I. 1729), die schon von SCHOLL 1920 aufgestellt wurde, nicht für geeignet, die Rkk. des Indigos zu erklären. (Chemistry and Ind. 44. 285.)

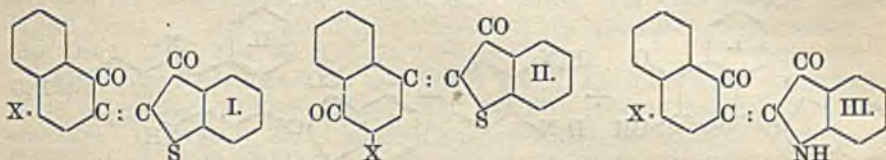
BEHRLE.

P. Friedländer †, *Über indigoide Farbstoffe der Naphthalinreihe*. Das Verf. der Kondensation von α -Naphtholen mit freier 2-Stellung mit Isatinchlorid oder Isatinanilid, das so leicht zu indigoideen Farbstoffen der Naphthalin-Indolreihe führt, liefert, auf entsprechende Thionaphthenderivv. übertragen, unbefriedigende Resultate. 2,2-Dibrom-3-ketodihydrothionaphthen verliert so leicht Br, daß es bei der Rk. mit α -Naphthol nur in Thioindigo übergeht. Oxythionaphthen-2-arylamide zeigen viel geringere Kondensationsneigung als Isatinanilid. Für die Darst. *indigoider Farbstoffe der Naphthalin-Thionaphthenreihe* (übrigens auch der Naphthalin-Indolreihe) erwiesen sich zwei andere Verf. als brauchbar: 1. Kondensation von α -Naphthochinon mit Oxythionaphthen (Indoxyl). Hierbei reagiert nicht eine der Ketogruppen des Chinons, sondern das Oxythionaphthen addiert sich an die Doppelbindung des Chinonkerns zu einer Leukoverb., die äußerst leicht zum Farbstoff I. ($\text{X} = \text{OH}$) oxydiert wird. Analog bildet sich aus β -Naphthochinon der isomere Indolignonfarbstoff II. ($\text{X} = \text{OH}$). Dieselben Farbstoffe entstehen (unter Abspaltung von SO_2), wenn man von der α -Naphthochinon-2-sulfosäure bzw. β -Naphthochinon-4-sulfosäure ausgeht, wobei man in wss. Lsg. arbeiten kann (vgl. D.R.P. 286151, ferner SACHS u. OEHOLM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 955 [1914]). Sie sind alkaliunecht, wahrscheinlich besitzen nur die Salze indigoide, die freien Farbstoffe dagegen naphthochinoide Struktur. Zu alkaliechten Küpenfarbstoffen gelangt man aber durch Austausch des OH gegen NHR, was besonders glatt bei den Indolignonen II. gelingt. An Stelle von α -Naphthochinon lassen sich auch N-Derivv. des α -Naphthochinonimids verwenden, besonders gut die α -Naphthochinonanile. Man erhält so indigoide Farbstoffe vom Typus I. ($\text{X} = \text{NHR}$). Für jene Anile wird eine neue, allgemein brauchbare Darst. angegeben: Kondensation von α -Naphthohydrochinon mit aromat. Aminen zu 1,4-Arylaminonaphtholen u. Oxydation dieser in alkal. Lsg. Analog den α -Naphthochinonanilen scheinen auch Indophenole u. Indamine des α -Naphthols mit Oxythionaphthen zu reagieren, es entstehen schwarzblaue Küpenfarbstoffe. Zur Gewinnung der analogen Naphthalin-Indolfarbstoffe III. ($\text{X} = \text{NHR}$) ist das Verf. wenig geeignet, da ein großer Teil des Indoxyls von den Naphthochinonanilen zu Indigo oxydiert wird. Die Farbstoffe bilden sich aber glatt aus 1,4-Arylaminonaphtholen u. Isatinanilid. — 2. Umsetzung von α -Naphthyl-p-azofarbstoffen mit Oxythionaphthen, Indoxyl u. deren Derivv. (vgl. BUCHERER u. SCHMIDT, D.R.P. 229267, 282890), z. B.:



Der Azofarbstoff scheint in der tautomeren Chinonhydrazonform zu reagieren. Es entstehen indigoide Farbstoffe vom Typus I. ($\text{X} = \text{NH}_2$). Das Verf. eignet sich besonders für in 5, 6, 7 oder 8 substituierte Naphtholazofarbstoffe. Die neuen Farbstoffe können in der NH_2 -Gruppe acyliert, aber nicht diazotiert werden. Ein solcher indigoider Azofarbstoff (III., $\text{X} = \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$) konnte indessen aus α -Naphtholazobenzol u. Isatinanilid dargestellt werden (vgl. BUCHERER u. SCHMIDT, D.R.P. 245281); die Azogruppe wird in der alkal. Hydrosulfitkürpe reduziert. — Von den neuen indigoideen Farbstoffen sind die einfachsten Vertreter blauviolett bis reinblau, N-haltige Substituenten vertiefen die Farbe durch grün bis schwarz. Einige haben in der Küpenfärberei Verwendung gefunden.

3-Oxy-1-naphthalin-2'-thionaphthenindolignon, $C_{18}H_{10}O_2S$ (II., X = OH). Aus β -Naphthochinon u. Oxythionaphthen in verd. A., mit Soda alkalisieren, Luft durchleiten, das blaue Na-Salz mit Essigsäure zerlegen. Braunviolette Nadeln aus Nitrobenzol. — Acetylverb., $C_{20}H_{12}O_4S$, braunrote Nadeln aus Eg. oder Bzl. — Die folgenden Farbstoffe (II., X = NHR) werden aus dem Oxyfarbstoff mit den betreffenden Komponenten in sd. Eg. dargestellt. — $C_{24}H_{15}O_2NS$. Mit Anilin. Schwarzblaue Nadeln aus Nitrobenzol oder Pyridin, wl. Aus der gelben Hydrosulfitküpe werden Wolle u. Baumwolle blau gefärbt. — $C_{28}H_{17}O_4NS$. Mit Anthranilsäuremethylester.

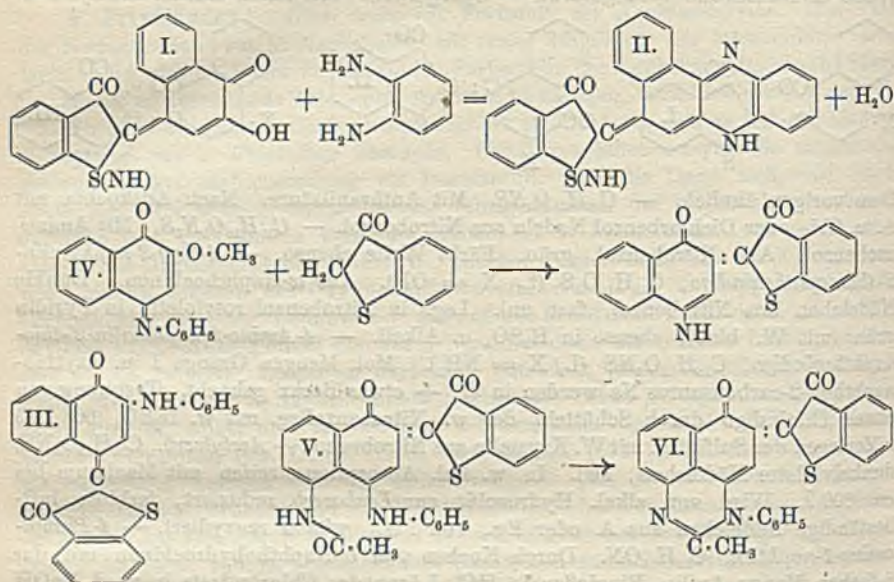


Dem vorigen ähnlich. — $C_{25}H_{15}O_4NS$. Mit Anthranilsäure. Nach Auskochen mit A. u. Tri- oder Dichlorbenzol Nadeln aus Nitrobenzol. — $C_{30}H_{19}O_2N_2S$. Mit Aminoazobenzol. Aus Nitrobenzol, grün. Färbt Wolle ebenso. — 4-Oxy-2-naphthalin-2'-thionaphthenindigo, $C_{18}H_{10}O_2S$ (I., X = OH). Aus α -Naphthochinon. Dunkle Nadelchen aus Nitrobenzol, fast unl. Lsg. in Nitrobenzol rotviolett, in Pyridin grün (mit W. blau), ebenso in H_2SO_4 u. Alkali. — 4-Amino-2-naphthalin-2'-thionaphthenindigo, $C_{18}H_{11}O_2NS$ (I., X = NH_2). Mol. Mengen Orange I u. oxythionaphthen-2-carbonsaures Na werden in W. + etwas Borax gekocht. Trennung von etwas Thioindigo durch Schütteln der w. Nitrobenzollsg. mit w. H_2SO_4 (60° Bé.) u. Zerlegen der Sulfatlg. mit W. Krystalle aus Nitrobenzol. — Acetylverb., $C_{26}H_{13}O_3NS$, dunkelviolette Nadelchen, swl. In w. Bzl. Absorptionsstreifen mit Maximum bei ca. 600 λ . Wird von alkal. Hydrosulfit zur Leukoverb. reduziert, farblose, luftbeständige Nadelchen aus A. oder Eg., von $FeCl_3$ wieder reoxydiert. — 4-Phenylamino-1-naphthol, $C_{16}H_{13}ON$. Durch Kochen von α -Naphthohydrochinon mit der 3-fachen Menge Anilin, Eingießen in HCl, Lösen des Chlorhydrats in verd. NaOH (+ etwas Hydrosulfit), Füllen mit Essigsäure. Nadelchen aus Lg., F. 89—90°, fast unl. in W., wl. in Lg., CS_2 , sonst ll. Na-Salz, Blättchen. Die alkal. Lsg. wird von Luft allmählich, von K_2FeCy_6 sofort zu α -Naphthochinonanil oxydiert. — Methyläther, $C_{17}H_{15}ON$, Nadeln aus A., F. 189°. — 4-p-Chlorphenylamino-1-naphthol, $C_{16}H_{12}ONCl$. Mit p-Chloranilin. Nadeln aus Lg., F. 96°. — Methyläther, $C_{17}H_{14}ONCl$, Nadeln aus A., F. 125°. — Die Farbstoffe bilden sich in guter Ausbeute aus den Anilen u. Oxythionaphthen in sd. Eg. an der Luft. — 4-Phenylamino-2-naphthalin-2'-thionaphthenindigo, $C_{24}H_{15}O_2NS$ (I., X = NHC_6H_5), dunkelblaue Nadelchen aus Nitrobenzol. — 4-Phenylamino-2-naphthalin-2'-indolindigo, $C_{24}H_{16}O_2N_2$ (III., X = NHC_6H_5). Aus Isatinanilid u. 1,4-Phenylaminonaphthol in h. Acetanhydrid. Blaue Nadelchen aus Eg. — p-Chlorderiv., $C_{24}H_{15}O_2N_2Cl$. Aus p-Chlorphenylaminonaphthol. Schwerer l., Ausfärbungen blautichiger. (LIEBIGS Ann. 443. 211—23. Darmstadt, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

Ludwig Sander, [Über indigoide Farbstoffe. Vf. erhält durch Umsatz von 2-Thionaphthen- bzw. 2-(Indol)-1'-(3-oxynaphthalin)-indolignon (I.) mit o-Phenylendiamin eine neue Klasse von Farbstoffen (II.), die als Azine u. auch als Indigoide aufgefaßt werden können. Durch Einw. von Naphthochinonanilen auf Oxythionaphthene werden Farbstoffe von der Formel III. erhalten. Zur Darst. der Anile aus α -Naphtholderivv. wurde als Kondensationsmittel Ammoniak verwandt. Die Umsetzung der Naphthochinonanile mit Oxythionaphthenen verläuft nach 2 Richtungen: Ersatz des Anilrestes unter Abspaltung von Anilin durch den Oxythionaphthenrest oder Ersatz der in o-Stellung zum Carbonylsauerstoff befindlichen

Atomgruppe durch den Oxythionaphthenrest bei Red. des Anilrestes zu Anilinoest. Der Umsatz von Anilen, die in o-Stellung zum Carbonylsauerstoff unsubstituiert sind, verläuft nach der Gleichung IV. Analog reagieren Acetylamino-naphthochinonanile. Unter den so erhaltenen Farbstoffen besitzt das aus 5-Acetylamino-1,4-naphthochinonanil-(4) erhaltene Prod. Interesse, da durch die in 4- u. 5-Stellung befindlichen Substituenten Pyrimidinringbildung ermöglicht wird (V., VI.). — *Acenaphthenon* u. *Anthron* konnten mit Nitrosobenzol kondensiert u. die entsprechenden Anile mit Oxythionaphthenen zu Farbstoffen umgesetzt werden.

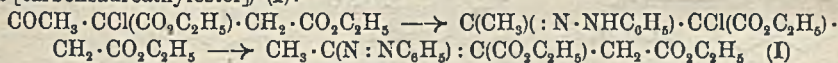


Thionaphthenfarbstoff $C_{24}H_{14}ON_2S$. Aus 2-(Thionaphthen)-1'-(3'-oxynaphthalin)-indolignon u. o-Phenylendiamin. Aus Nitrosobenzol orangefelbe Rhomben, Zers. 250–260°, unl. in k., wss. Alkali, l. in k., alkoh. NaOH mit rotvioletter Farbe. — *Indolfarbstoff* $C_{24}H_{15}ON_2$ analog dargestellt. Aus Eg. orangefelbe Nadeln, F. ca. 290° unter Schwärzung. Zu dieser Rk. können auch substituierte o-Diamine verwendet werden. — *1,4-Naphthochinonmonoanil-(4)*. Zu einer k. konz. alkoh. Lsg. von 5,8 g α -Naphthol setzt man 2 cem konz. NH_4OH u. langsam 4,3 g Nitrosobenzol in 50 cem 96%ig. A. Aus Ä. dicke Tafeln. Analog aus den Acetylverb. des 5- u. 6-Amino-1-naphthols die entsprechenden 5-(Acetylamino)-1,4-naphthochinonmonoanil-(4), $C_{18}H_{14}O_2N_2$, aus absol. A. spießige, braungelbe Nadeln, F. 210° (Zers.), u. 6-(Acetylamino)-1,4-naphthochinonmonoanil-(4), $C_{18}H_{14}O_2N_2$. Aus absol. A. braunrote Nadeln, F. 210–220° (Zers.). — *N-Acetylverb.* des 6-Amino-1-naphthols, $C_{12}H_{11}O_2N$, aus 6-Amino-1-naphthol u. Essigsäureanhydrid in Eg. Aus W. farblose Nadeln, F. 100°. — *Anthrachinonmonoanil*, $C_{20}H_{13}ON$. Aus Anthron in alkal. Lsg. mit Nitrosobenzol in absol. A. Aus A. gelbrote, seidenglänzende Nadeln, F. 123°, ll. in den meisten organ. Lösungsm. — *Acenaphthenchinonmonoanil*, $C_{18}H_{11}ON$, analog dargestellt. Aus A. gelbe, seidenglänzende Nadeln, F. 189–190°. — *Chlorhydrat des 1-Phenyl-2-methyl-7-oxypyrimidin*, $C_{18}H_{15}ON_2Cl$, aus 5-(Acetylamino)-1,4-naphthochinonanil u. $SnCl_2$, aus A. mit etwas HCl lange Nadeln. *Freie Base*, $C_{18}H_{14}ON_2$, durch Zugabe von etwas konz. NH_4OH zu einer konz. alkoh. Lsg. des Chlorhydrats u. Eindampfen. Aus absol. A. Prismen, F. oberhalb 300°.

8-(1-Phenyl-2-methylperimidin)-2-(thionaphthen)-indigo, $C_{26}H_{18}O_2N_2S$, aus 5-(Ace-

tylamino)-1,4-naphthochinonanil-(4) mit Oxythionaphthen. Aus Nitrobenzol dunkelviolette, metallisch glänzende Prismen, I. in Nitrobenzol, A., Ä., mit grüner, in Eg. mit blauer Farbe. — 2-(6-Acetylamino-4-anilinnaphthalin)-2'-(thionaphthen)-indigo. Aus Nitrobenzol schwarze Nadelchen. — 2-(4-Anilinnaphthalin)-2'-(thionaphthen)-indigo. Aus 1,4-Naphthochinonmonoanil-(4) u. Oxythionaphthen. — 2-(4-Anilinnaphthalin)-2'-(indol)-indigo, $C_{24}H_{18}O_2N_2$. Aus 1,4-Naphthochinonmonoanil-(4) u. Indoxyl neben Bis-2-indolindigo; II. in organ. Lösungsm. mit blaugrüner Farbe. — 2-Thionaphthen-9'-anthracenindolignon, $C_{22}H_{12}O_2S$. Anthrachinonanil u. Oxythionaphthen mit Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzen. Aus Xylol gelbrote Nadeln, F. 240° (Zers.). — *Acenaphthenthionaphthenindigo*, aus Acenaphthenchinonmonoanil. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 824—34. Lausanne, Univ.) URBSCHAT.

Alexander Killen Macbeth und David Traill, *Die labile Natur des Halogenatoms in organischen Verbindungen*. XI. *Die Halogenierung von Acetylbernsteinsäureester*. (X. vgl. S. 393.) α -Acetyl- α -chlorbernsteinsäureäthylester wird durch Chlorieren mit Sulfurylchlorid gewonnen u. durch Hydrazinhydrat unter B. von 3-Methyl-5-pyrazolon-4-essigsäureäthylester u. N_2 reduziert. Mit Phenylhydrazin entsteht β -Carbäthoxy- γ -benzolazo- β -pentensäureäthylester (γ -Benzolazo- β -butylen- α , β -bis-[carbonsäureäthylester]) (I):

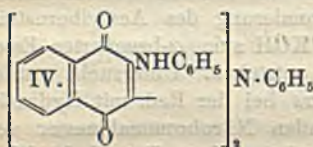
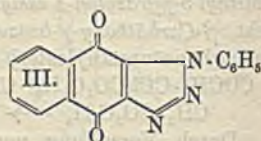
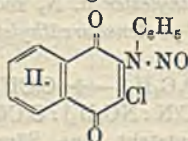
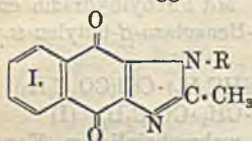


Durch Verseifung von I entsteht eine Säure der wahrscheinlichen Konst. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} : \text{NC}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (II). — Die Bromierung des Acetylbernsteinsäureesters verläuft glatt in einer wss. Lsg. von KOH zum α -bromierten Ester, wobei nur geringe Mengen des γ -Brom-Isomeren entstehen. Untersucht wurden ferner das Verh. des Nitrochlormalonsäureäthylesters bei der Red. mit Hydrazinhydrat. Diese Verb. wurde mit dem entsprechenden Nitrobrommalonester verglichen, der zum Unterschied sehr heftig mit Hydrazin reagiert. Das Verh. dieser Verbb. ist im Zusammenhang mit den Theorien der Polarität von gewissem Interesse. Zur Salzbildung in der aci-Form sind diese Verbb. durch Eintritt des Halogens nicht mehr befähigt. Bei der Br-Verb. macht sich der Einfluß der Polarität bekanntermaßen stark bemerkbar. In den anderen Fällen, in denen das Halogenatom nicht so stark positiv ist, wird ein tautomeres H-Atom erst nach Entfernung einer Carbäthoxygruppe geschaffen, was durch alkoh. NH_3 unter B. der NH_4 -Verb. des Nitrochloroessigsäureäthylesters bewirkt wird.

Versuchsteil. α -Acetylbernsteinsäureäthylester, Öl, Kp.₁₂ 139° aus Chloressigester u. trockenem Na-Acetessigester in Bzl. — Mit Sulfurylchlorid ($\frac{1}{2}$ Stde. Wasserbad) wird α -Acetyl- α -chlorbernsteinsäureäthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Cl}$, als farbloses Öl gewonnen, Kp.₁₂ 140—142° $n_D^{17} = 1,4420$. — Mit Hydrazinhydrat (Red. zu 3-Methyl-5-pyrazolon-4-essigsäureäthylester, F. 166°). — Mit Phenylhydrazin in der Wärme entsteht I, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$, gelbe Nadeln F. 188° aus 90%ig. A. — Verseifung mit alkoh. KOH führt zu der Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2$, F. 164—165° (Zers.), vermutlich γ -Benzolazo- β -butylen- α -carbonsäure (II). — α -Acetyl- α -brombernsteinsäureäthylester, wird erhalten durch Zugabe von Brom in $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ zu einer gekühlten Lsg. von Acetylbernsteinsäureester in wss. n -KOH. Die Hauptfraktion des Reaktionsprod. siedet bei 10 mm zwischen 144—146° u. zeigt $n_D^{17} = 1,4600$. — Nitrochlormalonsäureäthylester, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6\text{NCl}$, Öl vom Kp.₃ 127° entsteht aus der K-Verb. des aci-Nitromalonsäureesters durch Einleiten von Chlor. — Mit 50%ig. Hydrazinhydrat geht die alkoh. Lsg. voriger Verb. ohne jegliche Entw. von Gas in schwachgelbe Krystalle über, die das Hydrazid des Nitrochloroessigsäureäthylesters, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$, F. 120° vorstellen. — Mit alkoh. NH_3 wird aus dem Nitrochlormalonester das NH_4 -Deriv. des Nitrochloroessigsäureäthylesters, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$, farblose Nadeln F. 115° (aus 90%ig. A.) gebildet. Mit verd. H_2SO_4 wird aus letzterem ein Öl erhalten, das den

Kp., 77–88° u. $n_D = 1,4410$ zeigt. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1118–22. Dusham, Univ. u. St. Andrews, Univ.) HORST.

K. Fries und K. Billig, *Über Abkömmlinge des Diamino-2,3-naphthochinons-1,4*. (Vgl. FRIES u. OCHWAT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1291; C. 1923. IH. 444.) Die Acylierung der Arylamino- u. Alkylamino-2-chlor-3-naphthochinone bewirkt, daß die vorher weder mit NH_3 noch Aminen u. Alkoholaten reagierenden Verb. nunmehr mit diesen leicht in doppelte Umsetzung treten. — Das Dianilino-2,3-naphthochinon-1,4 hat mit dem *Indigo* die Atomgruppierung $-OC \cdot C(NH) : C(NH) \cdot CO-$ u. manche Eigenschaften gemeinsam; die Dianilinverb. ist, wie der Indigo, ein auf Wolle u. Baumwolle aufziehender Küpenfarbstoff, wenn auch bei großen graduellen Unterschieden; die Notwendigkeit, nach einem neuen Indigochromophor, eine ortho-chinoide Gruppierung an Stelle der bisher als Chromophor geltenden Gruppierung $-CO \cdot C : C \cdot CO-$, zu suchen (vgl. CLAASZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2079; C. 1916. II. 917), liegt nicht vor; *Indigoformeln* mit der bildlichen Wiedergabe von Nebenvalenzwrkgn. bieten keinen Vorzug vor den gewöhnlichen.



Verss. *Acetamino-2-anilino-3-naphthochinon-1,4*, $C_{18}H_{14}O_3N_2$, aus Acetamino-2-chlor-3-naphthochinon in A. mit sd. Anilin; tiefrote Krystalle, aus A. oder Bzl., F. 200°; fällt aus der blauviolettten Lsg. in k. alkoh. Alkalilaugen beim Ansäuern unverändert wieder aus; bei längerem

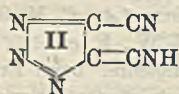
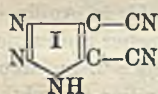
Stehen oder Erwärmen bildet sich I., desgl. beim Schm., beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 u. mit starken Säuren, in Eg.-Lsg. in der Siedehitze auch mit $NaNO_2$; bei gewöhnlicher Temp. bildet sich zunächst das *Acetamino-2-N-nitrosoanilino-3-naphthochinon-1,4*, gelbe Nadeln, F. 129°. — *Acetanilino-2-chlor-3-naphthochinon-1,4*, aus der Anilinverb.; gelbe Blättchen oder Nadeln, aus Bzl., F. 135°. — Gibt in sd. Bzl. mit trockenem NH_3 *Amino-3-acetanilino-2-naphthochinon-1,4*, $C_{18}H_{14}O_3N_2$; gelbe Nadeln, aus A., Tafeln, aus Chlf., F. 187°; Abspaltung der Acetylgruppe gelingt nicht; mit Säuren u. Alkalien B. von I. — Mit Anilin in h. A. ebenso B. von *Anilino-2-acetanilino-3-naphthochinon-1,4*, $C_{24}H_{18}O_3N_2$; rote Blättchen, aus A., F. 157°; wl. in Ä. Die Lsg. in alkoh. Kali ist rotviolett, gibt beim Erhitzen Dianilino-2,3-naphthochinon-1,4. — *Methyl-2-phenyl-3-lin.-naphthimidazolchinon-4,9*, $C_{18}H_{12}O_2N_2$ (I.); gelbe Nadeln, aus Bzl., F. 239°; wl. in Ä., Ä.; unzers. flüchtig; scheidet sich aus der gelbgrünen Lsg. in konz. H_2SO_4 + W. unverändert aus. Mit Hyposulfit u. Alkali entsteht eine orangegelbe Küpe, die bei Luftzutritt zunächst dunkelgrün wird, danach Aufhellung u. Wiederausscheidung des Imidazolchins. — *Methyl-2-phenyl-3-dioxy-4,9-lin.-naphthimidazol*, $C_{18}H_{14}O_4N_2$, aus I. in h. Eg. mit Zn-Staub; farblose Nadeln, aus Bzl.-Bzn., F. 157° (Zers., von 100° ab Sintern); sehr empfindlich gegen Luft-O; II. — *Diacetylderiv.*, farblose Nadeln, F. 182°; gibt beim Verseifen unter Luftzutritt das Chinon zurück. — *Methyl-2-naphthyl-2,3-lin.-naphthimidazolchinon-4,9* (analog I.), gelbe Nadeln, F. 222°. — *N-Nitrosoanilino-2-chlor-3-naphthochinon-1,4* (II.), aus Anilino-2-chlor-3-naphthochinon-1,4 in Eg. + $NaNO_2$, reagiert mit Arylaminen entweder unter Abspaltung der Nitrosogruppe u. Rückbildung des Ausgangsprod. oder unter Austausch des Cl gegen den Arylaminrest; in den so entstehenden Arylaminverb. wird die NO-Gruppe leicht durch H ersetzt. — *N-Nitroso-p-toluidino-2-chlor-3-naphthochinon-1,4*, gelbe Blättchen, aus A.,

F. 140° (gegen 115° Rotfärbung u. Sintern). — *N-Nitroso-p-anisidinoverb.*, orange Blättchen, F. 177° (Zers.; vorher Sinterung). — *N-Nitroso-β-naphthylaminoderiv.*, orange Nadeln, wird gegen 150° schwarz, F. gegen 180°. — *Oxy-3-anilino-2-naphthochinon-1,4*, aus II. mit w. A. u. NaOH oder aus Amino-2-anilino-3-naphthochinon-1,4 mit konz. H₂SO₄ oder aus Amino-2-N-nitrosoanilino-3-naphthochinon-1,4 u. aus dem entsprechenden Anilinderiv. mit alkoh. NaOH; indigoblaue Blättchen, F. 212° (nach starker Sinterung). — *Oxy-3-naphthyl-2'-amino-2-naphthochinon-1,4*, blaue Krystalle, F. 228° nach starker Sinterung. — *Amino-3-N-nitrosoanilino-2-naphthochinon-1,4*, C₁₆H₁₁O₃N₃, aus II. in h. A. mit konz. NH₃ neben III.; gelbe Nadeln, sintert stark bei 138°, wird schwarz unter B. von III.; B. auch aus nachstehender Verb. in k. Eg. mit NaNO₂. Gibt mit Anilin, Pyridin u. dgl. III.; l. in A., Bzl., Eg. Beim Erwärmen mit Alkalien entweicht NH₃, die NH₂-Gruppe wird durch OH, NO durch H ersetzt. — Gibt mit SnCl₂-Eg. *Amino-2-anilino-3-naphthochinon-1,4*, C₁₆H₁₂O₂N₂; indigoblaue Nadeln, aus Bzl. oder Bzn., F. 197°; die Farbe der Lsgg. in A., Ä., Eg. etc. variiert zwischen blauviolett u. kirschrot, bildet mit starken Säuren tiefrote Salze, die leicht hydrolyt. gespalten werden. Aus der roten Lsg. in konz. H₂SO₄ fällt mit W. die entsprechende OH-Verb. aus. — *Phenyl-1-lin-naphthotriazolochinon-4,9* (III.), aus N-Nitrosoanilino-3-amino-2-naphthochinon-1,4 mit sd. Eg.; blaß grünlichgelbe Blättchen, F. 241°; B. auch aus vorst. Verb. in Eg. mit NaNO₂ bei 100°. — *p-Tolyl-1-lin-naphthotriazolochinon-4,9*, grünlichgelbe Nadeln, aus Eg., F. 212°. — *Anilino-2-N-nitrosoanilino-3-naphthochinon-1,4*, C₂₂H₁₆O₃N₃, aus II. in Anilin + verd. HCl; gelbbraune Nadeln, aus Eg. + W., F. ca. 165° (Zers., vorher Sinterung); wl. in Bzn., zll. in A.; mit allen Lösungsmm. beim Erhitzen Zers.; l. in alkoh. NaOH rot; beim Erhitzen dieser Lsg. u. Ansäuern B. von Oxy-2-anilino-3-naphthochinon-1,4. — *Dianilino-2,3-naphthochinon-1,4*, C₂₂H₁₆O₂N₂, aus II. mit Anilin auf dem Wasserbad oder aus der Acetanilino-2-anilino-verb. durch Verseifung; indigoblaue Nadeln, aus Xylol, blauviolette Tafeln, aus Pyridin oder Nitrobenzol; die Lsgg. sind k. meist tiefblau gefärbt, in Anilin saftgrün; in der Siedehitze treten Unterschiede auf: Paraffin dunkelrot, Nitrobenzol u. Anilin rotviolett, Bzl. u. Xylol rein violett, Pyridin blaustichig grün, Chlf. grünstichig blau; beim Erhitzen: rotviolette Dämpfe u. Ausscheidung von tiefblauen Nadeln; läßt sich mit Hydrosulfit verküpen. Gibt mit Essigsäureanhydrid + Acetylchlorid die N-Monoacetyl-, mit NaNO₂ in Eg. das N-Mononitrosoderiv. — *N-Diacetylverb.*, C₂₆H₂₀O₄N₂, gelbe Nadeln, aus Essigsäureanhydrid, bis 240° unverändert, dann braun unter Verpuffung. — *Dianilino-2,3-diacetoxy-1,4-naphthalin*, aus Dianilinnaphthochinon mit Zn-Staub u. h. Essigsäureanhydrid; farblose Stäbchen, aus A., F. 243° (Zers.); wird durch alkoh. NaOH verseift, bei Luftzutritt Übergang in das Chinon. — *Diacetanilino-2,3-diacetoxy-1,4-naphthalin*, C₃₀H₂₆O₆N₂, aus vorst. Verb. mit Zn-Staub u. Essigsäureanhydrid; farblose Nadeln, aus A., von 220° an Dunkelfärbung; gegen 245° Verpuffung nach vorherigem Schmelzen; Verseifung unter Luftzutritt führt zum Dianilinnaphthochinon. — *Phenylbis-anilino-2-naphthochinon-1,4,3,3'-amin*, C₂₈H₂₂O₄N₃ (IV.), aus Dianilino-2,3-naphthochinon-1,4 in konz. H₂SO₄; kornblumenblaue Nadeln, aus Pyridin, F. 268°; wl. in A., ll. in Chlf. — *Anilino-2-p-toluidino-3-naphthochinon-1,4*, aus Acetanilino-2- oder aus II. u. p-Toluidin u. aus Acet-p-toluidino-2- oder N-Nitroso-p-toluidino-2-chlor-3-naphthochinon u. Anilin; schwarzgrüne Nadeln, aus A., F. 177°. — *Anilino-2-p-anisidino-3-naphthochinon-1,4*, aus Acetanilino-2- oder aus II. u. p-Anisidin; dunkel blaugrüne Blättchen, aus A., F. 180°; Einw. von Anilin auf das N-Nitroso-p-anisidinderiv. führt nur zum Anisidinochlor-naphthochinon. — *2,3-Deriv. des Naphthochinons-1,4: p-Toluidino-p'-anisidino-*, dunkelgrüne Blättchen, F. 170°. — *p-Toluidino-m'-toluidino-*, dunkelgrüne Blättchen, F. 155°. — *Di-p-toluidino-*, indigoblaue Nadeln, F. 179°. — *Anilino-p-aminoanilino-*, blauschwarze Nadeln, F. 197°. — *Acetanilino-2-α-acetessigsäureäthylester-3-naphthochinon-1,4*

$C_{24}H_{41}O_6N$, aus Na in A. mit Acetessigester u. Acetanilino-2-chlor-3-naphthochinon-1,4; gelbe Tafeln, aus A., F. 160°; l. in Ä., sl. in Eg. — *Acetamino-2- α -acetessigsäure-äthylester-3-naphthochinon-1,4*, $C_{18}H_{17}O_6N$, B. analog; gelbe Stäbchen, aus A., F. 143°; in h. Eg. langsam Zers., in h. alkoh. NaOH Entweichen von NH_3 . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1128—38. Braunschweig, Techn. Hochsch.) BUSCH.

E. Grischkewitsch-Trochimowski, *Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aminomalonsäurenitril*. Bei der Diazotierung des Aminomalonsäurenitrils (trimerer Cyanwasserstoff) entsteht *1,2,3-Triazol-4,5-dinitril*, C_4HN_5 , gelbliche Krystalle, F. 145—150° unter teilweiser Zers. u. Sublimation (das Sublimat stellt ein Depolymerisationsprod. des Grundkörpers dar) ll. in W., A. u. Ä., unl. in Lg. u. PAe., Ag-NH₄-K- u. Cu-Salze (am Iminwasserstoff), -*Methyläther*, $C_5H_5N_5$, F. 57,5—58,5°, ll. in A. u. Ä., unl. in W., aus dem Ag-Salz u. Jodmethyl, -*Monoamid*, $C_4H_4O_3N_4$, F. über 275°, durch Verseifen des Nitrils mit HCl, -*Triazolcyanocarbonsäureäthylester* $C_6H_6O_2N_4 = C_2HN_3 \begin{matrix} \text{COOC}_2H_5 \\ \text{CN} \end{matrix}$, F. 114—115°, ll. in W., A. u. Ä., aus dem Nitril in absol. in A. mit HCl, -*1,2,3-Triazol-4,5-dicarbonssäure*, $C_4H_3O_4N_3$, F. 195—200° (Zers.), ll. in W. u. A., wl. in Ä. u. HCl, saures K-Salz, wl. in W. u. Cu-Salz. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 55. 548—50. 1924.) TAUBE.

E. Grischkewitsch-Trochimowski und L. Kotko, *Die Konstitution des Dicyantriazols*. Für das Dicyantriazol sind Formeln I u. II möglich. Das Mono-



methylcyantriazol (vgl. vorst. Ref.) wird zur Dicarbonssäure verseift u. mit CH_3OH verestert. Der *Dimethylester* zeigt F. 83,5—84°, der *Triazol-dicarbonssäuredimethylester*, F.

66—67°, Misch-F. 55—60°, somit ist Methylierung in 1-Stellung eingetreten u. für das *Dicyantriazol* Formel I bewiesen. Ferner wird das zweite, farblose Isomere, das durch Sublimation aus dem gelben Triazol entsteht, untersucht. Aus W. umkrystallisiert, liefert es das gelbe Isomere zurück. Mit Diazomethan geben beide dasselbe *Methylcyantriazol*, so daß gleiche Konst. für beide wahrscheinlich ist. Mit 10% Alkali bei 70° entsteht aus dem gelben Triazol *1,2,3-Triazolcyanocarbonsäure*, F. 215—216°, ll. in A. u. h. W. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 55. 551—53. 1924. Kiev, Univ.) TAUBE.

K. Fries und M. Nöhren, *Über Bz-Oxycumaroneverbindungen*. (Vgl. SONN u. PATSCHEKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 96; C. 1925. I. 1076). Im Gegensatz zu KARRER, GLATTFELDER u. WIDMER (Helv. chim. Acta 3. 353; C. 1920. III. 451) bietet die Acetylierung bei keinem der *Oxycumarine* ausreichenden Schutz vor der Bz-Kernhalogenierung. — Die Oxyderiv. der Cumarone bieten die Möglichkeit, die Ursache für die Umwandlung der Cumarone mit starken Säuren in blau gefärbte Verb. zu ergründen, in denen Vff. Phenopyryliumverb. vermuten. — Versuche: *Äthylkohlenensäureester des Methyl-4-oxy-7-cumarins*, $C_{15}H_{13}O_6$, aus β -Methylumbelliferon in $\frac{2}{1}$ -n. NaOH u. Chlorameisensäureäthylester; Nadeln, aus Eg. oder A., F. 102°; leicht verseifbar. — *Äthylkohlenensäureester des Methyl-4-oxy-7-brom-3-cumarins*, $C_{15}H_{11}O_6Br$, aus vorst. Verb. mit Br in Chlf.; Nadeln, aus Eg., F. 144°; l. in A., wl. in Bzn. — *Methyl-4-oxy-7-brom-3-cumarin*, $C_{10}H_7O_3Br$, aus dem Carbäthoxyderiv. mit A. u. verd. NH_3 -W.; Nadeln aus Eg. oder A., F. 215°; wl. in Bzl.; bildet gelbe Alkalisalze, deren verd. Lsgg. blaugrüne Fluorescenz zeigen; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist farblos u. fluoresciert blau. — *Methyl-3-oxy-6-cumarilsäure-2*, aus dem Äthylkohlenensäureester des Methyl-4-oxy-7-brom-3-cumarins in A. mit 5 Tln. 50%ig. KOH u. Ansäuern. — *Äthylkohlenensäureester*, $C_{15}H_{13}O_6$, aus 2 Tln. Oxysäure in 10 Tln. 2-n. NaOH u. 1,1 Tln. Chlorameisensäureäthylester; Nadeln aus Eg., F. 189°. Die Salzlsgg. zeigen blaue Fluorescenz; mit konz. H_2SO_4 entsteht eine farblose Lsg.,

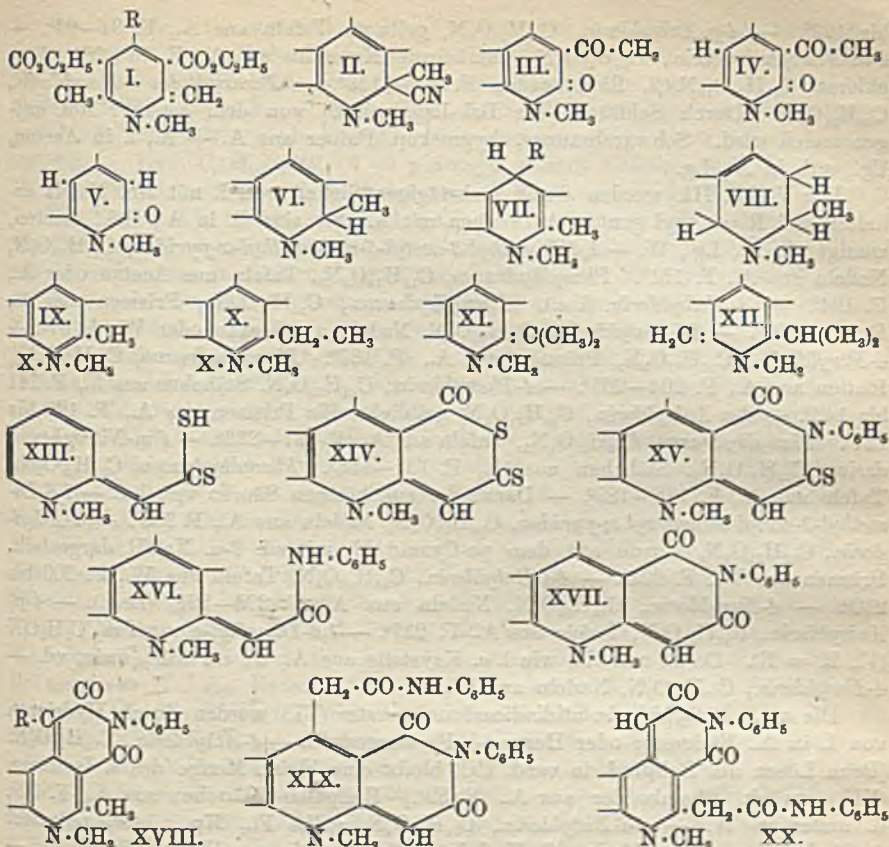
die beim Erwärmen rotviolett wird. — *Methyl-3-oxy-6-cumaron*, aus 1 Tl. Äthylkohlsäureester des Methyl-4-oxy-7-brom-3-cumarins in 2 Tln. sd. W.; Nadeln aus Bzn., F. 103°; die Eg.-Lsg. gibt mit wenig H_2SO_4 u. wenig Bichromat einen dunkelblauen Nd., der bald verschwindet; ähnlich wirkt Perhydrol; gibt in alkal. Lsg. mit Ferricyankalium einen blaugrünen Nd., der rasch verschwindet. — *Äthylkohlsäureester*, $C_{12}H_{12}O_4$, Krystalle aus A., F. 54°; leicht verseifbar; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt starke Grünfluorescenz; wird allmählich rot u. dann violett. — *Benzoylverb.*, Nadeln aus A., F. 102°; schwer verseifbar; gegen H_2SO_4 wie vorst. Verb. — Die Chlf.-Lsg. des Methyloxycumarons gibt mit HCl Blaufärbung u. grün glänzende Krystalle, die in Berührung mit Luft eine dunkelblaue Fl. geben; beim Verdunsten des Chlf. ein blaues Öl, in dem sich unverändertes Methyloxycumaron nachweisen läßt; es hinterbleibt eine schwarze M.; in Eg. ähnliche Rk. — Die Oxyverb. gibt in Ä. mit 70%ig. $HClO_4$ eine Verb. $C_{18}H_{18}O_4$, $HClO_4$; grünlich schillernde Nadeln; wird bei 125° schwarz, bei 450° noch nicht geschm., höher erhitzt verpuffen sie; unl. in W.; aus der blauen Eg.-Lsg. fällt W. ein mißfarbiges Prod.; die alkoh. Lsg. ist rotviolett, die in konz. H_2SO_4 tief blau, nach längerem Stehen violett; die Lsg. in verd. NaOH, tiefblau, wird bald farblos; beim Ansäuern mit HCl fallen blaue Flocken wieder aus (Beziehungen zwischen echten Farbbasen u. Pseudobasen?); die tiefblaue Mutterlauge des Perchlorats gibt nach Abdunsten u. Zusatz von W. ein schwarzes Öl, das nach Auswaschen mit W. rotbraun wird u. in Ä. mit roter Farbe l. ist. Die Lsg. von Cumaron in Eg. gibt mit $HClO_4$ bei Siedetemp. eine blauschwarze M., Cl-frei, wl. — Die *Verbb. aus Methyl-3-oxy-6-cumaron mit Cl u. Br* sind sehr unbeständig u. leicht reduzierbar. — $C_{18}H_{18}O_4Br$, schwarze Krystalle aus Chlf., F. 218° (Zers.); zers. sich an der Luft u. im Exsiccator; wl. in verd. Alkalien nur unter Zers.; macht aus einer KJ-Lsg. J frei; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist zuerst braun, dann rot u. schließlich violett. — $C_{18}H_{18}O_4Cl$, blauschwarze Nadeln, aus Chlf., F. 190° (Zers.); ist beständiger als das Br-Deriv. — *Verb. $C_{18}H_{14}O_4$ (Dioxycumaron?)*, aus dem Br-Prod. mit sd. Aceton; Nadeln, färbt sich bei 240° dunkel, F. 254°; wl. in Bzl., l. in Eg.; B. auch aus dem Br-Prod. mit $SnCl_2$ -Eg. Wird am Licht rasch blau. Die Lsg. in verd. Alkalien fluoresciert stark blau; beständig gegen HCl u. HBr; mit Cl u. Br Rückbildung der Ausgangsstoffe; mit $HClO_4$ u. Eg. Rotfärbung, mit Chromsäure bald verschwindende Blaufärbung, mit $FeCl_3$ B. einer indigoblauen Verb. — *Diacetylverb.*, $C_{22}H_{18}O_6$, Nadeln aus Eg. oder A., F. 222°. — *Dimethyläther*, $C_{20}H_{18}O_4$, Nadeln aus Bzl., F. 191°; wl. in A., l. in Eg. — Das Dioxycumaron gibt in Eg. mit $FeCl_3$ im Überschuß eine Verb. ($C_{18}H_{14}O_4$)₂O; blau mit violetterm Glanz; die violette Eg.-Lsg. wird beim Erhitzen rot, durch $SnCl_2$ nicht entfärbt; zeigt mit NaOH u. A. bald verschwindende blaue Fluorescenz. — *Äthylkohlsäureester des Oxy-7-cumarins*, $C_{12}H_{10}O_6$, aus Umbelliferon; Nadeln aus A. oder Pae., F. 98°. — *Äthylkohlsäureester des Oxy-7-brom-3-cumarins*, $C_{12}H_9O_5Br$, aus Umbelliferon in Eg. mit Na-Acetat u. Br; Nadeln aus A., F. 132°; zll. in Eg. — L. in konz. H_2SO_4 farblos. Gibt mit sd. 50%ig. KOH *Oxy-6-cumarilsäure-2*, Zers. 264°. — *Oxy-7-brom-3-cumarin*, $C_9H_5O_3Br$, aus dem Äthylkohlsäureester mit sd. 10%ig. Na-Acetatlg.; Nadeln aus W., F. 242° (Zers.); wl. in Bzl., ll. in A. Die alkal. Lsgg. zeigen gelbgrüne Fluorescenz, die in konz. H_2SO_4 blaue. — *Äthylkohlsäureester des Methyl-4-oxy-6-cumarins*, $C_{13}H_{12}O_5$, Nadeln aus A., F. 134°. Nach 6-stdg. Erhitzen im Rohr bei 100° mit Br enthält das Rk.-Prod. 1% Br. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1027—34. Braunschweig, Techn. Hochsch.)

BUSCH.

Otto Mumm, *Über Pyridonmethide*. (Mitbearbeitet von K. Behrens, A. v. Fischer-Treuenfeld, G. Hingst, W. Lund, O. Mrozek, J. Sönksen und O. Tonn.) Im weiteren Verlauf der von MUMM u. HINGST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2301; C. 1924. I. 194) begonnenen Unters. wurde eine Anzahl weiterer *Pyridonmethide*

nach dem l. c. angegebenen Verf. dargestellt. Als Ausgangsmaterialien dienen der *Lutidindicarbonsäureester* u. seine nach der Synthese von HANTZSCH gewonnenen γ -Derivv. Die neuen Pyridonmethide besitzen also die allgemeine Formel I. der α -Form, die auch dann die stabilere darstellt, wenn R ein aliph. Rest ist, obwohl in diesem Fall manchmal auch die isomere γ -Form (l. c.) auftritt. So wurde I. (R = CH₃) bereits in zwei Formen erhalten (l. c.), u. in den Lsgg. von I. (R = C₂H₅) sind ebenfalls beide Formen enthalten, wie der Verlauf der Hydrierung gezeigt hat (vgl. Versuchsteil). Auch die *ps-Cyanide* II. (die nicht an den Rkk. teilnehmenden Substituenten sind durch Striche bezeichnet) entstehen glatt u. stützen den l. c. angenommenen Rk.-Verlauf. — Von den zahlreichen Umsetzungen der höchst reaktionsfähigen Verbb. I. sind l. c. bereits die Addition von 2J u. 2H, ferner die Einw. von O u. NaOH angegeben. Die Verbb. mit R = Alkyl sind gegen O vielfach empfindlicher als die mit R = Aryl. Mit NaOH (langsamer auch mit W.) bilden sich die Verbb. III. (Rk.-Verlauf vgl. l. c.), u. zwar ist die Empfindlichkeit von I. hier umgekehrt wie gegen O, so daß bei R = Aryl schon Kochen mit A. genügt, eine Ringspaltung, die ihres ungewöhnlich leichten Eintritts wegen in der Pyridinreihe ohne Analogie ist. Nur I. (R = m-Nitrophenyl) macht eine Ausnahme, indem es mit NaOH unter Abspaltung von CH₃NH₂, CO₂ u. W. eine N-freie schwarze Carbonsäure von noch unbekannter Konst. liefert. Der Abbau von III. führt über die entsprechenden Carbonsäuren zu IV. u. V. (l. c.). Phenylhydrazin in Ä. reagiert auf I. analog wie W. bezw. NaOH, es entstehen die Phenylhydrazone von III. — Bei der Hydrierung von I. bilden sich im allgemeinen die a. Dihydroverbb. VI., doch konnten in einigen Fällen auch die s. Verbb. VII. dargestellt werden. Letztere sind farblos u. sehr schwach bas., erstere gelb, meist bas. u. werden leicht zu den noch stärker bas. Tetrahydroverbb. VIII., jedoch nicht weiter, hydriert, indem sich der H nur an die Enden der Konjugation addiert. — Anlagerung von Säuren an I. führt zu IX., von CH₃J oder (CH₃)₂SO₄ zu X. Läßt man nun auf X. Alkali einwirken, so erhält man homologe Pyridonmethide bezw. -äthide u. aus diesen mittels derselben Reaktionsfolge die noch höheren Homologe XI. bezw. XII., ohne daß damit die Möglichkeiten erschöpft zu sein scheinen. Mittels dieser Rk. läßt sich vielleicht auch entscheiden, ob ursprünglich ein α - oder γ -Pyridonmethid vorlag. — Daß sich *Schwefelkohlenstoff*, *Phenylsenfö* u. *Phenylcyanat* an Pyridonmethide unter B. farbiger Verbb. anlagern, haben bereits SCHNEIDER, GÄRTNER u. JORDAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 522; C. 1924. I. 1932) aufgefunden, doch befriedigt die von ihnen aufgestellte Formel für die CS₂-Verbb. ebensowenig wie die von ROSENHAUER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1291; C. 1924. II. 2160) u. ist durch XIII. zu ersetzen. Denn aus I. u. CS₂ bezw. C₆H₅N·CS (auch C₃H₅N·CS, entgegen SCHNEIDER u. Mitarbeitern) entstehen unter Abspaltung von A. die bicycl. Verbb. XIV. u. XV., u. da diese ebenfalls farbig sind, so müssen in den offenen CS₂-Verbb. die Doppelbindungen ebenso verteilt sein. Da sd. verd. Säuren aus XVI. H₂S abspalten, so kann der S nicht an der Ringbildung beteiligt sein. Mit C₆H₅N·CO sind in den meisten Fällen die primären Anlagerungsprod. XVI. isolierbar, gehen aber leicht in XVII. über. Daß auch hier, wenn R = Alkyl, Isomerie möglich ist, zeigt ein Fall, in dem außer XVII. auch XVIII. erhalten wurde. Die Verb. I. (R = CH₃) lagert nicht nur 1, sondern auch 2 Moll. C₆H₅N·CO an, u. das Additionsprod. liefert beim Ringschluß die beiden möglichen Isomeren XIX. u. XX. Sämtliche bicycl. Verbb. enthalten noch die für I. charakterist. Verteilung der Doppelbindungen, u. auch bei ihnen hellt Salzbildung die Farbe auf. — Die Additionsrkk. von I. lassen sich am besten mit der Radikalformel (l. c.) verstehen, wie am Beispiel des CS₂ gezeigt wird.

Die (CH₃)₂SO₄-Additionsprod. des Lutidindicarbonsäureesters u. seiner 4-Derivv. werden mit ca. 1,1 Mol. (CH₃)₂SO₄ bei 80—90° (2 Stdn.) dargestellt u. am besten



aus Aceton umkrystallisiert. — *4-Äthylderiv.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{NS}$, F. 130,5°. — *4-i-Butyl-*
deriv., $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{O}_8\text{NS}$, Nadeln, F. 115° nach Sintern bei 103°. — *4-Furylderiv.*,
 $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_8\text{NS}$, Nadeln, F. 152—153°. — *4-Phenylderiv.*, $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{NS}$, Tafelchen, F. 150
bis 152°. — Von den Verbb. II. (Darst. l. c.) sind die mit $\text{R} = \text{H}$ u. Aryl in $\bar{\text{A}}$.
u. PAe. unl. — *ps-Cyanid des Lutidindicarbonsäureesters*, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$, Nadeln aus
A., F. 131°. — *4-Äthylderiv.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$, aus Hexan, F. 92°. — *4-i-Butylderiv.*,
 $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2$, Nadeln aus Hexan, F. 67°. — *4-p-Anisylderiv.*, $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}_2$, Tafeln aus
A., F. 117—118°. — *4-m-Nitrophenylderiv.*, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_3$, Prismen aus A., F. 151,5°. —
Darst. der Pyridonmethide I. meist wie l. c. angegeben. Bei $\text{R} = \text{H}$ u. C_2H_5 ist über-
schüssige 30%ig. NaOH notwendig. Bei $\text{R} = m$ -Nitrophenyl muß das ölige Rohprod.
sofort in $\bar{\text{A}}$. aufgenommen werden. Die Salze entsprechen der Formel IX. u. sind farblos.
— *1,6-Dimethyl-3,5-dicarboxäthylpyridonmethid* selbst wurde nicht analysenrein
erhalten. Perchlorat, $\text{C}_4\text{H}_{20}\text{O}_8\text{NCl}$, Nadeln aus A., F. 110°. — *4-Äthylderiv.*,
 $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}$, hellgelbe Nadeln aus A., dann $\bar{\text{A}}$. F. 78°. Perchlorat, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{NCl}$,
Würfel aus A. oder W., F. 111,5°. — *4-i-Butylderiv.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{N}$, gelbe Nadeln aus
Hexan, F. 47°, wird an der Luft zu einem schwarzen Öl oxydiert. Perchlorat,
 $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{NCl}$, Tafeln aus W. u. A., F. 140—141°. Pikrat, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_{11}\text{N}_4$, gelbe Nadeln
aus A., F. 117—118°. — *4-Furylderiv.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{N}$, rotbraune Tafeln aus Hexan,
F. 81°, sehr oxydabel. Perchlorat, Nadeln aus A., F. 156—157°. Pikrat, gelbe
Nadeln aus A., F. 119—120°. — *4-Phenylderiv.*, $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}$, rote Krystalle aus $\bar{\text{A}}$,
dann A., F. 110—111° (Zers.). Perchlorat, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{NCl}$, Stäbchen aus A., F. 191

bis 192°. — *4-p-Anisyllderiv.*, $C_{21}H_{25}O_5N$, gelbrote Tafeln aus A., F. 94—95°. — *4-m-Nitrophenyllderiv.*, $C_{20}H_{23}O_6N_2$, dunkelrote Krystalle aus A., F. 76—78°. Perchlorat, $C_{20}H_{23}O_{10}N_2Cl$, Rhomboeder, F. 158—159°. — *Peroxyd des 4-Furyllderiv.*, $C_{18}H_{21}O_7N$. Durch Schütteln der Bzl.-Lsg. mit O, von dem genau 1 Mol. aufgenommen wird. Schwarzbraunes, hygroskop. Pulver aus A. + Ä., l. in Aceton, Eg., unl. in Ä., Lg.

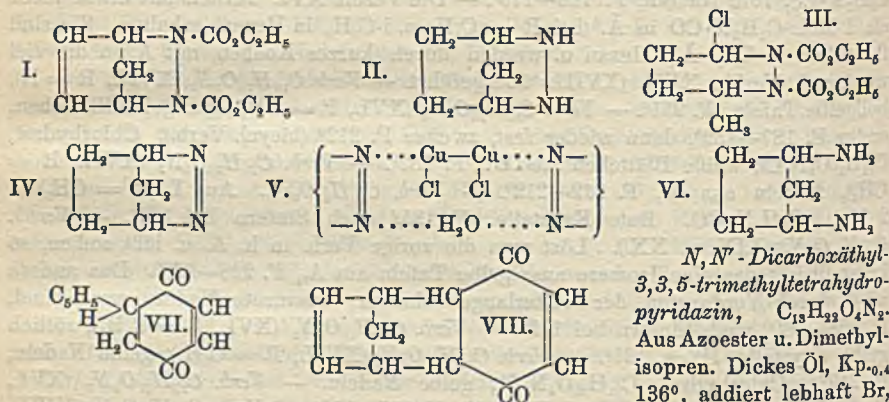
Die Verb. III. werden durch mehrtägiges Stehen von I. mit 2-n. NaOH erhalten, bei R = Aryl genügt Aufkochen mit A. Sie sind ll. in A., Bzl., Aceton, weniger in Ä., Lg. W. — *1,6-Dimethyl-3-acetyl-5-carboxäthyl- α -pyridon*, $C_{12}H_{15}O_4N$, Nadeln aus A., F. 131°. *Phenylhydrazon*, $C_{18}H_{21}O_3N_3$, Tafeln aus Aceton oder A., F. 194°. — *4-Methyllderiv.* (l. c.). *Phenylhydrazon*, $C_{18}H_{23}O_3N_3$, Prismen aus A., F. 191—192°. — *4-i-Butyllderiv.*, $C_{16}H_{23}O_4N$, Nadeln aus Hexan oder W., F. 87°. — *4-Furyllderiv.*, $C_{16}H_{17}O_5N$, Prismen aus A., F. 137°. *Phenylhydrazon*, $C_{22}H_{25}O_3N_3$, Platten aus A., F. 204—205°. — *4-Phenyllderiv.*, $C_{18}H_{19}O_4N$, Stäbchen aus A., F. 141 bis 142°. — *4-p-Anisyllderiv.*, $C_{19}H_{21}O_5N$, gelblichweiße Prismen aus A., F. 126 bis 127°. *Phenylhydrazon*, $C_{25}H_{27}O_4N_3$, Tafeln aus A., F. 231—232°. — *4-m-Nitrophenyllderiv.*, $C_{18}H_{18}O_6N_2$, Stäbchen aus A., F. 137—138°. *Phenylhydrazon*, $C_{24}H_{24}O_5N_4$, Tafeln aus A., F. 188—189°. — Darst. der zugehörigen Säuren vgl. l. c. — *1,6-Dimethyl-3-acetyl-5-carboxyl- α -pyridon*, $C_{10}H_{11}O_4N$, Nadeln aus A., F. 255°. — *4-Äthyllderiv.*, $C_{12}H_{16}O_4N$, wurde aus dem ps-Cyanid II. mit sd. 2-n. NaOH dargestellt. Prismen aus W., F. 201°. — *4-i-Butyllderiv.*, $C_{14}H_{19}O_4N$, Tafeln aus W., F. 209 bis 210°. — *4-Furyllderiv.*, $C_{14}H_{18}O_5N$, Nadeln aus A., F. 220—222° (Zers.). — *4-p-Anisyllderiv.*, $C_{17}H_{17}O_5N$, Tafeln aus A., F. 237°. — *1,6-Dimethyl- α -pyridon*, C_7H_9ON (V., R = H). Darst. aus III. wie l. c. Krystalle aus A., F. ca. 352°, meist wl. — *4-Furyllderiv.*, $C_{11}H_{11}O_2N$, Nadeln aus W., F. 153,5°.

Die *a. N-Methyl-dihydrolutidindicarbonsäureester* (VI.) werden durch Hydrieren von I. in A., Essigester oder Hexan (+ Pt) dargestellt. — *4-Äthyllderiv.*, $C_{16}H_{23}O_4N$. [Beim Lösen des Rohprod. in verd. HCl bleibt eine kleine Menge des s. Isomeren (VII.) zurück, Rhomboeder aus A., F. 89°.] Hellgelbe Blättchen aus A., F. 52°, ll. außer in W. — *4-i-Butyllderiv.*, $C_{18}H_{29}O_4N$, gelbe Fl., Kp._{0.1} 140°, reduziert AuCl₃-Lsg. — *4-Furyllderiv.*, $C_{18}H_{25}O_5N$, gelbe Nadeln aus Hexan, F. 98°, ll. — *4-Phenyllderiv.*, $C_{20}H_{25}O_4N$, gelbe Krystalle aus A., F. 127—128°, ll., wl. in verd. HCl. — *4-p-Anisyllderiv.*, $C_{21}H_{27}O_5N$, gelbe Nadeln aus A., F. 106—107°, ll. außer in Lg., unl. in verd. Säuren. — *4-m-Nitrophenyllderiv.*, $C_{20}H_{24}O_6N_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 112—113°. — *s. N-Methyl-4-furyldihydrolutidindicarbonsäureester*, $C_{18}H_{23}O_5N$ nach VII.). Aus 4-Furyllutidindicarbonsäureestermethylsulfat in W. mit Na-Amalgam + 50% ig. Essigsäure bei 0°. Weiße Nadeln aus Hexan, F. 96°, ll. außer in W. u. k. verd. HCl. — *N-Methyl-4-p-anisyltetrahydrolutidindicarbonsäureester*, $C_{21}H_{29}O_6N$ (nach VIII.). Durch Hydrieren von VI. (R = p-Anisyl) in Eg. (+ Pt). Gelbes Öl, Kp._{1.2} 200—201°. — *2-Äthyl-4-phenyl-6-methylpyridin-3,5-dicarbonsäureesterjodmethylat*, $C_{21}H_{26}O_4NJ$ (nach X.). Aus I. (R = C_6H_5) mit sd. CH₃J. Gelbe Krystalle aus Aceton, F. 167° (Zers.), ll. in W., A., Aceton, Eg., Chlf., wl. in Ä., Bzl., unl. in PAe. — Das zum Vergleich dargestellte *4-Phenyllutidindicarbonsäureesterjodmethylat*, $C_{30}H_{34}O_4NJ$, bildet dem vorigen sehr ähnliche Krystalle, F. 173—174° (Zers.). — Das *Methylsulfat*, $C_{22}H_{29}O_5NS$ (nach X., R = C_6H_5), bildet Stäbchen aus Aceton, F. 160—161°. — *1,6-Dimethyl-4-phenyl-3,5-dicarboxäthylpyridonäthid* oder *1-Methyl-6-äthyl-4-phenyl-3,5-dicarboxäthylpyridonmethid*, $C_{21}H_{25}O_4N$. Aus dem vorigen mit 10-n. NaOH (Kühlung). Aus Ä., dann A., F. 108—110° (Zers.), der Verb. I. (R = C_6H_5) äußerst ähnlich. Perchlorat, $C_{21}H_{26}O_8NCl$, Stäbchen aus A., F. 173°. — *Homologes Pyridonmethid*, $C_{22}H_{27}O_4N$ (XI. oder XII., R = C_6H_5). Aus dem vorigen durch Addition von $(CH_3)_2SO_4$ u. Behandlung des Prod. (F. 160—161°) mit NaOH. F. 107—108°. Perchlorat, $C_{22}H_{28}O_8NCl$, F. 167—168°.

Die Verbb. XIV. werden aus I. u. CS_2 (geringer Überschuß) in A. bei Zimmertemp. dargestellt. — Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{NS}_2$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$), rote Nadeln aus Eg., rhomb. Tafeln aus Aceton, F. 181°. Chlorhydrat, hellgelbe Nadeln, zersetzlich. Perchlorat, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{NClS}_2$, hellgelb. — Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{NS}_2$ ($\text{R} = i\text{-C}_4\text{H}_9$), rotviolette Nadeln aus A., F. 198—200°. Chlorhydrat, gelbe Nadeln, nur in stark saurer Lsg. beständig. — Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{NS}_2$ ($\text{R} = p\text{-Anisyl}$), violette Nadeln aus h. Eg. + h. W., F. 229—230°, l. in Aceton, Eg., Essigester, wl. in A., unl. in Ä., W. HCl-Lsg. gelb. — Die Verbb. XV. werden mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\cdot\text{CS}$ (geringer Überschuß) in Ä. oder Aceton bei Zimmertemp. sehr glatt, meist sofort analysenrein erhalten, so daß sie sich gut zur Identifizierung u. Best. der Pyridinmethide eignen. Sie sind meist wl., in Ä. u. PAe. unl., die Chlorhydrate sind hellgelb, aber nur in Ggw. überschüssiger Säure beständig. — Verb. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ ($\text{R} = \text{H}$), dunkelrote Prismen aus A., F. 261°. Chlorhydrat, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_2\text{ClS}$. — Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$), carminrote Tafeln, F. 264—265° (Zers.). Chlorhydrat, hellgelbe Stäbe. — Verb. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$), rote Nadeln aus Chlf.-A., F. 239° unter Gasentw. Dichlorhydrat, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_2\text{S}$, in Chlf. mit HCl-Gas, gelbe Nadeln. Monochlorhydrat, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_2\text{ClS}$, aus dem vorigen über Natronkalk. Perchlorat, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{N}_2\text{ClS}$, gelbe Nadeln. — Verb. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ ($\text{R} = i\text{-C}_4\text{H}_9$), rote Nadeln aus A., F. 221°. Dichlorhydrat, $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_2\text{S}$, sehr unbeständig. — Verb. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ ($\text{R} = \text{Furyl}$), dunkelrote Nadeln aus A., F. 233—235° (Zers.). — Verb. $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ ($\text{R} = p\text{-Anisyl}$), dunkelrote Nadeln aus h. Eg. + h. W., F. 273° (Zers.). — Verb. $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_3\text{S}$ ($\text{R} = m\text{-Nitrophenyl}$), dunkelrote Nadeln aus A., F. 247° (Zers.). — Verb. aus I. ($\text{R} = \text{CH}_3$) u. $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}\cdot\text{CS}$, rote Nadeln, F. 178—179°. — Die Verbb. XVI. werden mit etwas mehr als 1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\cdot\text{CO}$ in Ä. (bei $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ u. $i\text{-C}_4\text{H}_9$ in Hexan) erhalten. Sie sind ll. außer in W., Ä., Hexan u. werden durch kurzes Kochen mit A. in die viel weniger l. Verbb. XVII. (XVIII.) übergeführt. — Verb. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ (XVII., $\text{R} = \text{H}$), hellgelbe Tafeln, F. 251°. — Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$ (XVI., $\text{R} = \text{CH}_3$), goldgelbe Blättchen, erster F. 137—139°, dann wieder fest, zweiter F. 212° (bicycl. Verb.). Chlorhydrat, $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$, weiße Blättchen aus W., F. 182°. — Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ (XVII., $\text{R} = \text{CH}_3$), Nadeln aus A., F. 212—213°. — Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_3$. Aus I. ($\text{R} = \text{CH}_3$) u. 2 Moll. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\cdot\text{CO}$. Rote Krystalle, F. 135° nach Sintern bei 122°. — Verb. $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_3$ (XIX. u. XX.). Löst man die vorige Verb. in h. A. u. läßt stehen, so krystallisiert das eine Isomere aus; gelbe Tafeln aus A., F. 228—229°. Das andere wird durch Verdunsten der Mutterlauge erhalten; braunrote Nadeln aus Toluol, F. 158—160° nach Sintern bei 145°. — Verb. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_2$ (XVI., $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$), rötlich gelbe Krystalle, F. ca. 131°. — Verb. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$ (XVII., $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$), gelbe Nadeln, F. 217°. Chlorhydrat, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$, gelbe Nadeln. — Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$ (XVI., $\text{R} = i\text{-C}_4\text{H}_9$). In Hexan. Braune Krystalle, F. 117—119°. — Verb. $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$ (XVII., $\text{R} = i\text{-C}_4\text{H}_9$). Aus dem vorigen schon mit k. CH_3OH . Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 227—228°. Chlorhydrat, $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$. — Verb. $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_2$ (XVIII., $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$). Aus demselben Pyridinmethid u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\cdot\text{CO}$ in Ä. Gelbe Nadeln aus Bzl. oder CH_3OH , F. 161°. — Verb. $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2$ (XVI., $\text{R} = \text{Furyl}$), rotbraune Platten aus Bzl., F. 157—158°. — Das bicycl. Prod. bildet ziegelrote Nadeln, F. 257—258°. — Verb. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$ (XVI., $\text{R} = p\text{-Anisyl}$), Tafeln aus Essigester, F. 169°. — Verb. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_2$ (XVII., $\text{R} = p\text{-Anisyl}$), ziegelrote Krystalle aus Eg. + W., F. 295—300°. — Verb. $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{N}_3$ (XVI., $\text{R} = m\text{-Nitrophenyl}$), gelbe Nadeln aus Bzl., F. 151—152°. — Verb. $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_3$ (XVII., $\text{R} = m\text{-Nitrophenyl}$), eosinrote Krystalle aus Eg. + W., F. 283°. (LIEBIGS Ann. 443. 272—309. Kiel, Univ.) LDB.

Otto Diels, Jacob Hansen Blom und Werner Koll, *Über das aus cyclopentadien und Azoester entstehende endo-Methylenpiperidazin und seine Überführung in 1,3-Diamino-cyclopentan*. KW-stoffe mit konjugierten Doppelbindungen wie Dimethylisopren u. cyclopentadien addieren leicht 1 Mol. Azodicarbonsäureester. Die

verschiedenen Möglichkeiten für die Konst. der cyclo-Pentadienverb. werden erörtert. Ihre Eigenschaften, ihr Abbau u. die Tatsache, daß die Anlagerung eines zweiten Mol. Azoester auf keine Weise gelingt, führen zur Formel I., d. h. der Azoester hat sich an die endständigen C-Atome der Konjugation addiert. Dies entspricht der Erklärung, die EULER u. JOSEPHSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 822; C. 1920. III. 244) für die Anlagerung von Isopren an p-Chinon gegeben haben, ist aber im Widerspruch mit der Auffassung von ALBRECHT (LIEBIGS Ann. 348. 31 [1906]) hinsichtlich der Addition von cyclo-Pentadien an p-Chinon. I. nimmt nicht mehr als 2 Br oder 2 H auf. Eliminierung der Carboxäthyle aus dem Hydrierungsprod. führt zur Base II., die als *endo-Methylenpiperidazin* bezeichnet wird. Von HCl wird das Hydrierungsprod. von I. zu III. aufgespalten. Bemerkenswert ist das Verh. von II. gegen wss. Cuprihalogenidlsgg.: es bilden sich prachtvoll rote Cuprohalogenid-Molekülverb. der Dehydroverb. IV., welche selbst farblos u. äußerst flüchtig ist (z. B. V.). Bei energ. Red. wird die N-Bindung in IV. gesprengt unter B. von 1,3-Diamino-cyclo-pentan (VI.), u. zwar müßte, entsprechend den von WILLSTÄTTER u. BOMMER (LIEBIGS Ann. 422. 20; C. 1921. I. 736) entwickelten Anschauungen, die cis-Verb. entstehen. Daß dies tatsächlich der Fall ist, wurde durch Synthese der Base bewiesen. — Auf Grund dieser Ergebnisse wird die Formel VII. von ALBRECHT (l. c.) für das *cyclo-Pentadien-p-chinon* durch VIII. ersetzt (eine entsprechende Formel ergibt sich für das *Di-cyclo-pentadien-p-chinon*), indem auch die Auffassung von STAUDINGER (Die Ketene [1912], S. 59) verworfen wird. Gestützt werden die neuen Formeln durch die Beobachtung, daß die Albrechtschen Verb. glatt 2 bzw. 4 Atome H addieren.



verharzt. — *N,N'*-Dicarboxäthyl-*endo*-methylentetrahydro-pyridazin, C₁₁H₁₆O₄N₂ (I). Aus den Komponenten in Ä. unter zeitweiser Kühlung mit Eiswasser (12 Stdn.). Dickes Öl, Kp_{0,5} 121°, Kp_{1,5} 133°, ll. außer in W., unverändert l. in w. Säuren, addiert lebhaft Br, entfärbt KMnO₄. — *Dibrom-N,N'*-dicarboxäthyl-*endo*-methylentetrahydro-pyridazin, C₁₁H₁₆O₄N₂Br₂. Aus I. mit Br in Chlf. Nadeldrusen aus Ä.-PAe., F. 67°, sll. in A., Ä., fast unl. in W., PAe. — *N,N'*-Dicarboxäthyl-*endo*-methylentetrahydro-pyridazin, C₁₁H₁₆O₄N₂. Durch Hydrieren von I. in A. (+ Pd) unter 1 Atm. Überdruck. Dickes Öl, Kp_{0,18} 120°, Kp_{0,4} 131°, erstarrt langsam zu Krystallen, F. 42°, ll. außer in W., l. in starken Säuren. — *N,N'*-Dicarboxäthyl-3-methyl-6-chloropyridazin, C₁₁H₁₉O₄N₂Cl (III). Aus dem vorigen mit 37%ig. HCl (Rohr, 100°, 1¹/₃—2 Stdn.). Das unter 0,5 mm bei ca. 155° erhaltene zähe Öl wird bei starkem Abkühlen fest. Nadeln aus verd. CH₃OH, F. 90°, ll. außer in W., PAe. — *endo*-Methylentetrahydro-pyridazin-*N*-carbonsäuremethylester, C₈H₁₂O₄N₂. Aus dem Hydrierungsprod. mit 25%ig.

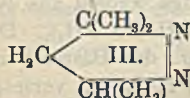
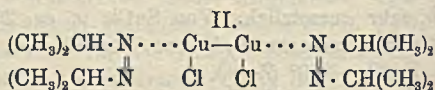
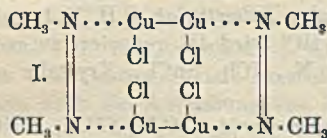
methylalkoh. KOH (Wasserbad). Dickes, hygroskop. Öl von bas. Charakter, Kp.₉ 133°. Pikrat, C₁₈H₁₅O₉N₅, gelbe Nadeln, F. 176—177°. — *endo-Methylenpiperidazin*, C₆H₁₀N₂ (II). Aus dem vorigen mit 25%_{ig}. methylalkoh. KOH (Wasserbad). Niedrig schm., hygroskop., sehr flüchtige, narkot. riechende Krystallmasse, Kp.₁₅ 65 bis 68°, Kp.₇₅ 162°, stark autoxydabel, meist ll. (in W. unter Erwärmung), weniger in Ä. oder PAe., aus denen sie in Nadeln krystallisiert. Wird aus der wss. Lsg. durch Alkali abgeschieden. Starke Base, entw. mit HCl weiße Nebel. Die Salze sind ll. — *endo-Methylendehydropiperidazin-Cuprochlorid*, C₆H₈N₂, CuCl, 1/2 H₂O (V.). Durch Vermischen einer wss. Lsg. von II. mit CuCl₂-Lsg. Dunkelrote, dichroit., zu Sternchen gruppierte Stäbchen aus h. NH₄Cl-Lsg., die hellgelb gefärbt ist u. beim Erkalten weinrot wird, meist wl., etwas leichter in Acetonitril. Wird von KOH unter Abscheidung von CuOH zerlegt, von NH₄OH farblos gel., von HCl zurückgebildet. Die ammoniakal. Lsg. oxydiert sich an der Luft unter Blaufärbung. Der letzte Rest des Krystallwassers wird erst im Vakuum über P₂O₅ bei 80° abgegeben. — *Cuprobromidverb.*, C₆H₈N₂, CuBr, tiefrot, ohne Krystallwasser. — *endo-Methylendehydropiperidazin (cyclo-Azo-cyclo-pentan)*, C₆H₈N₂ (IV.). Aus V. mit konz. NaOH, ausäthern, Ä. vorsichtig abdest. Sehr flüchtige, charakterist. riechende Krystalle aus Hexan oder Methylal, F. 99—99,5°, sll., neutral. *Jodmethylat*, C₆H₁₁N₂J, goldgelb, sehr zersetzlich. Von SnCl₂ u. ca. 20%_{ig}. HCl wird IV. reduziert zu *endo-Methylenpiperidazinchlorhydrat-Stannichlorid*, (C₆H₁₀N₂, HCl)₂, SnCl₄, Krystalle aus W., F. 224—229° (Zers.).

cis-cyclo-Pentylen-1,3-diamindichlorhydrat-Stannochlorid, C₆H₈(NH₂)₂, 2HCl, 2SnCl₄, H₂O (nach VI.). Aus V. mit Sn u. konz. HCl. Seidige Nadeln aus W., F. 172° (wasserfrei). — *cis-cyclo-Pentylen-1,3-biscarbamid*, C₆H₈(NH·CO·NH₂)₂. Die vorige Verb. wird nach Zusatz von konz. NaOH mit Dampf dest., das Destillat mit HCl zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig W. mit K-Cyanat versetzt. Krystalle aus W., F. bei schnellem Erhitzen 230—233°, sonst 217—221°. — *cis-cyclo-Pentan-1,3-dicarbonsäuredimethylester*, C₆H₈(CO₂CH₃)₂. Aus dem Säureanhydrid (vgl. POSPISCHILL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1950 [1898]) mit CH₃OH u. HCl-Gas. Öl, Kp.₁₃ 124—125°. — *Dihydrazid*, C₆H₈(CO·NH·NH₂)₂. Aus dem vorigen mit sd. N₂H₄, H₂O. Krystalle aus 50%_{ig}. A., F. 205—206°. — *Diazid*. Aus dem vorigen in verd. HCl mit NaNO₂ (Kühlung), Öl in Ä. aufnehmen. — *Diurethan*, C₆H₈(NH·CO₂C₂H₅)₂. Die äth. Lsg. des Azids wird vorsichtig eingeengt, mit A. gekocht, der Ä. ganz wegdest., weiter gekocht, dann über H₂SO₄ verdunstet. Teilweise zu Nadeln erstarrendes zähes Öl. — *cis-cyclo-Pentylen-1,3-diamindichlorhydrat* (nach VI.). Aus dem vorigen mit 37%_{ig}. HCl (Rohr, 120—130°, 4 Stdn.). Nadeln. Daraus mit K-Cyanat das *Biscarbamid*, ident. mit dem obigen.

Dihydro-cyclo-pentadien-p-chinon, C₁₁H₈O₂. Durch Hydrieren von cyclo-Pentadien-p-chinon (VII. u. VIII.) in A. (+ Pd) bei 10—11°. Blättchen aus A. (Tierkohle), F. 190—191° nach Sintern bei 185°. — *Tetrahydrodi-cyclo-pentadien-p-chinon*, C₁₁H₁₂O₂. Ebenso aus Di-cyclo-pentadien-p-chinon. Blättchen aus A. (Tierkohle), F. 239—243° nach Sintern bei 220—230°, je nach Schnelligkeit des Erhitzens. (LIEBIGS Ann. 443. 242—62.) LINDENBAUM.

Otto Diels und Werner Koll, *Über Cuprohalogenid-Molekülverbindungen der Azokörper*. Vf. haben untersucht, ob die von DIELS, BLOM u. KOLL (vorst. Ref.) beobachtete B. von Cuprohalogenid-Molekülverb. eine allgemeine Eigenschaft aliph. Azoverb. darstellt u. ob letztere zersetzlichen Körper sich möglicherweise in dieser Form stabilisieren lassen. Die bisher verwirklichten Fälle lassen eine solche Annahme als berechtigt erscheinen. Es konnten die CuCl-Verb. des Azomethans, Azo-i-propans u. 3,5,5-Trimethyldehydropyrazolidins (Trimethyl-cyclo-azopropans) (III.) dargestellt werden. Die erste wird nach I., die zweite nach II. formuliert, die dritte ist noch nicht näher untersucht worden. Die neuen Verb. entsprechen

nach B., Aussehen u. Zus. den im vorst. Ref. beschriebenen Verb., die also analog zu formulieren sind. I. hat scheinbar THIELE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2578 [1909]) schon beobachtet, aber nicht weiter untersucht. II. haben zweifellos LOCHTE, NOYES u. BAILEY (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2556; C. 1923. I. 1392) in Händen gehabt, aber nicht zur Analyse bringen können. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, daß bei der Sandmeyerschen Rk. mehrfach die vorübergehende B. gelber bis rotbrauner Prodd. beobachtet worden ist, die offenbar den obigen Molekülverb. analog sind. — Das Phänomen — B. tief gefärbter Verb. aus farblosen oder sehr schwach gefärbten Komponenten — ist den Erscheinungen der Halochromie zuzuzählen. Auffallend sind der verschiedene Gehalt der Verb. an CuCl, ferner das Versagen der Rk. in manchen Fällen. So wird Hydrazo-ibuttersäure von CuCl₂ zwar zur Azoverb. oxydiert, aber es bildet sich keine Molekülverb., während Hydrazobenzol, Diformyl- u. Diacetylhydrazin u. die Derivv. der Hydrazodicarbonsäure von Cuprihalogeniden überhaupt nicht oxydiert werden. Vielleicht sind räumliche Verhältnisse oder wechselnde Valenzansprüche der verschiedenen Radikale hier entscheidend. — Verss., auf dem neuen Wege das noch unbekante Diimid zu stabilisieren, sind noch nicht abgeschlossen.



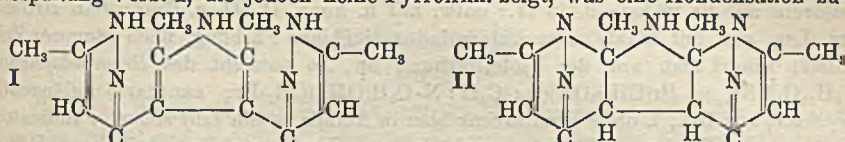
Die Molekülverb. des *endo*-Methylendehydropiperidazins (vorst. Ref.) sind nicht auf CuCl u. CuBr beschränkt. Sie entstehen durch Schütteln der wss. Lsg. mit den fein gepulverten Cuprosalzen. Verb. mit CuJ hellrot, CuCN orangefarbig, CuSCN blaßrot. Die Verb.

dissoziieren in h. Lsgg. von NH₄Cl oder KCl, indem die Farbe verschwindet u. der Geruch der freien Azoverb. auftritt, u. bilden sich beim Erkalten zurück. — *Azomethan-Cuprochlorid*, C₆H₁₂N₄Cl₄Cu₄ (I.). Versetzt man eine Lsg. von essigsäurem Hydrazomethan, dargestellt durch Dest. von Hydrazomethandichlorhydrat (vgl. THIELE, l. c.) mit NaOH u. Auffangen des Destillats in verd. Essigsäure, mit Na-Acetat- u. CuSO₄-Lsg., so bildet sich beim Erwärmen ein dunkelroter Nd. (nicht untersucht). Fügt man vor dem Erwärmen Cl⁻ in Form von HCl, NaCl oder CuCl₂ zu, so bilden sich sofort die von THIELE angegebenen roten Krystalle der Molekülverb. Sie entstehen auch, wenn man Azomethangas (THIELE) in eine w. CuCl-KCl-Lsg. einleitet. In größerer Menge erhält man I., wenn man in eine Lsg. von Hydrazomethandichlorhydrat in überschüssiger 2-n. Na-Acetatlg. konz. CuCl₂-Lsg. bis zu geringem Überschuß eintropfen läßt, die Krystalle sofort absaugt u. aus fast gesätt., 70° h. KCl-Lsg. umkrystallisiert. Letzteres muß mit höchstens 5 g äußerst schnell (Kühlen des Filtrats mit Eiswasser) geschehen, da die Verb. leicht zerfällt. Rote Krystalle ohne F., da sie beim Erwärmen zerfallen. — *Azo-i-propan-Cuprochlorid*, wahrscheinlich C₆H₁₄N₂, CuCl₂·2H₂O. Ebenso aus Di-i-propylhydrazindichlorhydrat (vgl. LOCHTE, BAILEY u. NOYES, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2597; C. 1922. III. 340). Die roten Krystalle werden sofort abgesaugt, zweimal mit W., einmal mit absol. A. gewaschen u. im Vakuum über P₂O₅ in der Kälte getrocknet. Selbst beim Waschen mit Ä. tritt Spaltung ein. Die reine Di-i-propylhydrazinacetatlg., erhalten durch Dest. der Base in verd. Essigsäure hinein, gibt mit Na-Acetat u. Cupriacetat einen roten Nd., mit Na-Acetat, KBr oder KCN u. Cupriacetat einen orangefarbigem bzw. gelben Nd.; wahrscheinlich liegen die Molekülverb. mit Cuproacetat, -bromid u. -cyanid vor. — *3,5,5-Trimethyldehydro-pyrazolidin-Cuprochlorid* (nach III.). Die durch Hydrieren von 3,5,5-Trimethylpyrazolin in

verd. HCl nach SKITA gewonnene Lsg. von 3,5,5-Trimethylpyrazolidinchlorhydrat liefert mit Na-Acetat u. CuCl_2 einen orangefarbigen kristallin. Nd. (LIEBIGS Ann. 443. 262—72. Kiel, Univ.)

LINDENBAUM.

N. Kishner, *Die Einwirkung von Hydrazin auf Dimethylpyron*. Dimethylpyron reagiert mit Hydrazin unter B. einer Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_5$ (I) als Endprod. Zunächst wird der Pyronring geöffnet, danach tritt Pyrazolbildung ein, welches mit weiterem Hydrazin über das Hydrazon ein Azin liefert. Aus diesem entsteht unter NH_3 -Abspaltung Verb. I, die jedoch keine Pyrrolrkk. zeigt, was eine Kondensation zu II



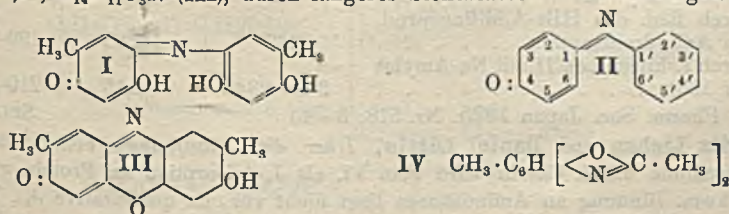
möglich erscheinen läßt. — *Dimethylpyron* wird mit Hydrazinhydrat zur Rk. gebracht u. überschüssiges Hydrazin im Vakuum verjagt. — Verb. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4$; die Substanz für sich erhitzt, spaltet NH_3 u. wenig N_2 ab u. liefert Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_5$, sechseckige Blättchen aus A., F. 254° . aus Methylalkohol [$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_5 + \text{CH}_3\text{OH}$] aus Eg. [$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_5 + 4\text{CH}_3\text{COOH}$], F. 73° . Mit Jodmethyl (3 Stdn. bei 100° im Rohr) das *Jodmethylat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{J}$, aus Methylalkohol mit einer Spur SO_2 Nadeln. (Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 55. 539—45. 1924.)

TAUBE.

Wilhelmine Elisabeth Fürth, *Zur Kenntnis des Ablaufes der Harnsäureoxydation durch Jod*. 1 Mol. Harnsäure reduziert maximal etwa 3,5 Atome Jod. Der Harnsäure-N liegt dann zu ca. 70% als Harnstoff-N, zu ca. 15% als Allantoin-N vor. Alloxan wurde nicht, NH_3 u. CO_2 in unbedeutenden Mengen gebildet. Eine Formulierung der Rk. ist nicht möglich. (Biochem. Ztschr. 159. 130—40. Wien, Physiol. Inst. d. Univ.)

LOHMANN.

F. Henrich und F. Götz, *Über Farbstoffe und andere Derivate des Kresorcins*. (Vgl. HENRICH, SUNTHEIMER u. STEINMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3911; C. 1923. I. 440). 3,3'-Dimethyl-6,4',6'-trioxyindophenol, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ (I; das *Indophenol* ist als *Benzochinon-1,4-phenylimid-1* nach Schema II beziffert worden), aus salzsaurem Aminokresorcin mit 1%ig. NaOH oder KOH; gelbe Kryställchen, aus A., färbt sich bei ca. 100° schwach orange, intensiver bei 130 — 160° , von ca. 180° ab Dunkelfärbung; l., frisch, rein blau in Alkali, wird beim Ansäuern rot; wl. in Bzl.; ll. in w. Eg. mit rötlicher Farbe, scheidet aber bald einen anderen, roten Körper (s. u.) ab; l. in konz. H_2SO_4 hellblau, beim Verd. mit W. fällt der rote Körper aus; l. in verd. NaOH blau mit einem Stich ins Grüne, beim längeren Stehen starke Fluorescenz, beim Ansäuern fällt der rote Körper aus; beim Acetylieren wird das Acetylderiv. des roten Körpers erhalten. — 3,6-Dimethyl-7-oxypyhenoxazon-2,10, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (III), durch längeres Stehenlassen der alkal. Lsg. oder aus



I mit Säuren oder Alkalien u. Erhitzen des so erhaltenen Prod. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$, hochrote Nadeln, aus A. oder Eg. auf 150° ; mit h. verd. Säuren oder sd. W. gibt der orange Körper wieder den hochroten, H_2O -haltigen I; der W.-haltige Körper ist in Soda l. mit bläulich roter Farbe ohne Fluorescenz, beim Verd. Kupferfarbe u.

starke Fluorescenz; unl. in verd. Säuren, in konz. H_2SO_4 in der Kälte blaurot. — *Monoacetylderiv.* $C_{16}H_{13}O_4N$, hellorange gelbe Krystalle, aus Bzl., F. 216—218°; ll. in k. Chlf. L. in k. konz. H_2SO_4 blaurot; mit w. konz. HCl entsteht eine dunkle Verb., die Cantharidenglanz zeigt, gibt mit W. den roten Körper. — *Dibromphenoxazon*, $C_{14}H_9O_3NBr_2$, aus III in Eg. mit 2 Moll. Br, färbt sich über 230° schwarz, bei 310° noch nicht geschm.; ll. in w. A.; l. in NaOH mit blauroter Farbe, schwache Fluorescenz, bei Zusatz von HCl scharfer Umschlag nach schwachgelb. — *Bromhydrat des Monobromaminokresorcins*, $C_7H_7O_2NBr$, stahlgraue Nadeln, aus Aminokresorcin mit Br in Eg.; ll. in W.; entw. mit h. konz. H_2SO_4 u. Braunstein Br; die wss. Lsg. gibt mit Alkali unter Autoxydation tiefblaue Färbung, nach längerer Zeit violett; säuert man vor der Violettfärbung an, so entsteht das *Bromindophenol*, $C_{14}H_{11}O_4NBr_2 = Br(CH_3)(OH)(O :)C_6H : N \cdot C_6H(OH)_2(CH_3)Br$; cantharidenglänzende Krystalle, aus Bzl., l. ohne Fluorescenz blau in Alkali; ist ein sehr scharfer Indicator, der in großer Verd. von Tiefblau nach Hellrot scharf umschlägt; l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe, wird beim Verd. unter Abscheidung des Körpers rot. — *Acetylderiv. des Oxydationsprod. des bromierten Aminokresorcins* $C_{20}H_{17}O_7NBr_2$, gelborange, l. in Alkali mit tiefblauer Farbe; ll. in Bzl. — Das bromierte Indophenol gibt beim längeren Kochen mit HCl das oben beschriebene Dibromphenoxazon, dieses beim Acetylieren das *Acetylderiv.* $C_{16}H_{11}O_4NBr_2$, wl. in k., l. in h. A. Gibt mit h. Alkali die violette Lsg. des Bromphenoxazons. — *Dinitrosokresorcin*, $C_7H_5O_4N_2$, aus Kresorcin in A. mit Amylnitrit; gelbe Rhomben, aus A., färbt sich über 150° dunkel, verpufft bei 169°; wl. in k., l. in h. A. Gibt bei der Red. mit $SnCl_2$ *Diaminokresorcin*, $C_7H_{10}O_2N_2$; das Dichlorhydrat, $C_7H_{10}O_2N_2 \cdot 2HCl$, bildet farblose Blättchen, aus verd. HCl, färbt sich bei ca. 220° dunkel, zers. sich bei 286—288°; sl. in W.; die wss. Lsg., schwach alkal. gemacht, erleidet Autoxydation, dabei zuerst Blaufärbung, dann allmählich farblos. — Gibt beim Acetylieren ein *Tetraacetylderiv.*, $C_{16}H_{18}O_8N_2$, weiße Krystalle, aus Bzl. — Gasolin (3 : 1), F. 134°; ll. in k. A.; wird durch alkoh. KOH verseift. Gibt bei der trocknen Dest. ein Di-o-Kondensationsprod. $C_{11}H_{10}O_2N_2$ (IV); F. 144°; sl. in Bzl., wl. in k., l. in h. Gasolin. Mit alkoh. KOH tritt keine Verseifung ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1055—60. Erlangen, Univ.) BUSCH.

S. Keimatsu und S. Inagaki, *Über die Isomeriefälle des Hydroekgonidins*. Entgegen GADAMER u. JOHN (Arch. der Pharm. 259. 240; C. 1922. III. 161) erhielten Vf. nur 4 Isomere, deren Darstellungsweise, zu I u. II aus über das Perjodid gereinigtem Ekgonin, aus folgender Tabelle erhellt:

	F. des HCl-Salzes	$[\alpha]_D^{20}$ des HCl-Salzes	F. des Au-Salzes
I. Darst. nach LADENBURG	233—234,5°	—4,64°	(1)211° (2)231°
II. durch katalyt. Red.	263°	+1,22°	(3)196° (4)208°
III. durch Red. des HBr-Additionsprod. des Anhydroekgonins	262°	+2,23°	199—209°
IV. durch Erhitzen von II mit Na-Amylat auf 130°	233—234°	—2,15°	210—231°

(Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. Nr. 518. 3—4.) SPIEGEL.

Fritz Lieben und Daniel Lászlo, *Über die Jodaufnahme von Casein*. Die Jod-Aufnahme durch Casein wird vom Vf. als J_2 -Adsorption an Protein gedeutet. Eine chem. Bindung an Aminosäuren liegt nicht vor, da quantitative J_2 , Tryptophan- u. Tyrosinbestst. in verschieden stark jodierten Caseinen keine stöchiomet. Verhältnisse ergaben. Denselben Befund gaben Hydrolyseverss. mit H_2SO_4 . (Biochem. Ztschr. 159. 110—25. Wien, Physiol. Inst. d. Univ.) LOHMANN.

Josef Csapó, *Einfluß der Neutralsalze auf die Säurebindung der Gelatine*. Die

HCl, HNO₃ u. H₂SO₄-Bindung der Gelatine wird durch NaCl, NaNO₃, NaJ gesteigert, durch Na₂SO₄ herabgesetzt. Die Chloride der Kationen steigern in der Reihe: K < Na < Ba < Ca. Die Säurebindung durch H₂SO₄ ist geringer als durch HCl gleicher Konz. — Diese Befunde sind nicht mit J. LOEBS Anschauung vereinbar, daß sich die Proteine bei der Säure-, Lauge- u. Salz-Bindung wie Kristalloide verhalten u. daß die Kationen auf der sauren Seite des isoelekt. Punktes unwirksam sind. Vf. nimmt an, daß sich die Salzwirkg. im sauren u. alkal. Medium aus der Anion- u. Kationwirkg. summiert. (Biochem. Ztschr. 159. 53—57. Budapest, Univ.)

LOHMANN.

E. Biochemie.

E₂. Pflanzenchemie.

Gabriel Bertrand und M. Mokragatz, *Untersuchungen über das Vorhandensein von Nickel und Kobalt in Pflanzen*. Es wurden folgende Ni bezw. Co-Mengen (in mg pro 1 kg Lebendgewicht) gefunden: Mohrrübe (Wurzel): 0,03, Spuren; Zwiebel: 0,025, 0,020; Kartoffel: 0,06, 0,015; Mohrrübe (Blätter): 0,175, 0,030; Spinatblätter: 0,16, 0,005; Lattichblätter: 0,07, 0,0025; Kresse (Stengel mit Blättern): 0,04, 0,012; Tomate (Frucht): 0,008, 0,005; Aprikose: 0,10, 0,005; Weintraube: 0,02, 0,005; grüne Bohnen (mit Hülsen): 0,35, 0,005; Weißbohnen (ohne Hülse): 0,54, 0,010; Linsen: 1,36, 0,30; Erbsen: 2,00, 0,025; Buchweizenkorn: 1,10, 0,300; Weizenkorn: 0,30, 0,010; Weizenklee: 0,35, 0,010; Haferkorn: 0,40, —; Maiskorn: 0,12, 0,010; Reis (poliert): 0,015, 0,005; Eßpilz: 0,28, 0,170. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 554—58.)

BIKERMANN.

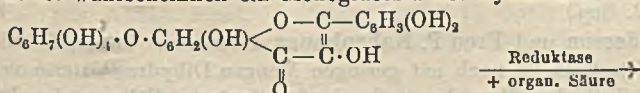
T. Kariyone und S. Kondo, *Notiz über die Tubasäure*. (Nachtrag zur „Untersuchung über die Wurzel von *Derris elliptica* Benth. II.“). (Vgl. Vf. u. KIMURA, Journ. Pharm. Soc. Japan 1924. Nr. 514. 6.; C. 1925. I. 1751.) Zus. der Tubasäure ist C₁₂H₁₂O₄. — Rotensäure, F. 182°, durch Kalischmelze aus Rotenon oder Tubasäure erhalten, ist dieser isomer. — Acetylotensäure, Nadeln, F. 154°. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. Nr. 519. 4—5.)

SPIEGEL.

K. Suzuki, *Über die kristallisierten Säuren in den japanischen und chinesischen Kiefernharzen*. II. Die Zus. der *Densipimarsäure* (vgl. Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. Nr. 515. 6.; C. 1925. I. 2383) ist C₂₀H₃₀O₃, sie ist also isomer der *Abietinsäure*, in die sie durch Erhitzen mit Eg. übergeführt werden kann, ihr F. 141°. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus A. geht sie erst unter Aufnahme von W. in ein Hydrat, C₄₀H₇₂O₅, über. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. Nr. 518. 4.)

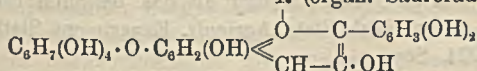
SPIEGEL.

Charles E. Sando, *Anthocyaninbildung in *Helianthus annuus**. Aus den Blütenblättern der *Sonnenblume* (orange double chrysanthemum-flowered form) wurde das Monoglucosid des Quercetins, das *Quercimeritrin*, C₂₁H₂₀O₁₂, isoliert. Die orange Farbe der Blüten wird durch plast. Pigmente verursacht. Das *Anthocyanin* der *Sonnenblume* ist wahrscheinlich ein Monoglucosid des Cyanidins.



Quercimeritrin (Chromogen)

R (organ. Säureradikal)



Oxoniumsalz des Cyanidinglucosids (Anthocyanin)

(Journ. Biol. Chem. 64. 71—74. Washington, U. S. Departm. of Agric.) LOHMANN.

J. C. Walker, Carl C. Lindgren und Freda M. Bachmann, *Weitere Untersuchungen über die Giftigkeit des aus saftreichen Zwiebelchalen extrahierten Saftes*.

Es werden die Ergebnisse der Unterss. über die Einw. von Zwiebelchalensaft auf die Entw. der auf Zwiebel vorkommenden Parasiten mitgeteilt. Geprüft wurden *Colletotrichum circinans*, *Botrytis allii*, *Fusarium Cepae* u. *Aspergillus*arten. In dem Zwiebelextrakt kommen eine flüchtige, schädlich wirksame Substanz vor u. eine hitzebeständige nicht flüchtige, deren Wrkg. auf die Pilze u. deren Sporen genau beschrieben werden. (Journ. Agricult. Research 30. 175—87. Univ. of Wisconsin.)

BRAHM.

R. J. Anderson, *Die Phytosterine des Endosperms von Mais*. Im Unverseifbaren des Maisendosperms finden sich mindestens 2 verschiedene Phytosterinfraktionen. Es findet sich in diesem Endosperm etwas freies *Phytosterin*, F. 137—137,5°, $[\alpha]_D^{20} = -32,23^\circ$, F. des Acetylderiv. 127°. Nach der Verseifung enthielt das Unverseifbare neben ziemlich viel des gewöhnlichen *Sitosterins* u. einer nicht untersuchten bräunlichgelben, öligen Substanz ein *Dihydrositosterin*, $C_{27}H_{47}OH \cdot H_2O$, in gleichen Formen wie *Sitosterin*, aber in längeren u. dickeren Individuen krystallisierend, F. 138—139°, nach Trocknen 140—141°, $[\alpha]_D^{20} = +25^\circ$. *Acetylderiv.*, F. ca. 138°, $[\alpha]_D^{20} = +14,41^\circ$. Das Dihydroprod. gibt nicht die Liebermann-Burchardsche Rk., aber in typ. Weise die Rkk. von WHITBY. (New York State Agricult. Experiment Station. Technical Bulletin 108. 14 Seiten. 1924. Sep.) SPIEGEL.

R. J. Anderson und Fred P. Nabenhauer, *Die Phytosterine des Weizenendosperms*. Weizenendosperm enthält mindestens 2 Phytosterine, gewöhnliches *Sitosterin*, $C_{27}H_{45}OH$, u. *Dihydrositosterin*, $C_{27}H_{47}OH$, F. 144—145°, $[\alpha]_D^{20} = +25,82^\circ$, anscheinend ident. mit dem aus Maisendosperm (vgl. vorst. Ref.). (New York State Agricult. Experiment Station. Technical Bulletin 108. 4 Seiten. 1924. Sep.) SPIEGEL.

R. J. Anderson und Fred P. Nabenhauer, *Die Reduktion des Sitosterins. Darstellung von Dihydrositosterin oder Sitostanin*. Ungesätt. linksdrehendes *Sitosterin* wurde mit H_2 in äth. Lsg. in Ggw. von Pt-Schwarz reduziert. Das resultierende *Sitostanin*, $C_{27}H_{47}OH$, scheint ident. mit dem *Dihydrositosterin*, das aus Mais- u. Weizenendosperm isoliert wurde (vgl. vorst. Ref.), F. nach Trocknen 141—142°, $[\alpha]_D^{20} = +24,16^\circ$ (in Chlf.), aus Chlf. in hexagonalen Tafeln mit $1H_2O$. *Acetylderiv.*, hexagonale Tafeln, W.-frei, F. 138—139°. (New York State Agricult. Experiment Station. Technical Bulletin 108. 5 Seiten. 1924. Sep.) SPIEGEL.

R. J. Anderson und Fred P. Nabenhauer, *Die Trennung ungesättigter Sterine von gesättigten*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei Behandlung eines Gemisches von gesätt. u. ungesätt. Sterin gemäß der Liebermann-Burchardschen Rk. liefert das ungesätt. eine beständige l. Verb. von blauer oder purpurgrüner Farbe. Die Säuren, welche die gefärbte Verb. enthalten, trennen sich von der organ. Fl. (Chlf. oder CCl_4) auf Zusatz weniger Tropfen W. u. können entfernt werden. Wird das organ. Lösungsm. dann verdampft, der Rückstand verseift u. aus A. krystallisiert, so resultiert das gesätt. Sterin. (New York State Agricult. Experiment Station. Technical Bulletin 108. 6 Seiten. 1924. Sep.) SPIEGEL.

R. J. Anderson und Fred P. Nabenhauer, *Sitosterin*. Das auf übliche Weise hergestellte *Sitosterin* ist noch mit geringen Mengen *Dihydrositosterin* verunreinigt. Der größere Teil desselben kann durch fraktionierte Fällung der Dibromverb. beseitigt werden. Das aus so gereinigtem Dibromid regenerierte *Sitosterin* zeigte höheren F. (bis 140—141°) u. $[\alpha]_D^{20}$ (bis $-36,64^\circ$) als das lediglich durch Krystallisation aus A. gereinigte. (New York State Agricult. Experiment Station. Technical Bulletin 108. 7 Seiten. 1924. Sep.) SPIEGEL.

E. F. Paulsen, *Zusammensetzung einheimischer argentinischer Luzerne und in Argentinien gepflanzter Luzerne von Peru*. Die chem. Unters. einheim. Luzerne u. Luzerne aus Peru ergab, daß die Luzerne aus Peru einen höheren Proteingehalt u. geringeren Rohfasergehalt besitzt. Auch ist das Nährstoffverhältnis enger, der

kalorische Effekt u. der Stärkewert erhöht. (BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 54. 120—21.)

BRAHM.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

W. Iljin, *Die Verdunstung und Assimilation von Stepppflanzen*. Es wird das Verhältnis von assimilierter CO₂ zu verdunstetem W. an verschiedenen Xero- u. Mesophyten untersucht. Die Unterss. ergeben, daß Xerophyten für 1 g assimilierter CO₂ am wenigsten W. verdunsten. (Vgl. Bull. Acad. St. Pétersbourg. 1913. 937; C. 1914. I. 272.) (Bull. Acad. St. Pétersbourg. [6.] 1915. 343—67. Botan. Inst. Petrograd.)

TAUBE.

C. Picado, *Untersuchungen über die Spezifität des „toxisch-antitoxischen“ Verhältnisses. Anwendung in der pflanzlichen Therapie*. Zusatz von 5‰ NaCl für 2,4—8‰ Ca(OH)₂ zum Boden stellt einen „tox.-antitox.“ Komplex dar, der für Bodenpflanzen indifferent ist, aber die Knöllchenbildung verhindert oder vermindert. Der Komplex von 0,2‰ HgCl₂ u. 0,08‰ S macht diese B. unmöglich, ist aber auch für die Pflanze unschädlich. Man kann also ein Gift durch ein geeignetes Gegengift spezif. für die Wirtspflanze neutralisieren, während es für infizierende Keime giftig bleibt. (Ann. Inst. Pasteur 39. 462—75. San José [Costa-Rica], Hospital.)

SPIEGEL.

S. Kusnetzow, *Die Bedeutung des Calciums für die Gattung Citromyces*. Im Anschluß an frühere Unterss., welche ergeben hatten, daß die Entw. des Pilzes u. die B. von Citronensäure in Kulturen mit CaCO₃ u. Ca(NO₃)₂ als N-Quelle stark gehemmt wurde, wurde untersucht, ob die Schädigung durch das Ca-Ion, die Alkalität der Lsg. oder andere Umstände verursacht wurde. Die Nährlsg. war zusammengesetzt: 10‰ Zuckergl. + 0,02‰ MgSO₄ + 0,05‰ KH₂PO₄ + Spuren von Fe₂Cl₆ + 0,05‰ N; zur Aufrechterhaltung eines gleichbleibenden p_H wurde soviel Phosphatgemisch zugesetzt, daß die Lsg. $\frac{1}{15}$ mol. an Phosphat war. — Als geeigneteste N-Quelle für Citromyces glaber erwies sich (NH₄)₂SO₄ u. fast gleichwertig KNO₃, beide besser als NH₄NO₃ oder Ca(NO₃)₂. Bei KNO₃ war die für die Entw. optimale Rk. p_H = (etwa) 5,5; als Höchstgrenze der Alkalität war p_H = 8,7 gefunden. In einer alkal. Lsg. keimen die Sporen unter der Oberfläche der Fl. In schwach alkal. oder neutraler Lsg. hemmt das Ca-Ion die Entw. des Pilzes u. die B. von Citronensäure. Diese Hemmung, welche nicht durch die physiol. Alkalität des verwendeten Ca(NO₃)₂ bewirkt wird, kann durch Zusatz von Mg-Ion z. T. aufgehoben werden. Man erreicht doppelt so hohe Ausbeuten, wenn man das CaCO₃ nicht der Lsg. zusetzt, sondern wenn man es zunächst trocken sterilisiert u. dann steril zu der sterilisierten Nährlsg. (deren NH₄-Salze ebenfalls für sich sterilisiert wurden) zusetzt. Der Ersatz von CaCO₃ durch MgCO₃ als Neutralisationsmittel bewirkt eine Erhöhung der Ausbeute an Citronensäure um etwa 3‰. — In saurer Lsg., die durch das Wachstum des Pilzes bis auf etwa p_H 2,6 angesäuert wird, schädigt Ca⁺⁺ (als Nitrat) nicht. — Nitrat-N wird in saurer Lsg., Ammonium-N wird in alkal. Lsg. am besten vom Mycel aufgenommen. (Biochem. Ztschr. 157. 339—49. Moskau, Univ.)

HESE.

N. Klissunis, *Über die antiseptische Wirkung des Kupferchlorids in Lösungsmitteln verschiedener Dielektrizitätskonstante*. Verss. an B. prodigiosus ergaben, daß CuCl₂, in i-Amylalkohol, Propylalkohol, i-Propylalkohol, Aceton u. Glycerin gel., nicht antisept. wirkt, dagegen in A., Methylalkohol, Glykol u. W. Die antisept. Wrkg. ist dem Dissoziationsgrad proportional (Ausnahme Glycerin). (Biochem. Ztschr. 159. 107—9. Berlin, Pharmakol. Inst. d. Univ.)

LOHMANN.

G. Abt, *Der Kohlenstoff der Peptone als Energiequelle für den Diphtheriebacillus*. (Vgl. ABT u. LOISEAU, Ann. Inst. Pasteur 39. 114; C. 1925. I. 2081.) Verfolgung der CO₂-B. in Kultur des Diphtheriebacillus in Martinscher Brühe im Verhältnis

zum freigemachten $\text{NH}_3\text{-N}$ u. thermochem. Berechnungen. Der Bacillus scheint besonders die Glutaminsäure auszunutzen. (Ann. Inst. Pasteur 39. 387—416.) Sp.

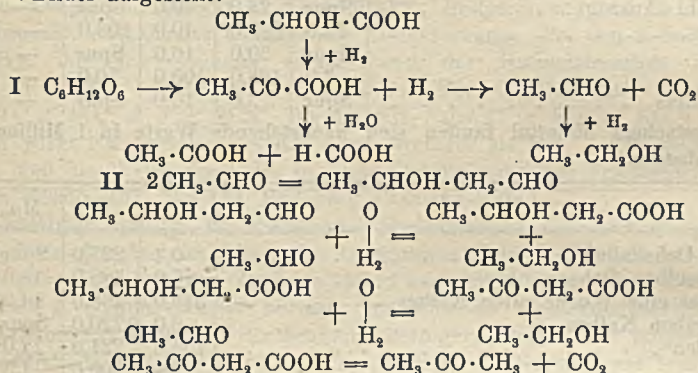
Seigo Kondo, *Der Verwendungsstoffwechsel der sogenannten Leprabacillen*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 155. 148; C. 1925. I. 2495.) Bei Unters. von 13 aus leprösem Material gezüchteten Stämmen säurefester Bakterien ergaben sich zwischen ihrem Verh. teilweise recht erhebliche Unterschiede. Der Bacillus von ROST u. WILLIAMS (L 3) hatte etwa den gleichen Verwendungsstoffwechsel wie z. B. die säurefesten saprophyt. Bakterien, der Stamm NABARRO-BOYON (L 11) steht dagegen den durch engen Verwendungsstoffwechsel charakterisierten Warmblütertuberkelbacillen nahe. Die übrigen gruppieren sich zwischen diesen Extremen, in ihren Wachstumsbedingungen zum Teil den Kaltblütterbacillen ähnelnd. Es besteht danach die Möglichkeit, daß es sich bei den untersuchten Stämmen nur um Varietäten einer einzigen Art handelt. Jedenfalls ist eine scharfe Trennung der aus Leprafällen gezüchteten säurefesten Stämme von anderen säurefesten Bakterien auf Grund von Stoffwechsellvers. nicht möglich. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 104. 714—28. Frankfurt a. M., Inst. f. exp. Therapie.) SPIEGEL.

Léon Karwacki und **Stanislas Biernacki**, *Wirkung einiger chemischer Substanzen auf die Entwicklung der Tuberkelbacillen in vitro*. Die Unters. wurden an einem an künstliche Medien gut gewöhnten, sehr schnell wachsenden Stamm von WHERRY in Cincinnati (801) ausgeführt, der bei unveränderter Morphologie u. Säurefestigkeit die pathogenen Eigenschaften vollständig verloren hatte. *Thiocol* hemmte die Entw. selbst in 1%_{ig}. Lsg. nicht, *Guajacol* hindert sie bei 0,3%_{ig}, *Guajacarbonat* (Duotal) u. *Guajacetin* sind bei 0,1—0,2%_{ig} ohne Wrkg., ähnlich ungünstig sind *Menthol*, *Betol*, *Phenol*, *Milchsäure*, *Salicylsäure*, *Jod*, *Eucalyptusöl*, wenn man die für den ganzen Körper notwendige Menge berechnet. Auch für *Urotropin* u. verwandte Körper (*Borovertin*, *Amphotropin*, *Helmitol*) liegen die für Abtötung der Tuberkelbacillen in den Harnwegen erforderlichen Mengen erheblich über den in der Therapie üblichen, doch ist das Mißverhältnis nicht so groß wie bei den vorhergehenden. *HF* hemmt die Kultur erst bei 0,01%_{ig}, kolloides *As* bei 0,002—0,01%_{ig}, *As₂O₃* bei 0,02%_{ig}, organ. *As*-Präparate sind selbst bei 1%_{ig} unwirksam. *Borsäure* ist bei 0,04%_{ig}, *KClO₃* bei 0,8%_{ig} wirkungslos, *KNO₃* u. *Na₂SO₄* bei 1%_{ig}, ebenso verschiedene Alkaloidsalze; nur *Chinin* (HCl-Salz) u. *Veratrin* bewirkten Hemmung bei 0,4 bzw. 0,8%_{ig}. *Na-Nucleinat* bringt selbst in gesätt. Lsg. die Kultur nicht zum Stillstande, das *Cu*-Salz (*Cuprol*) ist bei 0,1%_{ig} wirkungslos, ebenso wie das *Hg*-Salz *Mercuriol*, *Ag*-Albuminat (*Nargol*) hemmt bei 0,08%_{ig}. Gewisse *Metalle* u. *Metalloide* in kolloidaler Suspension zeigten sich selbst bis 10% der ursprünglichen Suspension ohne Wrkg., nur *Zn* verzögerte das Auftreten des Schleiers; *Se* u. *S* wirkten eher beschleunigend. Ohne Wrkg. auf die Entw. des Bacillus waren zahlreiche Farbstoffe in Konz. von 0,1%_{ig}; *Pyronin*, *Alizarin* u. *Cyanin* bewirkten nur zeitliche Hemmung. Einige Farbstoffe dieser Reihe. z. B. *Eosin*, waren bei 1%_{ig} wirksam. Eine andere Gruppe von Farbstoffen zeigt erheblich stärkere Wirksamkeit, die stärkste *Thioflavin* (0,0004%_{ig}), dann *Methylenblau* (0,002%_{ig}). Nächst dieser Farbstoffgruppe (Einzelheiten im Original tabellar.) sind *Hg(CN)₂*, kolloidales *As*, *Thymol* u. kolloidaler *C* am wirksamsten. *J* wirkt erst bei 0,3%_{ig}, *Campher* bei 0,08%_{ig}. (Ann. Inst. Pasteur 39. 476—83. Warschau u. Posen, Univv.) SPIEGEL.

Frida Leupold, *Die Bedeutung der Blepharoplasten als Angriffspunkt chemotherapeutischer Substanzen*. Die Blepharoplasten arsenfester Trypanosomenstämme bleiben im Gegensatz zu denen der n. Trypanosomen bei folgender Behandlung mit Trypaffavin intakt, ebenso diejenigen eines trypanblaufesten Stammes. Gegen Brechweinstein u. Bayer 205 gefestigte Stämme verhalten sich dagegen gegen Trypaffavin wie n. Ein durch Fuchsin blepharoplastenfrei gewordener Stamm wurde durch Trypaffavin noch abgetötet, konnte durch Arsacetin noch gefestigt werden

u. konnte nunmehr auch fest gegen Trypflavin gemacht werden. Das Verh. der durch verschiedene Chemikalien gefestigten Trypanosomen gegen Trypflavin gestattet Schlüsse auf die Angriffspunkte u. die Art der trypanociden Wrkg. jener Chemikalien. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 104. 641—47. Frankfurt a. M., GEORG SPEYER-Haus.) SPIEGEL.

Horace B. Speakman, *Die biochemische Acetonbildung aus Zucker durch den Bacillus acetoäthylicum*. Glucose u. Maltose vergären durch *B. acetoäthylicum* zu A., Aceton u. flüchtigen Säuren, hauptsächlich Ameisen- u. Essigsäure. Vf. findet, daß neben CO₂ auch H₂ entsteht u. daß Brenztraubensäure als Zwischenprod. auftritt. Zugesetzte Brenztraubensäure wird zu denselben Endprod. vergoren. Aus quantitativen Bestst. über das zeitliche Auftreten der einzelnen Verb. werden folgende Rk.-Bilder aufgestellt:



I herrscht zu Beginn der Gärung vor, wo fast kein Aceton gebildet wird. In steigendem Maße verläuft die Rk. weiterhin nach II, wenn mehr Acetaldehyd entsteht als reduziert wird, bis sich etwa vom 5. Tage ab ein konstantes Verhältnis A. : Aceton = 2,2 einstellt. Beim Glycerin verläuft die Gärung wegen seiner höheren Reduktionsstufe hauptsächlich nach I unter B. von A. (Journ. Biol. Chem. 64. 41—52. Toronto, Univ.) LOHMANN.

N. Iwanow, *Synthetische Prozesse bei der Hefeautolyse*. (Biochem. Zentralblatt. 63. 359; C. 1914. II. 424.) Vf. untersucht den Stickstoffgehalt der bei der Hefeautolyse entstehenden Aminoverbb. nach der Methode von SLYKE u. stellt ihr Verhältnis zum Eiweißstickstoff fest. In alkal. Lsg. bei 13° arbeitet die Peptase, bei höheren Temp. die Ereptase synthetisch, in saurer Lsg. arbeiten beide Fermente analytisch. Die Verss. werden an Hefesaft nach LEBEDEV angestellt. (Bull. Acad. St. Pétersbourg. [6.] 1915. 615—28. Petrograd, Univ.) TAUBE.

E₄. Tierchemie.

Gabriel Bertrand und M. Mâcheboeuf. *Über das Vorkommen von Nickel und Kobalt bei Tieren*. Im Muskel- u. Fettgewebe konnten Vf. Nickel nicht nachweisen, dagegen in sämtlichen übrigen Organen der untersuchten Tiergattungen. Beim Menschen u. den höheren Tieren wurden die größten Ni-Mengen in der Leber aufgefunden, auch die keratinhaltigen Gewebe zeigten eine erhebliche Anreicherung. Im Ei ist der Eidotter der Hauptträger des Ni-Gehaltes, das Eiweiß ist fast frei von diesem Metall. Unter den Organen des Bullen, die untersucht wurden, erwies sich auch das Pankreas als sehr stark Ni-haltig. In Meeresmollusken wurde auch ein hoher Gehalt an Ni festgestellt. Die quantitativen Werte sind in einer Tabelle zusammengestellt. Co wurde bisher erst qualitativ nachgewiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1380—83.) BRAHM.

J. S. Mc Hargue, *Das Vorkommen von Kupfer, Mangan, Zink, Nickel und Kobalt in Böden, Pflanzen und Tieren und deren mögliche lebenswichtige Funktion.* In einem Boden in Kentucky wurden in 1 Million Teilen Trockensubstanz gefunden: Arsen 10,8, Kupfer 7,2, Zink 27,7, Kobalt 1,5, Nickel 3,9 Teile. In Pflanzen nachstehende Werte.

	Cu	Fe	Mn	Zn	Ni	Co
Wiesengras (<i>Poa pratensis</i>)	7,5	336,0	30,0	28,0	Spur	Spur
Sojabohnenblätter	8,0	336,0	160,0	110,0	"	"
Sojabohnensamen	12,0	70,0	32,5	18,4	3,92	"
Weizenkleie	16,0	210,0	125,0	75,0	—	—
Weizenkeime	46,0	270,0	150,0	160,0	—	—
Weizenmehl (Auszug)	Spur	24,0	10,0	Spur	—	—
Maiskeime	10,0	270,0	40,0	103,0	—	—
Maismehl	Spur	30,0	16,0	Spur	—	—
Reiskleie	7,0	168,0	100,0	70,0	—	—
Polierter Reis	Spur	3,0	10,0	Spur	—	—

In tierischem Material fanden sich nachstehende Werte in 1 Million Teilen Trockensubstanz.

	Cu	Fe	Mn	Zn
Fettfreies Ochsenfleisch	0,4	225,0	Spur	15,0
Leber desselben Ochsen	75,0	308,0	15,0	112,0
Leber eines eine Woche alten Kalbes	345,0	168,0	14,0	122,5
Blut desselben Kalbes	8,0	1720,0	Spur	32,0
Pferdehoden	154,0	221,0	12,0	55,0
Eigelb	2,5	100,0	1,5	67,0
Kabeljau	44,0	173,0	4,0	92,0

(Journ. Agricult. Research 30. 193—96.)

BRÄHM.

Sigmund Fränkel, *Über Lipotide.* XX. Mitt. Sigmund Fränkel und Otto Karpfen, *Über die Hypohirnsäure, ein neues Triaminomonophosphormonosulfatid aus Menschenhirn (Oxydecansäure-tricolaminglycerinphosphorglycerinschwefelsäure).* (XIX. vgl. Biochem. Ztschr. 124. 216; C. 1922. I. 366.) Aus dem von Cerebrosiden befreiten Teil des Protogons wurden ein in Bzl. l. u. ein in Bzl. unl. Ba-Salz erhalten. Das erste Salz wurde als das der *Hirnsäure* erkannt (vgl. FRÄNKEL u. GILBERT, Biochem. Ztschr. 124. 206; C. 1922. I. 365). Aus dem anderen Salz wurde durch Zersetzen mit verd. HCl eine neue Säure erhalten, die nach Umkrystallisieren aus h. A. F. 196° hat: *Hypohirnsäure* C₁₀₁H₁₅₂O₂₅N₃SP, F. 196°, unl. in k. organ. Lösungsm., l. in h. Bzl. oder A., radiär angeordnete Nadeln, die bei gekreuzten Nikols deutlich aufleuchten. Es handelt sich wie bei *Hirnsäure* um ein Triaminophosphorsulfatid, in dem der ganze N als *Colamin* enthalten ist. Während aber *Hirnsäure* bei Hydrolyse neben *Colamin*, *Glycerin*, *Phosphor* u. *Schwefelsäure* *Cerebrosäure* liefert, erhält man aus *Hypohirnsäure* neben den gleichen Verb. eine niedrigere Oxyssäure, höchst wahrscheinlich *α-n-Oxydecansäure*. *Colamin* u. *Glycerin* sind in solchen Mengen vorhanden, daß nur ein Teil von ihnen an H₂SO₄ bzw. H₃PO₄ gebunden ist; die Bindung des Restes erfolgt in noch nicht festgestellter Weise. — *α-n-Oxydecansäure*, C₁₀H₂₀O₃, konnte sowohl bei bas. wie saurer Hydrolyse der *Hypohirnsäure* erhalten werden; weißer Körper, F. 161°, l. in Ae., umkrystallisierbar aus h. absol. A.; opt. inaktiv. Die Best. der Konst. erfolgte durch oxydativen Abbau zur *Pelargonsäure*. — *α-Oxydecansäuremethylester*, C₁₁H₂₂O₃, F. 102°, weiße Schuppen aus absol. CH₃OH. — *O-Acetyl-α-oxydecansäuremethylester*, C₁₃H₂₅O₄, F. 123°, weiße Blättchen aus A. — *Silbersalz der α-Oxydecansäure*, C₁₀H₁₉O₃Ag, weiße feinkrystall. Schuppen, bei gekreuzten Nikols

stark aufleuchtend, schmilzt nicht. — *Ba-Salz*, (C₁₀H₁₀O₃)₂Ba, weiße Blättchen aus wss. A., sintert bei etwa 205°. (Biochem. Ztschr. 157. 414—24. Wien, Lab. d. Ludwig-Spiegler-Stiftung.) HESSE.

N. Zelinsky, *Chemisches über die Biene*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1041; C. 1924. I. 2607.) 7 junge Bienen wurden im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet: sie haben 87% an Gewicht verloren. Nicht getrocknete Bienen enthielten 1% Asche, 7,2% C u. 10,5% H. Zur Best. des N wurden die Bienen mit CuO überstreut u. verbrannt (vgl. l. c.); es ergab sich: 0,93% N in lebendigen, 11,9% N in getrockneten Bienen. Die getrockneten enthielten außerdem 47,2% C u. 7,1% H. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1922. 321—28.) BIKERMAN.

E₅. Tierphysiologie.

Josef Csapó und Dionys v. Klobusitzky, *Blutgerinnung und die Hofmeister-sche Ionenreihe*. Alkalisalze hemmen die Blutgerinnung. Bei den K-Salzen nimmt die Wrkg. mit den Anionen entsprechend der Hofmeisterschen Ionenreihe SO₄' < Cl' < NO₃' < Br' < J' < SCN' zu. Für die Na-Salze ist die Reihe Cl' < NO₃' < SO₄' < J' < SCN', für die NH₄-Salze Cl' < SO₄' < NO₃'. Von den Kationen wirkt Na' weniger als K', dieses weniger als NH₄'. Vff. neigen zu der Ansicht, daß die Wrkg. der Salze in einer Stabilisierung des Fibrinogens bestehe. (Biochem. Ztschr. 157. 354—58. Budapest, Pázmány-Univ.) HESSE.

A. Bolliger und F. W. Hartman, *Beobachtungen über den Phosphat- und Kohlenhydratstoffwechsel im Blute*. Im Organismus sinkt der Gehalt des Blutes an anorgan. gebundenem P nach Zuckerinjektion nach 40 Min. auf einen tiefsten Wert u. ist nach 2—3 Stdn. wieder normal. Im teilweise depankreatisierten Hund u. leichten Diabeteskranken ist die Senkung geringer, dauert aber längere Zeit an. Die so erhaltene P-Kurve zeigt die Abweichung vom Normaltypus besser als die Zuckerkurve u. ähnelt der durch den Zuckerstich verursachten P-Verminderung. Beim schweren Diabetes bleibt der P-Gehalt nach Zuckerzufuhr fast unverändert, sinkt aber sofort nach (größeren) Insulingaben. Anorgan. P wird beim Kohlenhydrat-Stoffwechsel also nur in Ggw. von Pankreashormon benötigt. Die Umwandlung geschieht wahrscheinlich nicht in der Leber, da sie auch bei fettig degenerierter Leber u. nach dem Zuckerstich statthat. — Nach Pituitrin steigt der P-Gehalt an; es ist auch im P-Stoffwechsel ein direkter Antagonist des Insulins. (Journ. Biol. Chem. 64. 91—109. Detroit, HENRY FORD Hospital.) LOHMANN.

Alan R. Moritz, *Die Wirkung ultravioletter Strahlen auf den Zustand des Calciums im Serum*. Bestrahlung mit ultraviolettem Licht veränderte weder in vivo noch in vitro das Verhältnis des kristalloid zum kolloidal gelösten Ca im Serum. (Journ. Biol. Chem. 64. 81—89. Cleveland, Western Reserve Univ.) LOHMANN.

C. W. Ackerson, M. J. Blish und F. E. Mussehl, *Studien über den Gehalt an Phosphor, Calcium und Alkalireserven im Blutserum normaler und rachitischer Hühnchen*. Im Blutserum von 68 n. Küken (*White Leghorn*) betrug der Gehalt an anorg. P. im Mittel 4,60 mg-%, u. bei 56 Hühnern i. Mittel 10,61 mg-% Ca im Serum. Bei 66 Küken, die an Rachitis erkrankt waren, betrug der P-Gehalt etwa 3,91 mg-%, bei 51 Küken der Ca-Gehalt 7,49 mg-%. Der Bicarbonatgehalt im Blutserum von n. u. rachitischen Küken ergab keinen Unterschied. Vff. bestätigen die Theorie von HOWLAND u. KRAMER, nach der eine Rachitis nicht vorhanden oder heilbar ist, wenn das Produkt aus P- u. Ca-Konz., berechnet in mg auf 1000 cem Blutserum, ungefähr 40 beträgt. Im Gegensatz zu den Unterss. von MC. COLLUM an Ratten wurde festgestellt, daß weder ein wässriger Extrakt noch der ausgepreßte Saft von frischem grünen Alfalfa den Beginn der Rachitis bei einer ausreichenden Ernährung, die nur den antirachit. Faktor nicht enthielt, aufhalten kann. (Journ. Biol. Chem. 63. 75—84. Univ. Nebraska, Lincoln.) HIRSCH-KAUFFMANN.

R. R. Henley, *Beobachtungen über den Mechanismus der Reaktion zwischen Formaldehyd und Serumproteinen*. Die Umwandlung der löslicheren Serumproteine durch Formaldehyd in Euglobuline steigt in bezug auf die Geschwindigkeit durch Temperaturerhöhung. Der Temperaturkoeffizient ist 3. Auf Zusatz von Formaldehyd zu Serum tritt Denaturierung ein, also Übergang der löslichen Proteine in eine weniger lösliche Form u. deren Gelatinierung, doch tritt letzterer Zustand nur bei Ggw. von Salzen ein. Die weiteren Ausführungen des Vf. beschäftigen sich mit der Frage des vorübergehenden Anstieges der Acidität in Formaldehydserumlagg. u. dann dem einsetzenden Abfall der titrierbaren Acidität, wobei die Möglichkeiten besprochen werden, welche diese Erscheinungen hervorrufen. (Journ. Agricult. Research 29. 471—82. 1924.)

BRAHM.

R. Bieling, *Aktive Immunisierung unterernährter Tiere*. Unterernährte Ratten (vitaminfrei ernährt) u. Meerschweinchen (skorbut.) lassen sich gegen Tetanus- u. Diphtherietoxin nur erheblich schwächer immunisieren als n. ernährte. Die unterernährten Meerschweinchen reagierten auch sonst anders als n. Tiere auf Diphtherietoxin, bei den Ratten waren abgesehen von dem Verh. bei Immunisierung derartige Unterschiede gegenüber Tetanus- u. auch Botulismustoxin nicht in erheblichem Grade festzustellen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 104. 631—40. Höchster Farbwerke.)

SPIEGEL.

Wm. O. Moor, *Über den Harnstoffgehalt und über das Vorkommen des Ureins im menschlichen normalen Harn*. II. Es wird eine neue Isolierungsmethode des Ureins aus dem Harn gegeben u. sein Oxalat näher beschrieben. Das Urein ist amphoter, indem es sich mit Oxalsäure u. mit Na verbindet. Die Harnacidität wird durch die sauren Eigenschaften des Ureins erklärt. (Bull. Acad. St. Pétersbourg. [6.] 1914. 1053—59.)

TAUBE.

W. D. Salmon, *Die Wirkung von Mineralstoffzusätzen auf Wachstum und Vermehrungsfähigkeit*. Eine Grundnahrung aus 2 Teilen gelben Mais u. 1 Teil Erdnußmehl, wie sie oft zur Schweinefütterung verwandt wird, wurde an Ratten allein u. mit Zusätzen von NaCl, NaCl + CaCO₃, NaCl + Bohnenmehl, NaCl + saurem Phosphat verfüttert. Während bei der Grundnahrung nur geringes Wachstum u. keine Vermehrung eintrat, war besonders die Zulage von NaCl + CaCO₃ sowie von Bohnenmehl von auffällig günstiger Wrkg. (Science 60. 457. 1924.)

ARON.

Amy L. Daniels und **Mary K. Hutton**, *Der Mineralmangel der Milch, nachgewiesen an Wachstum und Fortpflanzung von weißen Ratten*. (Vgl. DANIELS u. STEARUS, Journ. Biol. Chem. 61. 225; C. 1925. I. 982.) Ratten, die als Nahrung ausschließlich Kuhmilch erhalten, vermehren sich selten u. nur ein geringer Prozentsatz der Jungen bleibt am Leben. Vf. führen diese ungünstige Wrkg. der Milch auf ihren geringen Gehalt an gewissen anorg. Substanzen zurück, die für das Wachstum unbedingt notwendig sind. Nach Zusatz von 7—10 g Sojabohnenmehl zu 1 l Milch oder von Sojabohnenasche wird dieser Mangel aufgehoben. Ferner konnte nach gleichzeitigem Zusatz von Mn, F, Al u. Natriumsilicat n. Wachstum durch 5 Generationen hindurch beobachtet werden. Weniger gut war der Erfolg, wenn nur 2 oder 3 der erwähnten Salze zugegeben wurden. Der Zusatz von Mn, Al, F u. Si-Salzen zu einer synthetisch hergestellten Milch in einer Konz., wie sie in der Milch enthalten sind, übte keine wachstumsfördernde Wrkg. aus, möglicherweise wegen des Fehlens von Vitamin X in diesem Gemisch oder wegen des zu geringen Salz-Zusatzes. (Journ. Biol. Chem. 63. 143—56. Jowa, Univ.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

Carey W. Carrick und **Sigfred M. Hange**, *Gegenwart von antiskorbutischer Substanz in den Lebern von Hühnern bei Fütterung mit Skorbut erzeugender Nahrung*. Vf. verfütterten die Lebern u. Nieren von jungen Hähnchen, die mehrere Monate eine

Skorbut erzeugende Kost bekommen hatten — aber ohne irgend welche Krankheitserscheinungen zu zeigen — an skorbutkranke Meerschweinchen; sie stellten auf diese Weise das Vorhandensein von antiskorbut. Substanz in den Organen der Tiere fest. Es scheint, daß im n. Stoffwechsel von Hühnern, ebenso wie PASSONS es bei Ratten festgestellt hat, diese antiskorbutische Substanz gebildet wird, während Meerschweinchen diese Fähigkeit nicht besitzen. (Journ. Biol. Chem. 63. 115—22. Lafayette, Purdue Univ.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Atherton Seidell, *Die Chemie der Vitamine*. Die Tatsache, daß es gelungen ist, kristallin. Prodd. zu erhalten, welche im wesentlichen die Wrkgg. der Vitamine A, B u. D aufweisen, zeigt, daß die Vitamine nicht mit den Enzymen in eine Gruppe zusammen gehören. Die Darst. der Vitamine aus Hefe wird beschrieben u. ihre Wrkg. besprochen wie schon (vgl. Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 503; C. 1924. II. 1600) mitgeteilt. (Science 60. 439—47. 1924.) ARON.

William D. Richardson, *Die Vitamine bis heute (1924)*. Zusammenfassender Vortrag, in welchem zum Schluß dargelegt wird, daß bei einer wirklich gemischten Kost ein Vitaminmangel nicht auftreten kann. (Institute of Margarine Manufacturers. Bulletin Nr. 7. 3—15. (1924.) Chicago. Sep.) ARON.

W. H. Eddy, E. F. Kohman und Victoria Carlsson, *Vitamine in Konserven*. III. *Spinatkonserven*. (II. Vgl. EDDY u. KOHMAN, Ind. and Engin. Chem. 16. 52; C. 1924. I. 1688.) Roher Spinat ist außerordentlich reich an Vitamin A u. C, so daß trotz des hohen Gehaltes an W. tgl. etwa 1 g Spinat einem Meerschweinchen genügend Vitamin C; 0,026 g Spinat tgl. einer Ratte genügend Vitamin A liefern. Das Kochen des Spinats, wie es im Haushalt üblich ist (15 Min. bei 100°) zerstört das Vitamin A nicht merklich, setzt aber die antiskorbut. Wrkg, also das Vitamin C auf etwa den 40. Teil herab. Das Erhitzen beim Einmachen in Büchsen zerstört das Vitamin C viel weniger als das Kochen auf offenem Feuer; Vitamin A u. B werden durch das Konservierungsverf. nicht beeinträchtigt. Es ist aber notwendig, daß das „Blanchieren“ bei der Konservenbereitung möglichst abgekürzt wird. Die Vitaminzerstörung durch die Oxydation ist wohl bedeutungsvoller als die durch das Erhitzen an sich. (Ind. and Engin. Chem. 17. 69—74. Washington.) ARON.

L. S. Fridericia, *Inaktivierende Wirkung einiger Fette auf das Vitamin A in anderen Fetten*. Durch Tierverss. an Ratten wird gezeigt, daß nach Mischung eines Vitamin A enthaltenden Butterfettes mit hydriertem Walfischtran bei einer sonst völlig ausreichenden Nahrung das Wachstum der Tiere stockt. Hierbei übt das hydrierte Walfischöl keine toxische Wrkg. auf das Wachstum der Tiere aus, sondern es inaktiviert das Vitamin A der Butter. Zwei hydrierte vegetabilische Öle (hydriertes Kokosnußöl u. hydriertes Hanföl) u. ein nicht hydriertes vegetabilisches Öl (Kokosnußöl) wirkten weder toxisch auf das Wachstum der Ratten noch inaktivierend auf das Vitamin A des Butterfettes. Unbehandeltes Bauchfett von einem Ferkel inaktiviert auch nicht das Vitamin A des Butterfettes. Erhitzt man es jedoch an der Luft 24 Stdn. bei einer Temp. von 102—105°, so vermag dasselbe Schweinefett auf das Vitamin A des Butterfettes inaktivierend zu wirken, wenn beide Fette nach ihrem Schmelzen miteinander vermischt wurden. Diese Zerstörung des Vitamins A soll durch Oxydation bedingt sein. In der Praxis sind diese Beobachtungen wichtig bei der Margarinebereitung u. der Transiederei. (Journ. Biol. Chem. 62. 471—85. 1924. Kopenhagen, Hygien. Inst. Univ.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Barnett Sure, *Nährstoffbedarf für die Vermehrungsfähigkeit*. III. *Das Vorhandensein des vermehrungsfördernden Nährstoffkomplexes (Vitamin E) in den Ätherextrakten von gelbem Mais, Weizenkeimen u. Hanfsamen*. (II. Vgl. Journ. Biol. Chem. 58. 693; C. 1924. II. 1704.) Es wird der Beweis erbracht, daß Ä.-Extrakt aus Mais, Weizenkeimen u. Hanfsamen einen organischen Faktor enthalten, der als Vitamin E bezeichnet wird u. von großer Bedeutung für die Vermehrungsfähigkeit

ist. Fruchtbarkeit wurde auch erreicht mit dem gewöhnlichen Baumwollsamöl u. Olivenöl des Handels bei einem Zusatz von 5% zu der Nahrung, aber nicht bei dem gewöhnlichen Kokosnußöl, Leinsamen- oder Sesamölen. Der Bedarf an wasserlös. Faktor B für n. Brustdrüsensekretion ist viel größer als für das Wachstum. Trockenmagermilch liefert, wenn sie sich zu 50% in der Nahrung befindet, quantitativ u. qualitativ zur Vermehrung genügende Mengen von Aminosäuren; auch enthält sie nach Zusatz von 0,2% Eisencitrat genügend Mineralstoffe für sehr gute Vermehrung. (Journ. Biol. Chem. 62. 371—96. 1924. Fayetteville, Arkansas, Univ.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

Alexander Palladin, *Beiträge zur Biochemie der Avitaminosen*. V. **Anna Kudrjawzewa**, *Untersuchungen über den Stoffwechsel bei avitaminös ernährten Kaninchen*. (IV. vgl. S. 62.) Um die Rolle der Vitamine bei der Regelung der Stoffwechselprozesse der Kaninchen aufzuklären, studierten die Vff. einmal den Vitaminhunger der Tiere durch Ernährung mit weißem Reis u. dann mit autoklavisiertem Hafer. An Hand ihrer Unterss. des Kohlenhydrat-, Stickstoff-, Mineral- u. Lipidstoffwechsels bei derartig ernährten Tieren konnten sie feststellen, daß nur die Abwesenheit der Vitamine der Gruppe B im Kaninchenfutter den Stoffwechsel so ungünstig beeinflussen kann, daß der Tod der Tiere eintritt. So wurde bei Fütterung mit Reis anfangs eine *Hypoglykämie* beobachtet; auf sie folgt ein *hyperglykämisches* Stadium u. hierauf wiederum ein hypoglykämisches. Anders gestaltet sich der Verlauf der Blutzuckerkurve bei Fütterung mit im Autoklaven behandeltem Hafer. Hier wird das anfangs hypoglykämische Stadium von einer Hyperglykämie ersetzt, die bis zum Ende des Vers. dauert; erst 1—2 Tage ante exitum sinkt der Blutzuckergehalt wieder etwas ab. — Bei beiden Ernährungsformen war die diastatische Kraft des Blutes herabgesetzt. — Die Störung des N-stoffwechsels äußert sich in erhöhter Ausscheidung von Harnstoff, Harnsäure u. NH_3 u. in gesteigertem Gehalt der Muscheln an Kreatin, der zu einer Erhöhung des Kreatininkoeffizienten u. zur Kreatinurie führt. Die Aminosäurewerte des Harnes bleiben unverändert, ebenso tritt auch keine Störung des Mineralstoffwechsels beim Fehlen des Vitamins B im Futter auf. Hingegen waren bei Reisfütterung die Neutralfette u. Cholesterin (Petrolätherfraktion von BANG) im Blute stark herabgesetzt; die Alkoholfraktion von BANG (Cholesterinäther, Phosphatide u. Fettsäuren) hingegen vermehrt. Die durch Fütterung der Kaninchen mit autoklavisiertem Hafer bedingte Avitaminose führte zu einer schwachen Hyperlipämie (Steigerung der Petroläther- u. Alkoholfraktion der Lipide). (Biochem. Ztschr. 154. 104—24. 1924. Charkow, Med. Inst.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

V. E. Nelson, **F. M. Baldwin**, **Anna G. Biggs** und **M. Cunningham**, *Beziehungen zwischen Vitaminmangel und Muskelermüdung*. Bei Ratten, die eine Vitamin B freie Nahrung (mit A. extrahiertes Casein 18%, durchgeseihtes Butterfett 5%, Salzmischung 185 von Mc. COLLUM u. DAVIS 3,7% u. Dextrin 73,3%) erhielten, wurden Ermüdungskurven geschrieben u. eine Verringerung der Amplitude, eine deutliche Herabsetzung des Muskeltonus u. ein unregelmäßiger Verlauf der Kontraktur beobachtet. Bei einer Vitamin A freien Kost (mit A. extrahiertes Casein 18%, Weizenkeime 5%, Salzmischung 185, 3,7% u. 100% Dextrin) war das Absinken des Tonus nicht so ausgesprochen. (Amer. Journ. Physiol. 72. 69—75.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

Louis Leiter, *Der Stoffwechsel der Imidazole*. Bei der intravenösen Injektion (Hund) von *Histidin* (I), *Methylimidazol* (II), *milchsaurem Imidazol* (III) u. *Imidazol* (IV) wirkt II bei 50 mg/kg ausgesprochen giftig, während I noch bei 250 mg/kg unschädlich ist. I wird vom Blut völlig retiniert u. abgebaut, II wird in den ersten 24 Stdn. bis zu 30%, III über 40% u. IV bis zu 93% durch die Nieren ausgeschieden. Eine Umwandlung einer Verb. in die andere findet dabei nicht

statt. Der tier. Organismus scheint nur Imidazole mit einer Seitenkette abzubauen zu können. (Journ. Biol. Chem. 64. 125—39. Univ. of Chicago.) LOHMANN.

A. Ogata und T. Kondo, *Über die Darmwirkung des Phenolphthaleins und der verwandten Verbindungen.* Phenolphthalein-Na steigert zunächst den Tonus des Darmes (oft krampfhaft), lähmt dann. — *o-Toluylsäure* besitzt keine merkliche Wrkg. — Phenollsg., mit NaOH gegen Lackmus neutralisiert, bewirkt Steigerung des Tonus, Zunahme der Amplitude, kleine Abnahme der Frequenz. — 4,4'-Dioxydiphenylmethan lähmt den Darmmuskel stark. — 4,4'-Dioxybenzophenon wirkt ähnlich, aber schwächer. — 4'-Oxydiphenylmethan-2-carbonsäure steigert in neutraler Lsg. den Tonus unter allmählicher Abnahme der Frequenz. — Phenolphthalin in neutraler Lsg. setzt die Amplitude sehr wenig herab. — 4-Oxydiphenylphthalid wirkt als Na-Salz ähnlich wie Phenolphthalein. — Benzaurin gleichfalls; nach Lähmung steigt der Tonus wieder. — Rosolsäure gleichfalls, aber schwächer. — Phenolphthalon als Na-Salz u. Dimethylanilinphthalein, sehr fein in W. suspendiert, wirken wie Phenolphthalein, Fluorescein-Na fast gar nicht, setzt nur den Tonus schwach herab. — Nach alledem ist die Wirksamkeit des Phenolphthaleins als Abführmittel nicht auf die chinoiden Form zurückzuführen. Wichtig ist die Diphenylmethangruppe, deren Wrkg. durch Ersatz des Methylen-H durch weiteres C₆H₅ noch gesteigert wird. Der Lactonring spielt keine große Rolle. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. Nr. 518. 1—2.) SPIEGEL.

N. Lasarew und M. Magath, *Über die Säurequellung der Gewebe (Nierenrinde, Nierenmark, Muskel) in isotonischen Lösungen.* (Vgl. S. 320.) Die in sauren Mischungen eintretende Nierenrindenquellung übertrifft die Quellung in der neutralen Kontrollsg. um höchstens 20—30% des anfänglichen Gewichtes. Die Säurequellung tritt erst bei einem p_H unter 4,4—4,1 ein, ist schon 15 Min. nach Beginn des Vers. sichtbar u. wird nach einigen Stdn. durch Gewichtsabnahme (bei p_H-Grenzen von 5,0—5,3) abgelöst. Die Nierenmarksubstanz weist keine merkliche Säurequellung auf; es tritt in sauren Lsgg. sogleich ein absol. Gewichtsverlust ein, u. zwar steigend mit steigendem p_H. Der Muskel weist bei p_H von ca. 4,4 u. darunter eine sehr erhebliche Säurequellung auf, die 170% des ursprünglichen Gewichtes erreichen kann. Durch Zusatz von NaCl zur HCl wird deren quellende Wrkg. auf die Nierenrindensubstanz verlangsamt u. gemildert, die Quellung hält aber länger an. Ggw. von Serumkolloiden hemmt die Säurequellung nicht. Die trübe Schwellung kann nicht als Säurequellung aufgefaßt werden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 45. 564—80. Kiew, Bakteriolog. Inst.) WOLFF.

Z. Ernst und J. Förster, *Untersuchungen über extrahepatogene Gallenfarbstoffbildung an überlebenden Organen.* IV. Mitt. *Untersuchungen an der überlebenden Milz von mit Kollargol und kolloidalem Eisen behandelten Hunden.* (III. vgl. S. 66.) Es wurden Hunde intravenös mit Kollargol oder Lsg. von Ferrum oxydatum saccharatum behandelt u. die nach der Behandlung entfernte Milz in früher (l. c.) beschriebener Weise mit defibriniertem Blut durchströmt. Dabei wurde gefunden, daß die vorhergehende Sättigung mit den Kolloiden auf die Bilirubinproduktion der überlebenden Hundemilz ohne Einfluß war. Die Methode erwies sich als nicht geeignet zur Beurteilung der Frage, ob es eine extrahepatogene B. von Bilirubin gibt. (Biochem. Ztschr. 157. 492—500. Budapest, Pázmány-Peter-Univ.) HESSE.

S. Yumikura, *Osmose einiger Anästhetika in wässrige und lipidhaltige Gele.* Untersucht wurde, ob die anästhet. u. die Giftwrkg. von Alkaloiden sich aus ihrem osmot. Verh. ableiten läßt. Hierzu wurden nach TOMITA (Biochem. Ztschr. 153. 335; C. 1925. I. 1960) wss. Lsgg. der Anästhetika (Novocain, Cocain, Eucain, Tuto-cain, Alypin) ohne u. mit Zusatz von Alkali über Gele aus wss. Gelatine ohne u. mit Lecithinzusatz geschichtet u. die Geschwindigkeit bestimmt, mit der W. u. die Alkaloidsalze bezw. die durch das Alkali freigemachten Alkaloide in das lipid-

freie oder lipidhaltige Gel eintraten; ferner wurde nach eingetretenem Gleichgewicht die Verteilung der Alkaloide bzw. ihrer Salze zwischen Lsg. u. Gel bestimmt. Die Eintrittsgeschwindigkeit für Alypin u. Eucain war am größten bei lipidfreiem Gel. Nach Zusatz von Lecithin, namentlich in Ggw. von Alkali, drang Cocain schneller in das Gel ein als Alypin u. Eucain. Die wss. Lsgg. von Alypin u. Eucain waren gegenüber Wasserflöhen weit giftiger als Cocain u. Tutocain; am ungiftigsten war Novocain. In derselben Reihenfolge nehmen die Oberflächenspannungen der Lsgg. ab, wobei die der letzten 3 Alkaloide fast gleich sind. Andererseits ist gegenüber höheren Tiere Cocain giftiger als Alypin > Novocain > Eucain. Da die Zellen der höheren Tiere wesentlich lipidreicher als die der niederen sind, kann das verschiedene Verh. von Alypin u. Eucain einerseits sowie andererseits Cocain gegen verschiedene Tierklassen wohl auf den verschiedenen Lipidgehalt u. die damit verschiedene Eintrittsgeschwindigkeit zurückgeführt werden. — Bei Novocain ist, besonders wenn das Gel lecithinhaltig ist, die Eintrittsgeschwindigkeit groß, jedoch ist die Gesamtmenge des Aufgenommenen geringer als bei den anderen Alkaloiden. Für gute Anästhesie ist die Aufnahmegeschwindigkeit in den ersten Min. maßgebend. (Biochem. Ztschr. 157. 359—70.) HESSE.

G. Analyse. Laboratorium.

E. Kur, *Hilfsmaschinen im chemischen Laboratorium*. Die lärmende Schüttelmaschine hat Vf. durch eine Vorr. ersetzt, die die Flaschen in der Mitte faßt u. um eine diametrale Achse dreht. Zerkleinerungsvorr. des Haushalts leisten im Laboratorium gute Dienste. (Chem.-Ztg. 49. 508—9.) JUNG.

C. Stiepel, *Apparat zum Abdestillieren von leicht flüchtigen Lösungsmitteln*. Der App. (zu beziehen von H. L. KOLBE, Berlin N 4, Hessische Str. 10/11) besteht aus einem Kugelaufsatz, der auf den Fettkolben unter den Kühler gesetzt wird. Das Steigrohr ist mit einem wärmeisolierenden Schutzmantel versehen. Das kondensierte Lösungsm. sammelt sich im Kugelaufsatz. Nach dem Abdest. wird auf den Fettkolben ein Doppelrohr nach Art der Waschflaschen aufgesetzt u. im Vacuum oder unter Durchleiten von CO_2 das Fett getrocknet. (Chem.-Ztz. 49. 509. Berlin.) JUNG.

Erwin Benesch, *Bisulfat als Badflüssigkeit*. Vf. empfiehlt als Badfl. für höhere Temp. *Bisulfat*. Durch Variieren der Mengen H_2SO_4 , Na_2SO_4 u. H_2O läßt sich der F. u. Kp. etwas ändern. (Chem.-Ztg. 49. 509. Blumau-Felixdorf.) JUNG.

Ernst Mislowitzer, *Zur H-Ionenmessung mit Chinhydrone*. Eine neue Doppelektrode in Becherglasform. Die Doppelektrode besteht aus 2 ineinandergesetzten Bechergläsern. Die Verb. zwischen der Bezugs- u. der Ableitungselektrode geschieht durch einen Glasschliff. (Biochem. Ztschr. 159. 72—76. Berlin, Charité.) LOH.

Ernst Mislowitzer, *Ein neues Potentiometer*. Die ganze Apparatur ist mit Ausnahme des Meßinstruments in einem „Kompensationskasten“ untergebracht. (Biochem. Ztschr. 159. 68—71. Berlin, Charité.) LOHMANN.

P. Cherbonnier, *Schnellektrolyse durch Verwendung des Elektrolyseurs mit sich drehendem Elektrolyten nach Solignac und Cherbonnier*. Vf. beschreibt kurz App. dieser Art nach Einrichtung u. Wirksamkeit. (Ann. Chim. analyt. app. [2] 7. 9—10. Chautenay.) RÜHLE.

R. E. Head, *Eine neue Methode zur Herstellung von brikettierten Mineralkörnern zur mikroskopischen Untersuchung*. Vf. verwendet zum Einbetten von Mineralkörnern zur Unters. im auffallenden Licht anstatt Siegelack, der zum Polieren zu weich u. unbeständig gegen Säuren ist, *Redmanol*, ein gelbweißes Harz, welches bei 104° zu einer zähen M. schmilzt. Es ist hart wie Bakelit, beständig

gegen Säuren u. läßt sich gut polieren. (Engin. Mining Journ.-Press. 119. 889 bis 890.)

ENSZLIN.

H. Ott, *Über eine Verwendung der Pulvermethode zur röntgenometrischen Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten*. Präzisionsmessungen von Gitterkonstanten können nach der Debye-Scherrer-Methode vorgenommen werden, wenn der zu untersuchenden Substanz NaCl als Vergleichssubstanz zugemischt wird u. die Ausmessung der Interferenzlinien der fremden Substanz unter Bezugnahme auf die Interferenzen des NaCl geschieht. (Sitzungsber. Bayr. Acad. d. Wiss. 1924. 31—35. München, Univ.)

BECKER.

H. R. Ambler, *Über die Absorption von Kohlenoxyd*. Teil I: *Ein kritischer Vergleich einiger in der Gasanalyse angewandter Verfahren*. Es wurden untersucht: 1. die Bedingungen, die die Absorption von CO durch Cu_2Cl_2 beherrschen, a) gel. in HCl, b) gel. in NH_3 , u. 2. die Anwendung einer Suspension von Cu_2O in H_2SO_4 , die β -Naphthol enthält. Verwendet wurde zu den Verss. ein App. nach SODEAU (konstanter Druck); die Ausführung der Verss. geschah bei Lufttemp. Es ergab sich, daß die HCl-Lsg. des Cu_2Cl_2 unter keinen Umständen völlige Absorption des CO bewirkt. Die ammoniakal. Lsg. des Cu_2Cl_2 löst CO vollständig, wenn sie nicht vorher schon mehr als 5% ihres eigenen Vol. CO gel. hat. Cu_2O in β -Naphthol enthaltender H_2SO_4 absorbiert CO vollständig, auch wenn sie vorher schon beträchtliche Mengen davon absorbiert hat. Die Absorption verläuft aber langsamer als in Cu_2Cl_2 -Lsgg. (Vgl. nachf. Ref.) (Analyst 50. 167—72. Woolwich.) RÜHLE.

T. Carlton Sutton und H. R. Ambler, *Über die Absorption von Kohlenoxyd*. Teil II. *Vorteile der Verwendung heißen Reagenses*. Verwendet man Cu_2O in β -Naphthol enthaltender H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp., so erfolgt die Absorption in 10—30 Min. unter Schütteln; sie ist dagegen in 3 Min. beendet, wenn man das Reagens auf 60° erwärmt. Zu dem Zwecke wurde die Gaspipette des Sodeauschen App. im unteren Teile mit 30 S. W. G. Heureka Draht umwickelt u. ein Strom von 20 Volt hindurchgeschickt. Dies genügte, um die Temp. der absorbierenden Fl. auf 60° zu bringen u. dabei zu halten. (Analyst 50. 172—74. Woolwich.) RÜHLE.

Elemente und anorganische Verbindungen.

G. Luff, *Verwendung des Kaliumferrocyanides bei der Gewichtsanalyse*. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ erzeugt mit Cd, Cu, Zn, Ni, Co, Ca, Mg u. a. in ammoniakal., ammonsalzhaltiger Lsg. gut filtrierbare, krystallin. Ndd. Die Zers. beim Erwärmen in Ggw. von Ammonsalzen läßt sich durch NH_4OH verhindern. Vf. führt als Beispiel die gravimetr. Best. von Cd an. (Chem.-Ztg. 49. 513—14. Nürnberg.) JUNG.

Robert C. Frederick, *Darstellung von Neblers Lösung*. Vf. widerspricht auf Grund seiner Erfahrungen der Feststellung, daß die Neblersche Lsg. mit der Zeit empfindlicher werde (vgl. RICHMOND, Analyst 50. 67; C. 1925. I. 2251) u. weist dies an Hand einiger Verss. nach. Neblersche Lsg. kann empfindlicher gemacht werden, indem man tropfenweise gesätt. HgCl_2 -Lsg. bis zu deutlicher gelblicher Trübung zufügt, indes bleibt diese Wrkg. höchstens für 2 Stdn. bestehen; die trübe Färbung verschwindet, wenn die 2 ccm der Lsg. zu den 50 ccm des zu prüfenden W. gesetzt werden. Der Unterschied der Farbstärke zwischen empfindlich gemachter u. nicht empfindlich gemachter Lsg. ist viel ausgesprochener bei Mengen NH_3 der Ordnung 0,005 mg als mit größeren Mengen. (Analyst 50. 183. Greenwich, SE. 10.) RÜHLE.

Paul Drawe, *Die Analyse des Flußspats*. Man bestimmt in einer Einwage den Glühverlust, in einer zweiten durch Titration mit HCl CaCO_3 . In einer dritten Einwage wird zur Best. der SiO_2 , Fe, Al, Mn u. der Gesamtmenge Ca mit HIF die SiO_2 verflüchtigt u. der Rückstand nach dem Glühen mit H_2SO_4 abgeraucht. Eine vierte Probe wird mit 10% Sodalsg. gekocht, wobei CaF_2 unzersetzt bleibt; im Filtrat

wird die vom CaSO_4 herrührende H_2SO_4 bestimmt. Der Nd. wird in HCl gel., nach Ausfällen von Al , Fe u. Mn sowie geringerer Mengen gel. CaF mit NH_4OH das nicht an F gebundene Ca mit Ammonoxalat gefällt. Die Differenz der Gesamtmenge u. des nicht an F gebundenen Ca ergibt den Gehalt an CaF_2 . (Chem.-Ztg. 49. 497. Görlitz.) JUNG.

Bach, *Die Trennung kleiner Mengen Calcium von großen Mengen Magnesium.* (Vgl. RODT u. KINDSCHER, Chem.-Ztg. 48. 953; C. 1925. I. 871.) Das Oxalatverf. liefert gute Werte, bei Ggw. genügender Mengen NH_4Cl oder bei mäßigen Mengen NH_4Cl bei Ggw. einer zur Inlöslichkeit des Mg genügenden Menge Ammoniumoxalat. (Chem.-Ztg. 49. 514. Essen.) JUNG.

Otto Rothe und Aggêo Pio Sobrinho, *Eine neue Methode, das Eisen nach Knop zu titrieren.* Vf. weist auf die Vorteile einer Titration von Fe^{++} mittels Chromat statt Permanganat hin. Die Methode von KNOP wird ein wenig abgeändert: man titriert, bis der Indicator Diphenylamin einen aschgrauen bis grünen Ton zeigt u. zieht 0,05 ccm von der verbrauchten 0,1 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. ab. Etwas HCl muß vorhanden sein, um den Endpunkt deutlich erscheinen zu lassen. Zn , Mn , Co , Ni stören nicht, Fe^{+++} bei Zusatz von Phosphorsäure wenig, hingegen müssen Cu , As , Sb vorher entfernt werden; kleine Mengen von Cu stören wenig, wenn HCl fehlt. Die kolloide Kieselsäure braucht nicht entfernt zu werden. Zahlreiche Analysenresultate werden mitgeteilt. (O Brasil Technico 2. 79—90. Escola de Engenharia, Bello Horizonte. Sep.) W. A. ROTH.

A. Terni und A. Amati, *Über die Bestimmung von Silicium in grauem Gußeisen.* Bei der Best. von Si in Gußeisen ergeben sich bei der Behandlung mit $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ in der Regel schlecht auswaschbare u. filtrierbare Ndd. von SiO_2 , die durch Graphit verunreinigt werden. Ein geringer Zusatz von Chromsäure gewährleistet vollständige Oxydation des Graphits u. gute Filtrierbarkeit. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 7. 255—57. Bologna.) GRIMME.

A. Mele, *Über die Bestimmung von Phosphor in Stahl und Gußeisen.* Die vergleichenden Unterss. ergaben, daß die modifizierte Methode von FINKENER einwandfreie Resultate gibt, während die Werte nach der volumetr. Methode in der Regel etwas zu hoch ausfallen. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 7. 247—53. Mailand.) GRIMME.

Max Geloso, *Bildung von kolloidalem Mangandioxyd bei der Reduktion von Permanganat durch arsenige Säure. Einfluß seines Adsorptionsvermögens auf den Verlauf der Reaktion.* Vf. untersucht die zur titrimet. Best. des Mn benutzte Rk. zwischen KMnO_4 u. As_2O_3 in H_2SO_4 -Lsg. bei Zimmertemp. Die unter den vorgeschriebenen Bedingungen als Endpunkt der Red. erhaltene grüne Lsg. besitzt einen dem Oxyd Mn_3O_4 , bzw. $2\text{MnO}_2 \cdot \text{MnO}$ entsprechenden Oxydationsgrad; sie entsteht auch bei Umsetzung von KMnO_4 mit Alkaliarseniat in H_2SO_4 -Lsg. Nach einiger Zeit scheidet sich daraus MnO_2 ab, wobei ca. $\frac{1}{3}$ des Mn als Mn^{++} in der über dem Nd. stehenden farblosen Fl. gelöst bleibt. Zusätze von Neutralsalzen oder Wechsel in der Art u. Konz. der Säure verändern den Oxydationsgrad der grünen Lsg. kontinuierlich u. verhindern unter Umständen ihre B. vollkommen. Vf. schließt, daß die grüne Lsg. eine Adsorptionsverb. von MnO an kolloidales MnO_2 enthält, wofür auch ihre opt. Heterogenität u. die Polarisation des durchgefallenen Lichtes sprechen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 641—56. Paris, Faculté des Sciences.) KRÜGER.

Oldrich Tomiček, *Beitrag zur quantitativen Analyse des Zinnobers.* Quantitative Zers. des HgS wird durch Erwärmen mit konz. H_2SO_4 unter Zusatz von gepulvertem KMnO_4 bewirkt; dabei entstandenes Sulfat wird volumetrisch mit Ammoniumrhodanid bestimmt. Diese Rk. verläuft auch in Ggw. von Sulfiden anderer Metalle (Cu , As , Sb u. Sn) quantitativ, u. man kann diese Methode auch

bei stark bituminösem Zinnober oder bei pharmazeut. Präparaten anwenden. (Chemické Listy 18. 277—83. 1924.) STOJANOVA.

Jan Lukas und Ant. Jilek, *Beitrag zur Bestimmung von Kupfer neben Zinn, Antimon und Blei durch Elektrolyse*. Neben Zinn kann man Cu mit Hilfe der schnellen oder langsamen Elektrolyse bestimmen, wenn man die Czerweksche Mischung (6 g Weinsäure, 15 ccm HNO₃ u. W. auf 100 ccm) als Elektrolyt anwendet u. in Platinschalen mit scheibenförmiger Anode ohne Kühlung arbeitet. — In Ggw. kleinerer Sb-Mengen bestimmt man Cu bei Anwendung der Czerwek-Mischung in Verb. mit HF u. H₃PO₄. Da aber das ausgeschiedene Cu immer geringe Sb-Mengen enthält, muß man die Elektrolyse wiederholen. Bei größeren Sb-Mengen muß eine bekannte Cu-Menge zugegeben werden. — Bei beliebig großen Mengen Pb verwendet man die Czerwek-Mischung mit HF; der Cu-Nd. enthält etwas C u. die Elektrolyse muß wiederholt werden (in 10 ccm HNO₃ u. W. auf 100 ccm). — Bei kleineren Sn-, Pb- u. Sb-Mengen wird die Czerwek-Mischung mit HF u. H₃PO₄ angewendet u. man wiederholt die Elektrolyse in demselben Elektrolyt. Wiegen diese Metalle vor, so muß wie oben bei größeren Sb-Mengen Cu zugesetzt werden. (Chemické Listy 18. 378—83. 1924.) STOJANOVA.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

W. E. Lawson und W. O. Scott, *Eine elektrolytische Modifikation der Gutzeit-schen Arsenbestimmung im tierischen Gewebe*. Das Gewebe wird mit H₂SO₄ unter Zusatz von K₂SO₄ u. CuSO₄ verascht, vorhandenes As^v mit SnCl₄ zu Asⁱⁱⁱ reduziert, u. die etwa 4%ig. schwefelsaure Lsg. an einer Bleikathode bei 0,9 A. u. 5 V 1 Stde. bei 10—20° elektrolysiert. Das gebildete AsH₃ wird nach Vorbeistreichen an Bleiacetatpapier mit HgBr₂-Papier zur Umsetzung gebracht u. die erhaltene Färbung mit einer Standardserie verglichen. (Journ. Biol. Chem. 64. 23 bis 28. Edgewood [Maryland].) LOHMANN.

Ernst Mislowitzer, *Zur H-Ionenmessung von Blut. Die Spritze als Ableitungselektrode*. Beschreibung einer Spritze, die als Ableitungs-Goldchinhydronelektrode dient für die H-Ionenmessung von 1—2 ccm Blut. In einer Mikroelektrode lassen sich 0,1—0,2 ccm Fl. messen. (Biochem. Ztschr. 159. 77—79.) LOHMANN.

Ernst Mislowitzer und Marthe Vogt, *Die Elektrotitration in physiologischen Flüssigkeiten. I. Mitt. Die Bestimmung der Chloride im Blute und Serum*. Zur Best. wird in 0,1 ccm Blut das Eiweiß durch Erhitzen im isoelekt. Punkte koaguliert u. Cl⁻ elektrometr. mit 1/100-n. AgNO₃ titriert. (Biochem. Ztschr. 159. 80—82. Berlin, Charité.) LOHMANN.

Stanley R. Benedict, *Die Bestimmung der Harnsäure im Blut*. Erwiderung an BULMER, EAGLES u. HUNTER (Journ. Biol. Chem. 63. 17; C. 1925. I. 2102), die die Methode des Vf. (Journ. Biol. Chem. 51. 187; C. 1922. IV. 13) als unzuverlässig bezeichnet hatten. (Journ. Biol. Chem. 64. 215—19. New York City, Cornell Univ., Med. College.) LOHMANN.

Stanley R. Benedict, *Die Bestimmung des Blutzuckers*. Die Methode ist der von FOLIN u. WU nachgebildet. Man gibt zu 2 ccm der mit Wolframsäure ent-eiweißten Fl. 2 ccm der Lsg. I, erhitzt 4—5 Min. im Wasserbad u. fügt nach dem Abkühlen 2 ccm der Lsg. II hinzu; nach 6—10 Min. wird auf 25 ccm verd. u. gegen eine Standardlg. colorimetriert. Lsg. I: 6,5 g CuSO₄·5H₂O, 200 g Na-Citrat, 50 g Na₂CO₃, 1 g Na-Bisulfit auf 1 l; Lsg. II: 100 g Na-Wolframat in 600 ccm W. auflösen, 50 g As₂O₅, 25 ccm 85% H₃PO₄ u. 20 ccm konz. HCl zufügen, die Mischung 20 Min. kochen, nach dem Abkühlen u. Zusatz von 50 ccm Handelsformalin auf 1 l verd. — Die neue Methode gibt um 20% niedrigere Werte als nach FOLIN-WU. Auch diese Werte hält Vf. noch um 10—15 mg pro

100 cem Blut zu hoch. (Journ. Biol. Chem. 64. 207—13. New York City, Cornell Univ.) LOHMANN.

Josef Csapó, *Einfache Methode zur Bestimmung des Zuckers im Liquor cerebrospinalis*. Das mit Bangscher Extraktionsfl. aus dem Liquor erhaltene Filtrat vom entstehenden Eiweißnd. wird in einem Zentrifugenglas mit 5%ig. CuSO_4 u. Bangscher Alkalilsg. (75 g K_2CO_3 + 20 g Seignettesalz in 1 l W.) versetzt u. bei 70—80° in ein Wasserbad gestellt u. das Bad zum Sieden gebracht. Der nach 5 Min. entstandene Nd. von Cu_2O wird abzentrifugiert, u. nach Lösen in Ferrisulfat nach BERTRAND mit $\frac{n}{100}$ KMnO_4 titriert. (Biochem. Ztschr. 157. 350—53. Budapest, Kinderklinik.) HESSE.

M. H. P. Sitsen, *Quantitative Acetonbestimmung in Urin auf colorimetrischem Wege*. Der Urin wird mit Bleiessig geklärt u. entfärbt u. die Färbung des Filtrates (5 cem) nach Zusatz von 2 cem 5%ig. Nitroprussid-Na-Lsg. + 5 cem 4 n-NaOH, nach Wiederansäuern mit 10 cem 30%ig. Essigsäure u. verd. mit W. gegen ebenso behandelte Acetonlsg. verglichen. Wichtig ist gleichzeitige Ansetzung beider Proben. Genauigkeit bis zu 0,025%, unter 0,05% Aceton gilt prakt. als acetonfrei. (Pharm. Weekblad 62. 622—23. Amsterdam.) GROSZFEELD.

James Burmann, *Einige Bemerkungen zum Thema Glykometer*. Vf. verteidigt sein Glykometer, das von SEILER (Schweiz. Apoth.-Ztg. 62. 465; C. 1924. II. 1721) wegen gewisser Ungenauigkeiten getadelt worden war. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 63. 69—70. Genf.) DIETZE.

—, *Ist die Phenolphthaleinreaktion ein sicheres Kriterium des Gehaltes an Carbonat im Dicarbonat?* Die Vorschrift der Ph. belge III, die mit der des D. A.-B. 5 ziemlich genau übereinstimmt, zur Prüfung auf die Ggw. von Carbonat im Na-Dicarbonat ist undurchführbar. Keines der Dicarbonate, auch nicht das „pro analysi“ genügte dieser Anforderung. Ein besonderes reines Dicarbonat mit 99,13% NaHCO_3 u. 0,42% Na_2CO_3 , brauchte noch 0,3 cem n. HCl zur Entfärbung, während die Ph. belge als Grenzwert 0,2 cem angibt mit einem theoret. Na_2CO_3 -Gehalt von 2,12%. (Journ. Pharm. de Belgique 7. 361—63. 377—79. Lab. SOLVAY & Co.) DIETZE.

J. Herzog, *Über die Prüfung von Arzneimitteln*. Für das neue Arzneibuch wird empfohlen: *Ammonium carbonicum*; das NH_4 -Dicarbonat als „Hirschhornsalz“ aufzunehmen. — *Kalium carbonicum*; das K_2CO_3 auf As zu prüfen. — *Menthol*; die Best. des Drehungswinkels. — *Pepsin*. Zur Best. der Verdauungskraft bei Benutzung eines Trockenschrankes wird empfohlen, zugleich mit den Verdauungsgefäßen in den Schrank ein Kölbchen mit W. zu setzen. Jedesmal, wenn zum Schütteln der Schrank geöffnet wird, hängt man ein Thermometer in dieses W., um die wirkliche Temp. der Fll. festzustellen. Wenn die Pepsinlsgg. die geforderte Temp. von 45° haben sollen, muß das Thermometer 48—49° zeigen. Im übrigen scheint eine Nachprüfung der Verhältnisse bei der Prüfung des Pepsins erforderlich. (Apoth.-Ztg. 39. 1427—28. 1924. Berlin, Hageda.) DIETZE.

Paul Bohny, *Die mikroskopische Prüfung der offiziellen Calomelorten*. Von Hg_2Cl_2 führt PH. HELV. zwei verschiedene Modifikationen auf, nämlich 1. *Hydrarg. chloratum* u. 2. *Hydrarg. chloratum vapore paratum*, die im mkr. Bild deutlich unterscheidbar sind. Hg_2Cl_2 von größeren Fabriken gibt jetzt aber häufig Bilder, die ein absol. Erkennen nicht einwandfrei ermöglichen. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 63. 217—22.) DIETZE.

K. Siegfried, *Wertbestimmung von Cresolum saponatum*. (Schweiz. Apoth.-Ztg. Sonderbeilage Dezember 1924. 28—32.) DIETZE.

Erwin E. Nelson und **J. C. Munch**, *Das Richtmaß zur Prüfung von Pituitrinlösung U. S. P. X*. Die Darst. von getrockneten, entfetteten, gepulverten Hinterlappen der Gehirnanhangsdrüse nach der U. S. P. X wird beschrieben. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 22—24. Washington, Bur. of Chemistry.) DIETZE.

O. Schmatolla, *Zur Wertbestimmung der Kautschukpflaster*. Vf. stellt die Arbeit von KERKHOF (Pharm. Ztg. 70. 270; C. 1925. I. 2248) insofern richtig, als seine Zahlen stets durchaus korrekt sich auf den Gehalt in der pulverfreien Klebmasse bezogen. Dieses System beizubehalten, erscheint nötig, denn die Klebeeigenschaften werden durch die Menge der pulverigen Füllstoffe bei weitem nicht so beeinflußt, wie durch das Mengenverhältnis des Kautschuks zu den anderen Harz- u. Fettkörpern. (Pharm. Ztg. 70. 332.) DIETZE.

L. Ekkert, *Einiges über die Farbenreaktionen des Physostigmins*. (Vgl. Pharm. Zentralhalle. 66. 36; C. 1925. I. 1515.) Mengt man je 2 cem 1^o/₁₀ig. Lsg. von Physostigmin. salicyl., mit 1—8 Tropfen n. NaOH, so färbt sich die erste Fl. nach 20 Min. gelblich u. in weiteren 20 Min. rötlich; die übrigen Fl. färbten sich nach 5 Min. purpurrot; die mit 4 Tropfen NaOH versetzte Fl. war nach 1 Stde. rotbraun, die mit 8 Tropfen wurde rotbraun, dann dunkelolivgrün, schließlich smaragdgrün. — Fügt man zu ca. 5 cem 1^o/₁₀ige Lsg. 15—20 Tropfen n. NaOH u. schüttelt 1 Min. lang heftig zusammen, so färbt sich die M. purpurrot, erwärmt man die Fl. vorsichtig gelinde ca. 2—3 Min., so wird sie dunkelrotbraun, schließlich dunkel-smaragdgrün. Säuert man die grüne Fl. mit verd. HCl oder H₂SO₄ an, so wird sie wein- bis granatrot. Mengt man hierzu 4—8 Tropfen $\frac{1}{10}$ n. Na₂S₂O₃-Lsg., so wird sie cyklamen- bis karminrot mit rot- bis blauvioletter Fluorescenz u. geht in blau über. Versetzt man aber die wein- oder rubinrote Fl. mit (NH₄)₂S-Lsg., so tritt violette oder grüne Färbung ein. — Wird die smaragdgrüne Fl. mit Eg. angesäuert, so färbt sie sich dunkelindigoblau bezw., wenn verd., granatrot. — Löst man einige cg Eserinsalicylat in einigen cem Chlf., versetzt die Lsg. mit ca. 10 Tropfen n. NaOH u. erhitzt zum Sieden, so entsteht weder eine rote, noch eine grüne Färbung, sondern die obere Fl.-Schicht färbt sich allmählich gelb, während das Chlf. blaßrosa gefärbt erscheint. (Pharm. Zentralhalle. 66. 53. Budapest, Univ.) DIETZE.

L. W. Rowe, *Biologische Prüfung von Veratrumzubereitungen*. Nach Vf. eignen sich Frösche nicht zur Best. der Stärke der Veratrumzubereitungen; weiße Mäuse sind vorzuziehen. (Journ. Amer. Pharm. 14. 24—25. Detroit, PARKE, DAVIS & Co.) DIETZE.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Georg Wolff, *Elektrisch beheizte Dampfkessel in chemischen Betrieben*. Beschreibung u. Abbildung eines von den „Ottowerken G. m. b. H.“ in München gebauten Elektroden-Dampfkessels, der in der chem. Fabrik Dr. ALEXANDER WACKER, Gesellschaft für elektrochem. Industrie G. m. b. H. aufgestellt wurde u. mit Überschußenergie der Alzwerke betrieben wird. (Chem. Apparatur 12. 61—62. 74—76. München.) NEIDHARDT.

J. H. West, *Ein neues säurefestes Material*. Vf. beschreibt die Eigenschaften des „Prodorites“, einer Mischung von Hartpech mit säurefesten Mineralien. (Chem. Age 12. 522.) JUNG.

H. Sarrot du Bellay, *Kolloidmühlen. Die Maschine „Kek“*. Vf. erörtert die Wirksamkeit u. die Anwendbarkeit der Kolloidmühlen im allgemeinen, erwähnt die Kolloidmühle von PLAUSON u. bespricht an Hand einer Abbildung u. zweier Skizzen die Maschine „Kek“ nach Einrichtung u. Wirksamkeit u. ihre Anwendbarkeit, im vorliegenden Teile zum Zerkleinern trockener Stoffe (S, Stearin, Kakao, Kohle, Farbstoffe, Alaun, Baryt, Phosphate, Milchpulver, Harze, Seife u. a.) u. zur Darst. pastenartiger Gemische (Zahnpasten, Druckereitinte, Schokolade u. a.). (Rev. des produits chim. 28. 41—43.) RÜHLE.

Charles Prache, *Die Verdampfungsvorgänge durch Dampfkompensation System Prache und Bouillon*. Vf. erörtert sein u. seines Mitarbeiters BOUILLON Verdampfungsverf., bei welchem — wie bei der Wärmepumpe — der Brüdendampf mittels einer Dampfduüse verdichtet u. dann als Heizmittel verwandt wird. Zahlreiche Abbildungen aus dem Anwendungsgebiet zeigen, daß das Verf. schon weit verbreitet ist. (Bull. soc. encour. industrie nationale 1925. 247—69.) NEIDHARDT.

F. Staudinger, *Vergleich einer Vakuumverdampfung mit einer Dreikörper-Druckverdampfung*. Es werden die Anstellung u. die Ergebnisse der angestellten Verss. eingehend beschrieben; sie zeigen die Überlegenheit der Dreikörper-Druckverdampfung. (Vgl. nachf. Ref.) (Sucr. Belge 44. 149. 1924; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1925. 367—74.) RÜHLE.

F. Staudinger, *Vervollständigung der Studie: Vergleich einer Vakuumverdampfung mit einer Dreikörper-Druckverdampfung*. Zur Ergänzung seiner Ausführungen (vorst. Ref.) gibt Vf. noch die Berechnung der für jeden Verdampfkörper nötigen Heizfläche. (Sucr. Belge 44. 241. 1924; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1925. 375—82.) RÜHLE.

J. U. Ahlmann-Ohlsen, Kopenhagen, *Säurefeste Gegenstände*. Aus Diatomeenerde o. dgl. geformte Gegenstände werden bei 1000° nicht überschreitenden Temp., bei denen der porige Bau erhalten bleibt, gesintert u. dann mit Asphalt, Teer o. dgl. getränkt. Formen, Sintern u. Tränken geschieht zweckmäßig unter erhöhtem Druck. (Schwed. P. 56933 vom 24/7. 1923, ausg. 17/6. 1924.) KÜHLING.

William Peacock, Daniel Gray, Oneida, N. J., und **Chester M. Woolworth**, Philadelphia, *Natronkalk für die Gasabsorption*. Man mischt NaOH, CaO u. ein Metallsulfat (CuSO₄), das H₂S aus der Luft zu binden vermag. (A. P. 1538650 vom 6/1. 1923, ausg. 19/5. 1925.) KAUSCH.

Hans Fleißner, Leoben, *Absorption von Gasen und Dämpfen und Filtrieren von Gasen*. Als Absorptionsmittel dienen Tone oder ähnliche plast. Stoffe im luft-trockenen Zustande oder nach Erhitzen gerade bis zum völligen Wasseraustritt. (Oe. P. 99653 vom 27/3. 1923, ausg. 10/4. 1925.) KAUSCH.

Roberto Eggenhöfner, Italien, *Chemische Vereinigung von pulverisierten Stoffen mit einem Gase*. Man läßt die Stoffe in einer Kammer, der man das Gas zuführt, mittels eines Aspirators, Ventilators, Kompressors oder Injektors zirkulieren. (F. P. 588178 vom 29/10. 1924, ausg. 2/5. 1925.) KAUSCH.

Air Reduction Company, Inc., New York, übert. von: **Walter Wilkinson**, Jersey, N. J., *Trennen von Gasgemischen*. Man komprimiert u. kühlt das Gasgemisch, verflüssigt einen Teil davon bei dem Anfangsdruck, läßt den anderen Teil expandieren u. unterwirft diesen einer selektiven Verflüssigung durch indirekte Berührung mit kälteren Prodd., wobei sich eine Fl. ergibt, die die Gemischbestandteile enthält, sowie ein Restgas. Die Fl. wird mit den Dämpfen eines früheren Anteils rektifiziert u. das Restgas abgezogen u. geteilt. Ein Teil des letzteren wird nicht selektiv verflüssigt u. diese Dämpfe schließlich in Berührung mit dem verflüssigten Restgas gebracht. (A. P. 1539450 vom 16/10. 1920, ausg. 26/5. 1925.) KAUSCH.

Air Reduction Company, Inc., New York, übert. von: **Claude C. van Nuyse**, New York, *Trennen von Gasgemischen*. Man komprimiert u. kühlt das Gemisch u. unterwirft es der selektiven Verflüssigung durch indirekte Berührung mit kälteren Prodd., wobei eine Fl. entsteht, die die Gasgemischbestandteile enthält u. ein Restgas. Hierauf wird die Fl. einer Rektifikation mit Dämpfen von vorhergehenden Teilen unterworfen, das Restgas abgezogen u. geteilt, worauf eine bestimmte Menge nichtselektiv verflüssigt wird u. die Dämpfe in eine letzte Berührung mit dem verflüssigten Restgas gebracht werden. (A. P. 1539528 vom 9/9. 1920, ausg. 26/5. 1925.) KAUSCH.

L'Air Liquide, Soc. an. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés G. Claude, Paris, *Vorrichtung zur Ausführung von Hochdrucksynthesen*. Innerhalb der drucktragenden Außenwand ist eine Anzahl von übereinanderliegenden Ringen aus die Wärme schlecht leitendem, halb fl. Stoff, innerhalb dieser Schicht ein den Reaktionsraum umschließendes Rohr u. in dessen Mitte ein enges, im oberen Teil spiralförmig gewundenes Rohr angeordnet, welches gleichzeitig zur Zuleitung u. Vorwärmung des Gasgemisches u. zur Zuführung des Heizstromes dient. An der Außenseite trägt das enge Rohr Vorsprünge, welche den Katalysator stützen, u. Scheiben aus elektr. isolierendem Stoff, welche Kurzschluß verhüten. (N. P. 38946 vom 6/5. 1920, ausg. 18/2. 1924.) KÜHLING.

Wilhelm Vogelbusch, Ratingen b. Düsseldorf, *Ein- oder Mehrkörper-Verdampfapparat*. 1. für Druck oder Vakuum, dad. gek., daß die einzudampfende Fl. über eine entsprechende Anzahl von etagenförmig übereinander angeordneten Böden nach abwärts fließt, dabei auf jedem Boden durch einen seitlich vom eigentlichen Flüssigkeitsraum liegenden Heizkörper erhitzt u. so in ununterbrochenem Betrieb eingedampft wird. 2. dad. gek., daß die einzelnen Heizelemente eines Verdampfkörpers mit Heizedampf verschiedener Temp. — etwa entsprechend der Siedepunkt-erhöhung der einzudampfenden Fl. — beschickt werden. — 3. dad. gek., daß die Heizung durch direkte Feuergase, deren Temp. durch Mischen mit Luft oder einem Teil der abziehenden Heizgase reguliert werden kann, erfolgt. (D. R. P. 414419 Kl. 12a vom 29/4. 1922, ausg. 2/6. 1925.) KAUSCH.

Rotopulsor Akt.-Ges., Schaffhausen, Schweiz, *Verfahren zum Eindampfen von Flüssigkeiten* oder zur Erstarrung von Schmelzen jeglicher Art durch Zerstäubung in einem trocknenden oder kühlenden Luft- oder Gasstrom, 1. dad. gek., daß die Fl. in an sich bekannter Weise mit Hilfe eines Elektrizitätsausströmers elektr. zerstäubt wird u. durch den entstehenden Nebel ein trocknendes oder kühlendes Medium hindurchgeführt wird. — 2. dad. gek., daß der mit Hochspannung geladene Elektrizitätsausströmer mit der zu zerstäubenden Fl. berieselt wird. — 3. dad. gek., daß die elektr. Zerstäubung durch Druckluft unterstützt wird. — 4. dad. gek., daß die Zerstäubung durch die Fliehkraft mittels einer an sich bekannten umlaufenden Scheibe oder Walze erfolgt, deren Rand oder Ränder als Elektrizitätsausströmer wirken. — 5. dad. gek., daß der Flüssigkeitsstrahl in den Elektrizität aussprühenden Düsen durch Luft- oder Gaszwischenlagen unterteilt wird. (D. R. P. 414593 Kl. 12a vom 6/6. 1923, ausg. 4/6. 1925.) KAUSCH.

Utility Compressor Company, Detroit, V. St. A., *Beschicken von Kältemaschinen mit einem aus einer Mischung von Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd bestehenden Kältemittel*, 1. dad. gek., daß die Anlage zunächst mit CO_2 gewaschen u. dann mit SO_2 beschickt wird. — 2. dad. gek., daß die Kälteanlage wiederholt mit CO_2 geladen u. entleert wird, ehe sie mit SO_2 bei gewünschtem Druck beschickt wird. — 3. dad. gek., daß das wiederholte Waschen mit CO_2 unter einem über der Atm. liegenden Druck stattfindet, u. daß sodann die Beschickung der Anlage mit der erforderlichen CO_2 -Menge unter atm. Druck erfolgt. — 4. dad. gek., daß die Kälteanlage vor dem Waschen gründlich getrocknet wird. (D. R. P. 414665 Kl. 17a vom 22/2. 1922, ausg. 5/6. 1925.) KAUSCH.

Lubowski, Breslau, *Herstellung einer Luftleere in Hohlkörpern*, welche mit einem oder mehreren Gasen bzw. Dämpfen gefüllt u. verschlossen sind, dad. gek., daß man den Hohlkörper aus einem Stoff bestehen läßt, welcher zu chem. Umsetzung mit der Gasfüllung befähigt ist, so daß aus den Gasen u. Dämpfen chem. Verb. von festem Aggregatzustand erzeugt werden. (D. R. P. 414490 Kl. 12g vom 17/1. 1922, ausg. 30/5. 1925.) KAUSCH.

Akt.-Ges. für Chemiewerte, Mainz, *Förderung chemischer Reaktionen*. Man verwendet eine Mischung des Reagens mit einem porösen Körper (Bleicherde, Ruß,

gebrannte Kieselgur) u. bringt diese Mischung alsdann mit den zu behandelnden Stoffen in Berührung. (E. P. 231901 vom 6/4. 1925, Auszug veröff. 4/6. 1925. Prior. 5/4. 1924.) KAUSCH.

Selden Company, Pittsburg, Pennsylvan., *Verfahren und Vorrichtung zur Temperaturregelung bei exothermen katalytischen Gasreaktionen*. Der Überschuß der bei derartigen Rkk. auftretenden Reaktionswärme wird durch Abkühlung des Reaktionsraumes mittels einer Kühlfl., deren Kp. dem Optimum der Reaktionstemp. nahe liegt, absorbiert, wobei diese zum Sieden gebracht wird. Ihre abziehenden Dämpfe können zur Erwärmung der zu katalysierenden gasförmigen Stoffe dienen. (Oe. P. 99672 vom 8/11. 1920, ausg. 10/4. 1925. A. Prior. 30/4. 1919.) KAUSCH.

V. Anorganische Industrie.

Rudolf Püringer, *Die Verluste im anorganischen Fabriksbetriebe*. Allgemeine Betrachtungen über die volkswirtschaftliche Bedeutung dieser Frage. (Österr. Chem.-Ztg. 28. 94—96.) JUNG.

—, *Apparat zur Herstellung von Oleum*. Um eine möglichst schnelle u. wirksame Absorption des SO_3 -Gases in der H_2SO_4 zu erreichen, wird das Gas unter Druck durch ein gelochtes Rohr, das sich im unteren Teile des mit H_2SO_4 gefüllten Gefäßes befindet, in feinsten Verteilung in die Säure eingeführt. Der auf dieser Grundlage gebaute App. (E. P. 503440) wird an Hand zweier Skizzen erläutert. (Rev. chimie ind. 34. 118—19.) RÜHLE.

O. L. Kowalke, **O. A. Hougen** und **K. M. Watson**, *Absorption des Ammoniaks in Türmen*. (Vgl. S. 335.) Vf. haben die Absorption von NH_3 in W. in einer Bürette bestimmt, die mit NH_3 oder NH_3 + Luft gefüllt wurde u. in die W. durch den oberen Hahn zugelassen wurde. Da die Absorption bei gewöhnlichem Druck momentan vor sich ging, wurde unter vermindertem Druck gearbeitet. Die berechneten Werte stimmen mit den experimentellen überein. Prakt. ist der Widerstand des Fl.-Films zu vernachlässigen gegenüber dem Widerstand des Luftfilms (vgl. WHITMAN u. KEATS, Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 186; C. 1922. I. 1095). Die Absorptionsgeschwindigkeit ist in erster Linie bestimmt durch die Diffusionsgeschwindigkeit des NH_3 im Gasgemisch. Vf. formulieren mathemat. Gleichungen für die Beziehungen zwischen der Absorptionsgeschwindigkeit u. der Strömungsgeschwindigkeit des Gases u. der Fl. Die Absorptionsgeschwindigkeit wächst mit der Temp. des Gases. Die Temp. der Fl. hat wenig Einw. Die Oberfläche der Turmpackung zeigt keinen besonderen Einfluß; die Packung ist am wirksamsten, bei der die Verteilung am besten ist. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 506—10. Univ. of Wisconsin.) JUNG.

E. Kilburn Scott, *Die Herstellung synthetischen Ammoniaks*. Nach Schilderung der hauptsächlichsten Verf. zur Bindung von N_2 wird das Haber-Bosch-Verf. in seiner Ausführung in Oppau u. Merseburg u. seine Abänderung in Bellingham-on-Tees sowie das Claude-Verf. beschrieben. (Journ. Soc. Dyers Colourists 41. 87 bis 93.) SÜVERN.

H. Salmang, *Die Synthese des Ammoniaks nach Claude*. Die Synthese des NH_3 geht nach der Gleichung $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3 + 24k \text{ cal}$ vor sich, — nach dem HABER-BOSCH-Verf. bei 200 at. Druck, nach dem CLAUDE-Verf. bei 1000 at. Druck. Es wird die Apparatur u. das Verf. nach CLAUDE beschrieben, durch Abbildungen erläutert u. mit dem HABER-BOSCH-Verf. in Vergleich gesetzt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 69. 753—55. Aachen.) NEIDHARDT.

C. Coulson-Smith, *Calciumcarbid. Einige Mitteilungen über seine Herstellung und Eigenschaften*. Vf. bespricht die Fabrikation des CaC_2 , die Rohmaterialien, die Beurteilung des Prod. nach Farbe u. Bruch, Probenahme u. Analyse u. die

Verwertung der Rückstände von der Acetylenentw. (Chem. Trade Journ. 76. 723 bis 724.) JUNG.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G., Aachen (Erfinder: Fritz Projahn, Stolberg, Rhld.), *Gewinnung von Schwefel, Thiosulfaten und Sulfhydraten* aus H₂S u. SO₂ enthaltenden Gasen gemäß D. R. P. 407875, 1. dad. gek., daß man die H₂S- u. SO₂-haltigen Gase unmittelbar der Einw. von Sulfiden oder sulfidhaltigen Gemischen der Alkalien oder Erdalkalien aussetzt. — 2. dad. gek., daß man bei der Verarbeitung CO₂-haltigen H₂S diesen vor dem Eintritt in die Clausöfen mit Sulfhydratlauge wäscht. (D. R. P. 414595 Kl. 12i vom 12/1. 1924, ausg. 30/5. 1925. Zus. zu D. R. P. 407875; C. 1925. I. 1001.) KAUSCH.

H. Petersen, Berlin-Steglitz, *Schwefelsäure*. Man bringt SO₂ in innige Berührung mit Nitrosylschwefelsäure u. anderen in konz. H₂SO₄ gel. N-O-Verb. (E. P. 231853 vom 26/3. 1925, Auszug veröff. 4/6. 1925. Prior. 1/4. 1924.) KAUSCH.

Hurt Engineering Corporation, New York, *Schwefelsäure*. Bei der Herst. von H₂SO₄ durch das Nitrierverf. wird die Fl. in dem vorwärts strömenden Gase so zerstäubt, daß sich Tropfen bilden, die von dem Gase nicht mitgerissen werden. (E. P. 231921 vom 11/12. 1923, ausg. 4/6. 1925.) KAUSCH.

Royal Baking Powder Company, New York, übert. von: **William E. Stokes**, Rockville Centa, N. Y., *Saures Phosphat*. Man erhält einbas. Phosphat, indem man eine Lsg. eines freie H₃PO₄ enthaltenden einbas. Phosphats entwässert u. mit dem trockenen Prod. trockenes CaCO₃ mischt. (A. P. 1538910 vom 24/1. 1923, ausg. 26/5. 1925.) KAUSCH.

Titan Co. A./S., Frederiksstadt, Norwegen, übert. von: **Peder Farup**, Vestre Aker, Norwegen, *Titanoxyd aus Titanstickstoffverbindungen*. Fe-haltiges Titanitrid wird mit H₂SO₄ in einer solchen Menge behandelt, daß die Ti-Begleiter damit sich verbinden können, worauf man das Gemisch unter Druck erhitzt, wobei TiO₂ als unl. Verb., die Verunreinigungen als in W. l. Sulfate gebildet werden. (A. P. 1539996 vom 20/12. 1922, ausg. 2/6. 1925.) KAUSCH.

National Benzole Association, übert. von: **Evan C. Williams**, Huddersfield, *Adsorptionsmaterial*. SiCl₄ wird mit W. unter solchem Rühren u. in solchen Mengen gemischt, daß beim Stehenlassen ein Gel entsteht, das gewaschen u. 12—24 Stdn. bei bis zu 400° erhöhter Temp. getrocknet wird. (A. P. 1539342 vom 8/12. 1923, ausg. 26/5. 1925.) KAUSCH.

Artificial Coal Co. (Hamon Process), Ltd. und **Count L. Le W. Hamon**, London, *Entfärbungskohle*. Man reduziert zunächst den Gehalt an W. beim Torf, bei der Braunkohle, bei Sägespänen usw. auf 25—50%, mahlt diese alsdann, setzt eine Erdalkaliverb. (Ca[OH]₂) zu u. glüht sie unter Luftabschluß in Ggw. von überhitztem Dampf, H₂ oder Cl₂. Die erhaltene Kohle gelangt sodann in W., Säure, worauf sie gewaschen, getrocknet u. gemahlen wird. (E. P. 231935 vom 9/1. 1924, ausg. 4/6. 1925.) KAUSCH.

Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais Forges et Camargue, Paris, *Wasserstoff*. Man verwendet schmale Retorten in dem Fe-Dampfprozeß u. leitet 2 Gasströme von den entgegengesetzten Enden aus ein. (E. P. 232184 vom 6/3. 1925, Ausz. veröff. 4/6. 1925. Prior. 11/4. 1924.) KAUSCH.

Synthetic Ammonia & Nitrates, Ltd., Stockton on Tees, übert. von: **E. Collett**, Oslo, *Wasserstoff und Sauerstoff*. Man zers. W. durch Hg bei erhöhter Temp. u. das erhaltene HgO durch Erhitzen. (E. P. 232431 vom 29/5. 1924, ausg. 14/5. 1925.) KAUSCH.

Merrimac Chemical Company, Woburn, Mass., übert. von: **Lester Albert Pratt** und **John H. Clarke**, Winchester, *Natriumsulfid*. Man läßt ein Gemisch

von geschm. Na_2SO_4 u. fein verteilter Kohle über einen Körper aus inertem Material bei 850—1100° fließen. (A. P. 1540711 vom 3/8. 1922, ausg. 2/6. 1925.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer A.-G. (Erfinder: **Erich Düring**), Berlin-Grünau, *Enteisenung von Alkali- und Erdalkalisulfidlösungen* gemäß D. R. P. 411529, dad. gek., daß man diese Lsgg. mit Metallen, wie Zn oder Al behandelt. (D. R. P. 414970 Kl. 12i vom 16/8. 1924, ausg. 10/6. 1925. Zus. zu D. R. P. 411529; C. 1925. 1. 2506.) KAUSCH.

Soma Gelléri, Budapest, und **Anton Hambloch**, Andernach, Ungarn, *Magnesiumcarbonat*. Man calciniert CaCO_3 u. MgCO_3 enthaltende Mineralien, mahlt sie dann fein u. mischt sie mit Alkalicarbonat, löst sie, sättigt die Lsg. mit CO_2 u. erhitzt auf 60—70°. Dann trennt man die Lsg., die das Mg u. das Alkalimetall als Doppelcarbonat enthält, von dem gefällten CaCO_3 usw. u. zers. schließlich durch Hitze das Doppelsalz in MgCO_3 u. Alkalicarbonat. (A. P. 1540391 vom 7/7. 1921, ausg. 2/6. 1925.) KAUSCH.

Anton Hambloch, Andernach a. Rh., *Zerlegung kohlen säurehaltiger Magnesiumdoppelsalze*. Die nach dem Verf. des Oe. P. 68725 bei der Herst. von MgCO_3 aus kalkhaltigen MgCO_3 u. MgSiO_3 erhaltenen mit CO_2 ges., sauren Alkalimagnesiumdoppelsalzlsgg. werden im Vakuum erhitzt. (Oe. P. 99649 vom 13/12. 1922, ausg. 10/4. 1925.) KAUSCH.

J. P. Laffey, Trustee, Wilmington, übert. von: **Arthur J. Moxham**, Great Neck, N. Y., *Aluminiumsulfat*. Kalialaun wird erst entwässert u. hierauf wird das K_2SO_4 durch konz. H_2SO_4 in Lsg. gebracht u. von dem $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ getrennt. (A. P. 1538837 vom 25/7. 1922, ausg. 19/5. 1925.) KAUSCH.

J. P. Laffey, Trustee, Wilmington, übert. von: **Arthur J. Moxham**, Odessa, Delaware, *Aluminiumhydroxyd*. Al enthaltendes Mineral wird mit H_2SO_4 behandelt u. zu der erhaltenen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. metall. Fe gesetzt:
 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}] + 3\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{FeSO}_4 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 15\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}.$
 (A. P. 1538839 vom 7/12. 1923, ausg. 19/5. 1925.) KAUSCH.

Baltimore Gas Engineering Corporation, Baltimore, Maryland, übert. von: **Robert E. Wilson**, Chicago, Ill., *Gelartiges Aluminiumhydroxydabsorptionsmittel*. Man fällt $\text{Al}(\text{OH})_3$, wäscht es aus, knetet u. trocknet es erst bei 110° an der Luft u. sodann bei 150°. Gegebenenfalls mischt man das $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit absorbierender Holzkohle. (A. P. 1540446 vom 28/1. 1920, ausg. 2/6. 1925.) KAUSCH.

Baltimore Gas Engineering Corporation, Baltimore, Maryland, übert. von: **Robert E. Wilson**, Chicago, Ill., *Katalytisches und absorbierendes Material*. Man entwässert ein gelartiges, z. T. hydratisiertes Metalloxyd u. behandelt es alsdann mit einem stark verd. reduzierenden Gas (H_2) u. erhöht dann die Konz. des letzteren. Man erhält ein körniges pyrophor. Metall, dessen Poren ultramikroskop. sind. (A. P. 1540448 vom 10/3. 1922, ausg. 2/6. 1925.) KAUSCH.

Baltimore Gas Engineering Corporation, Baltimore, Maryland, übert. von: **Robert E. Wilson**, Chicago, Ill., *Gelartiges Kupferhydroxydabsorptionsmittel*. Man fällt $\text{Cu}(\text{OH})_2$, wäscht es aus, trocknet es erst bei 110° an der Luft, dann bei 150° im Vakuum u. mischt es gegebenenfalls mit absorbierender Holzkohle. (A. P. 1540447 vom 28/1. 1920, ausg. 2/6. 1925.) KAUSCH.

Baltimore Gas Engineering Corporation, Baltimore, übert. von: **Robert E. Wilson**, Cambridge, Mass., *Gelartiges Absorptionsmittel*. Man stellt eine verd. Ferrisalzlg. her, läßt diese 1—4 Tage stehen, fällt alsdann $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mittels verd. NaOH u. trocknet den Nd. erst bei 110° an der Luft u. sodann bei 150° im Vakuum. (A. P. 1540445 vom 28/1. 1920, ausg. 2/6. 1925.) KAUSCH.

Electro Company, Delaware, übert. von: **Arthur J. Moxham**, Odessa, Delaware, *Chemisch hergestelltes, Eisen lieferndes Material*. Dieses Material wird durch Erhitzen von aus Fe-Erz durch Auslaugen mit H_2SO_4 hergestellten u. durch

Eindampfen oder Behandlung mit konz. H_2SO_4 abgeschiedenen Sulfaten erhalten; es ist frei von SiO_2 u. W. u. enthält Fe_2O_3 u. Mn Oxyde, Al_2O_3 , P_2O_5 , Vd_2O_5 u. Ni_2O_3 . (A. P. 1538840 vom 14/8. 1922, ausg. 19/5. 1925.) KAUSCH.

T. Rondelli, London, *Zinnchlorid und -oxyd*. Man extrahiert das Sn aus Sn enthaltenden Schlacken usw., indem man diese mit Cl_2 , das in CCl_4 gel. ist, behandelt. (E. P. 232281 vom 15/11. 1923, ausg. 14/5. 1925.) KAUSCH.

Lindsay Light Company, Chicago, Ill., übert. von: Lonnie W. Ryan, Chicago, *Zirkonverbindungen*. Zwecks Erzeugung von körnigem bas. Zr-Sulfat setzt man NaCl zu einer Lsg. von $Zr(SO_4)_2$ in W., worauf man ein Alkali hinzugibt. (A. P. 1540425 vom 23/5. 1923, ausg. 2/6. 1925.) KAUSCH.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

F. W. Dafert, *Ist das Thomasschlackmehl schlechter geworden?* Entgegen einer Zeitungsnotiz engl. Ursprungs konnte Vf. an Hand der Analysenprotokolle der landwirtschaftlich-chem. Bundesanstalt keine Verschlechterung des Gesamtgehaltes an H_3PO_4 feststellen. Bei Waren mit mehr als 18% H_3PO_4 hat sich seit 1914 die Löslichkeit wesentlich verschlechtert, aber verbunden mit einem starken Ansteigen des Gehaltes. (Chem.-Ztg. 49. 494. Wien.) JUNG.

H. Niklas und K. Scharrer, *Über interessante Ergebnisse bei Obstbaudüngungsversuchen*. Bei Unterss. über die besondere Wrkg. von Stickstoff, Phosphorsäure u. Kali auf Entw. u. Ertrag der Pastorenbirnbuschäume machen Vff. auf besondere Beobachtungen aufmerksam, die sie anlässlich der chem.-analyt. Auswertung der Verss. an den Obstbaumblättern feststellten. Es wird darauf hingewiesen, daß Teilstücke „ohne Phosphor“ den höchsten N-Gehalt u. „ohne Stickstoff“ den höchsten P-Gehalt zeigten. Ungedüngt ergab den höchsten Kaligehalt. Doppelte u. einfache Volldüngung zeigten einen geringeren Gehalt an Stickstoff in den Blättern als „ohne Phosphorsäure“. Es wurde ein nährstoffreicher, physikal. sehr günstiger Boden verwendet. (BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 54. 117—18.) BRAHM.

J. Kuyper, *Zusammenfassende Darstellung der Versuchsergebnisse auf den Versuchsfeldern der Reiskultur in Java*. 17. Mitteilung. *Vergleichende Versuche zwischen Harnstoff und schwefelsaurem Ammoniak als Stickstoffdünger*. In umfangreichen Tabellen sind die Resultate der Verss. von Harnstoff bezw. $(NH_4)_2SO_4$ auf Zuckerrohr u. Reis einmal auf Sand- bezw. Schlickboden zusammengestellt. (Archief Suikerind. Nederland. Indic. 1924. 509—23. 1924.) BRAHM.

M. M. Mc Cool und L. C. Wheating, *Der Einfluß der Entfernung der Kolloide auf einige Eigenschaften des Bodens*. Es konnte gezeigt werden, daß die Entfernung der Bodenkolloide ein Ansteigen des pH -Wertes im Boden bedingt. Ferner nimmt die zur Neutralisation benötigte Menge Kalkwasser ab. Auch sinkt die aus ofentrockenem Boden nach Durchfeuchtung entwickelte Wärmemenge. Die Menge des gebundenen W. ist in kolloidfreien Böden geringer, die Mengen capillar adsorbierten W. nehmen zu. (Soil science 18. 99—102. East Lansing, Michigan agricult. exp. stat.; Ber. ges. Physiol. 29. 574. 1924.) BRAHM.

D. J. Hissink, *Der Einfluß des Kalkes auf die Humuszersetzung im Niedermoorboden*. Nach Unterss. des Vfs. besteht eine Beziehung zwischen dem Gehalt eines Bodens an austauschbarem Kalk im Humus u. dem Säuregrad des Bodens, ausgedrückt durch pH . Die Schnelligkeit, mit welcher der Humistikationsprozeß der Moorbstandteile bei Luftzutritt verläuft, hängt sehr von der Art des Moores ab. Die organ. Stoffe des Hochmoores sind sehr schwer zersetzlich. Erst bei starkem Zutritt von Luftsauerstoff u. bei Kalkzufuhr setzen sich seine organ. Stoffe langsam um. Im Niedermoor verläuft dieser Prozeß schneller, eine Kalkdüngung ist in den meisten Fällen nicht nötig. In beiden Fällen tritt Verlust an organ. Substanz ein, der durch Kalkung beschleunigt wird. Es findet auch eine

Zers. organ. N-Verbb. statt, doch ist die Abnahme der Kohlenwasserstoffverbb. größer als bei N, so daß der N-Gehalt des Humus bei fortschreitender Zers. steigt. (BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 54. 103—5.) BRAHM.

A. Lebediantzew, *Reziproke Wirkungen geschrotener Phosphorite und nicht sauer reagierender Bodenarten*. Durch Verss. an russ. Schwarzerdeböden von neutraler Rk. konnte Vf. zeigen, daß Phosphorite hier ebenfalls wirksam sind, da wahrscheinlich eine Mobilisation durch Mikroorganismen stattfindet. Nach Ansicht des Vfs. wird der P in Phosphoriten sehr leicht mobilisiert, alsbald wieder in unl. Form in den Organismen deponiert, ein Vorgang, der nach Möglichkeit verhindert werden muß. (Ann. de la science agronom. franc. et étrang. 41. 320; Ber. ges. Physiol. 29. 574.) BRAHM.

A. Némec und Karel Kvapil, *Biochemische Studien über die Acidität der Waldböden*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 537; C. 1925. I. 156.) Humus- u. Mullschichten weisen in geschlossenen Nadelholzbeständen einen bedeutend höheren Säuregrad auf als Schichten von geschlossenen Laubholzbeständen. Die Mineralschichten unter geschlossenen Nadelholzbeständen weisen immer einen niedrigeren Säuregrad auf, als die darüber lagernden Humusschichten. Die mineral. Untergrundschichten unter geschlossenen Laubholzbeständen weisen eher eine Neigung zu höheren Säuregraden auf, die [H⁺] ist höher als die der darüberlagernden Humusschichten. Humus- bzw. Mullschichten oder bei Fehlen derselben die Vegetationsschichten durchlichteter oder lockerer Nadelholzsichten weisen eine geringere aktive Acidität auf, als die entsprechenden Schichten geschlossener Bestände desselben Waldgebietes. Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei durchlichteten Laubholzbeständen vor. In den entsprechenden mineral. Untergrundschichten durchlichteter Nadelholzbestände war gegenüber den geschlossenen Beständen kein besonderer Unterschied nachzuweisen. Die mineral. Untergrundschichten lichter Laubholzbestände weisen dagegen einen geringeren Säuregrad auf als die Untergrundschichten geschlossener Laubbestände. Humus- u. Mullschichten in gemischten Beständen (Laub + Nadelholz) weisen stets eine geringere Wasserstoffionenkonz. auf als die der reinen Nadelholzbestände. Auch sind in solchen Beständen die mineral. Untergrundschichten weniger sauer als die darüber gelagerten Humusschichten. Mineral. Untergrundschichten in gemischten Laub- u. Nadelholzbeständen sind weniger sauer als die aufliegenden Humusschichten, auch sind sie weniger sauer als die entsprechenden Schichten reiner Nadel- bzw. Laubholzbestände. Der Grad der Beimischung der Laubhölzer im Nadelholzbestand ist ausschlaggebend für die Verminderung der Acidität. Durch die Beimischung von Laubhölzern zu Nadelholzbeständen wird der Waldboden chem. günstig beeinflußt, auch verlaufen dann die biolog. Mineralisationsvorgänge günstiger. Ähnlich wirkt auch Durchlichtung der Nadelholzbestände. Der Aciditätsgrad der Humusschichten ist im Spätherbst höher als im Frühjahr. Dies wird bedingt durch das Absterben der Mikroorganismen des Waldbodens. Böden von geringerem Säuregrad besitzen ein intensiveres katalyt. Vermögen. (BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Chem. 54. 105—8.) BRAHM.

G. Gassner, *Über die Dosierung von Beizmitteln*. Unter Tauchbeize versteht Vf. das Verf. bei dem eine bestimmte Getreidemenge in einer reichlichen Fl.-Menge gebeizt u. die Beizung durch Abwaschen der Fl. unterbrochen wird, also Wrkg. bei konstanter Konz. während bestimmter Zeit. Bei reinem Benetzungsverf. wird eine geringe Fl.-Menge je nach ihrer Trockendauer verschieden lange Zeit zur Einw. gebracht. Verss. mit Beizmitteln haben sich auf scharf getrennte reine Verf. zu gründen. Die Beizwrkg. wird durch geeignete Keimverss. auf Ca-Nitratlg. bestimmt. Weizensteinbrand kann man mit Formaldehyd, Index 0,13—0,10, erfolgreich nur beizen, wenn man bereits eine gewisse Schädigung des Saatgutes in Kauf nimmt. Die schlechtere Wrkg. des Uspuluns beim Benetzungsverf. ist durch In-

aktivierung wirksamer Bestandteile durch eine Adsorption an den Zellwänden der Sporen u. Körner zu erklären. Die daraus sich ergebende Beizmethodik ist durch Feldverss. zu überprüfen. Widersprüche durch entsprechende Verss. mit Segetan werden durch Anlagerung von Kupferhydroxyd an die Sporenmembran erklärt. Im Boden werden solche gekupferte Sporen entgiftet. Durch $\frac{1}{4}$ -std. Behandlung der Sporen mit $\frac{1}{20}$ -n. S. u. nachfolgender Keimung mit Calciumnitrat lassen sich die Feldverss. auch im Laboratorium erzielen. Bei der Dosierung Hg-haltiger Beizmittel hat man zu berücksichtigen, daß die bei einfachem Auswaschen mit W. u. darauffolgender Keimung der Sporen auf Ca-Nitrat gefundenen Werte der dosis curativa unter bestimmten Bodenverhältnissen zu tief liegen u. daß man in der Praxis unter diesen Umständen so hoch dosieren muß, daß die Gefahr einer nachträglichen Entgiftung u. Aufhebung der Beizwrkg. durch Bodensäure nicht vorliegt. Im Gegensatz zu Formaldehyd weisen Quecksilberbeizmittel eine geringere Abhängigkeit von der Temp. auf. Die prakt. Dosierung geht mindestens auf das Doppelte oder Dreifache der theoret. gefundenen Konz. herauf. (BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Chem. 54. 123—25.) BRAHM.

C. O. Swanson, *Faktoren, die die Proteinmenge in Weizen beeinflussen*. Die beiden wichtigsten Faktoren, die Ertrag u. Proteinmenge beeinflussen, sind die Konz. der Bodenlsg. an aufnehmbarem N u. die Menge dieser Lsg. Der Einfluß des Klimas besteht darin, daß es die Bodenlsg. beeinflusst. Die Bewässerung des Ackers für Winterweizen im Juli verhindert das Unkrautwachstum (Erhöhung der N-Menge für Weizen) u. begünstigt Bakterienwachstum u. damit B. von aufnehmbarem N. Für die Menge des Proteins, das sich bilden kann, besteht aber ein Grenzwert, da höchste Erträge gewöhnlich geringeren Proteingehalt aufweisen als mittlere oder geringere. Ist die N-Menge günstig, die Wassermenge gering, so entsteht geringer Ertrag mit hohem Proteingehalt (Trockenheit). Bei günstigem Wachstum u. begrenztem N-Gehalt der Bodenlsg. wird der Ertrag groß, der Proteingehalt niedrig sein. Während von der Pflanze in den ersten Wachstumsstufen eine große N-Menge aufgenommen wird, ist die Zeit zwischen Ährenb. u. Reifung krit. K. Wetter u. viel Feuchtigkeit erzeugen gelbliche, stärkereiche Weizenkörner, indem das k. Wetter weniger die B. von verfügbarem N anregt u. das W. die Konz. herabsetzt. Geringer Ertrag mit wenig Protein entsteht, wenn die andern Wachstumsfaktoren mehr als die N-Menge begrenzt sind, wobei besonders die Feuchtigkeitsmenge den Ausschlag gibt. Die Jahresunterschiede bei Weizen sind auf die beiden Faktoren Konz. u. Menge der Bodenlsg. zurückführbar. (Cereal Chemistry 1. 279—88. Manhattan, Kan., Agricultural Experiment Station 1924.) GROSZFELD.

Andrew C. Mc Candlish, *Studien über Wachstum und Ernährung von Kälbern*. X. *Selbstfütterung bei jungen Kälbern mit einem Körnergemisch*. An 4 Kälbern, die bei Beginn der Verss. 16 Tage alt waren, wurden die Verss. mit dem Selbstfütterungsapp. ausgeführt. Die Wirtschaftlichkeit eines Gemisches von Maisschrot, Haferschrot, Weizenkleie u. Leinsamen wurde nachgewiesen, auch Luzerneheu wurde mit Hilfe dieses Apparates gefüttert, nicht dagegen Milch, die individuell den Bedürfnissen des einzelnen Tieres angepaßt wurde. (Journ. of dairy science 7. 160 bis 162; Ber. ges. Physiol. 29. 577—78. Ref. SCHEUNERT.) BRAHM.

J. Großfeld, *Vereinfachte Verfahren zur Kalkbestimmung in Ackerboden*. Indirekt: Die salzsaure Bodenlsg. wird in Pt-Schale verdampft, geglüht, mit 20 cem verd. H_3PO_4 (250 g konz. Säure/l) aufgenommen, mit 20 cem 2%ig. NH_4 -Oxalatlsg. u. 20 cem NaOH-Lsg. (10%) vermischt, auf 100 cem aufgefüllt, filtriert (feinporiges Kieselgurfilter) u. Oxalatüberschuß mit $KMnO_4$ titriert. — Direkt: 50 cem der mit NH_3 fast neutralisierten Bodenlsg. werden mit 50 cem 4%ig. NH_4 -Oxalatlsg. + 50 cem 25%ig. Na-Acetalg. versetzt u. nach einigen Stdn. durch feinporiges Filtrierpapier filtriert, erst mit k. dann mit w. W. ausgewaschen, in 10%ig. HNO_3 (HNO_2 -frei!)

gel. u. mit KMnO_4 titriert. — Das direkte Verf. lieferte genauere, das indirekte raschere Ergebnisse. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A.] 5. 93—103. Recklinghausen.) GROSZFELD.

George Elliot Perry, Chicago, *Stickstoffbindung*. Kulturen stickstoffbindender Bakterien werden mit Nährmitteln u. W. gemischt u. in die Mischung Luft geleitet. (Can. P. 242596 vom 30/8. 1923, ausg. 2/9. 1924.) KÜHLING.

Edouard Krebs, Kristiania, *Düngemittel*. Die Mischung von Rohphosphat u. Sulfitzellstoffablauge wird vor oder nach dem Abdampfen, aber vor der Verbrennung der organ. Bestandteile mit NaHSO_4 o. dgl. versetzt. (N. P. 39295 vom 29/9. 1922, ausg. 14/7. 1924. Zus. zu N. P. 38643; C. 1925. I. 760.) KÜHLING.

Edouard Krebs, Kristiania, *Düngemittel*. Sulfitzellstoffablauge wird eingedampft u. die entweichenden sauren Dämpfe werden in Türme geleitet, in denen sich in W. verteiltes Rohphosphat befindet. Die von dem größten Teil des W. befreite, aber noch säurehaltige Sulfitablauge wird mittels Phosphates neutralisiert, zur völligen Trockne verdampft u. dann verbrannt. (N. P. 39296 vom 22/11. 1922, ausg. 14/7. 1924.) KÜHLING.

Karl Rudolph Georg Bellander, Kopenhagen, *Düngemittel*. Leuzit oder andere Kalisilicate werden mit 10—20% CaO gemischt, die Mischung fein gemahlen u. mit W. oder Wasserdampf behandelt. (Dän. P. 33677 vom 27/2. 1923, ausg. 22/9. 1924.) KÜHLING.

Alois Zinke und Eduard Kopetschni, Graz, *Verfahren zur Vernichtung von Wanzen*, 1. gek. durch die Verwendung von *Essigsäureanhydrid* für sich allein oder sowohl in Lsg. als Mischung mit anderen Stoffen, als Vertilgungsmittel. — 2. dad. gek., daß man eine Lsg. des Essigsäureanhydrids in flüchtigen Lösungsm. verwendet. — Das auf Wanzen ähnlich spezif. wie HCN wirkende Essigsäureanhydrid kann gleichzeitig ohne Gefährdung des menschlichen Organismus verwendet werden. Diese Wrkg. tritt noch stärker in Erscheinung, wenn man es in CS_2 , Ä. oder Essigester gel. zur Anwendung bringt. Es vernichtet die Wanzen bereits in Dampfform ohne unmittelbare Berührung. Es genügen bereits 0,3 ccm einer 5%ig. Lsg. in 15 l Luft verstäubt, um die Wanzen zum Absterben zu bringen. Die Wanzen werden gezwungen ihre Schlupfwinkel fluchtartig zu verlassen, wobei sie aber die Dampfzone des Essigsäureanhydrids passieren, an dessen Einw. sie nach einiger Zeit zugrunde gehen, während bei unmittelbarer Berührung Vernichtung in 2 Sekunden erfolgt. Z. B. werden 10 ccm Essigsäureanhydrid in 100 ccm absol. Essigester gel. u. diese Lsg. mit 250 ccm CCl_4 versetzt. — Oder man löst 15 ccm Essigsäureanhydrid in einem Gemisch von 15 ccm Chlf. , 15 ccm CCl_4 , 3 ccm Essigester u. 50 ccm Petroleum. (Oe. P. 99676 vom 9/12. 1922, ausg. 10/4. 1925.) SCH.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Hans Mascher, *Die Nutzenanwendung der Ostwaldschen Farblehre durch den praktischen Färber*. Beispiele für die Erzielung von Mischfarben. (Melliands Textilber. 6. 342—44.) SÜVERN.

—, *Blick in eine moderne Trockenfarbenfabrik*. Kurze Beschreibung der Farbenfabrik der Pittsburgh Plate Glass Co. in Milwaukee. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 501—3.) JUNG.

P. Victorow, *Der Einfluß der Naphthasulfonsäuren bei der Entschlichtung von Baumwollgeweben*. Die Ergebnisse der Unters. zweier Präparate, des *Epifasol* von SUCHAREWSKY u. des als *Reaktiv Petroff*, *Kontakt T* oder *Sulfonaphthensäuren* im Handel befindlichen Nebenprod. beim Reinigen von Solaröldestillaten des Erdöls mit H_2SO_4 werden besprochen. Verss. über die Wirksamkeit dieser Präparate er-

gaben eine beträchtliche Erhöhung des allgemeinen Effekts u. die beinahe vollständige Entfernung der fett- u. wachsartigen Körper. (Melliands Textilber. 6. 333—36.) SÜVERN.

J. Bath, *Neuerungen auf dem Naphthol-AS-Gebiet*. (Vgl. Melliands Textilber. 5. 672; C. 1924. II. 2702.) Für Gelbfärbung dient das neue Prod. Naphthol-AS-G. Für Druckzwecke dient Rapidechtgelb G. Zur Erzielung von Blaufärbungen mit Dianisidin u. Naphthol-AS wird Arbeiten mit $\text{NaHCO}_3 + \text{Zn}(\text{HCO}_3)_2$ empfohlen. (Melliands Textilber. 5. 736—37. 1924.) SÜVERN.

K. Reinking, *Über die älteste Beschreibung der Küpenfärberei im Papyrus Graecus Holmiensis*. Der Papyrus Graecus Holmiensis des Viktoriamuseums Upsala ist wie der Papyrus X Leiden im 3. Jahrhundert nach Christus von einem ägypt. Schreiber angefertigt. Das Färben mittels Waid ist beschrieben. (Melliands Textilber. 6. 349—51.) SÜVERN.

—, *Farbstoffe und Musterkarten*. KALLE u. CO. Akt.-Ges. Biebrich a. Rh. veranschaulicht in einer Musterkarte das Färben von Batikarbeiten mit Teerfarbstoffen, brachte ferner im *Naphthaminechtschwarz VEG* ein neues Entwicklungsschwarz u. in *Thioindonreinblau R Teig pat.* einen blauen Küpenfarbstoff für Baumwolldruck. Musterkarten brachte die Firma über Naphthaminfarbstoffe auf Baumwollgarn, über gangbare Modetöne auf Halbwoilstück mit guter Lichtecktheit u. über Farbstoffe für Vistra. — Musterkarten der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik betrafen Druckartikel mit Indanthren- u. Anthrafarben sowie Anthrafarben im Direktdruck auf Baumwolle. — *Hydrongelb GG in Teig pat.* ist ein neuer Küpenfarbstoff für Baumwolle von LEOPOLD CASSELLA u. CO. G. m. b. H., Frankfurt a. M., eine Musterkarte der Firma zeigt echte Färbungen für Stepdecken mit Hydronfarben. — Die Verkaufsgesellschaft Agfa-Griesheim G. m. b. H. brachte unter den Namen *Guineablau A, A 4B, V u. V 4B* neue blaue saure Wollfarbstoffe, ferner im *Guinea-Lichtblau* einen neuen einheitlichen sauren Alizarin-farbstoff, im *Metachromblau GFL pat.* einen Farbstoff für die Wollechtfärberei, im *Solaminbraun 4 RL pat.* einen neuen substantiven Farbstoff, weiter *Schwefelbraun GL extra konz. pat. u. Ursolblauschwarz pat.* — Von den Farbwerken vorm. Meister Lucius u. Brüning wurden neue Wollküpenfarbstoffe unter den Namen *Helindonschwarz R Küpe fest pat. u. Helindonbraun CV Küpe fest pat.* eingeführt. Neue Amidoechtfarben der Firma sind *Amidoechtgelb R, Amidoechtorange G, Amidoechtrot GG, BB u. Amidoechtbraun R, 3R*. In Verb. mit Alizarindirektblau A sind die Farbstoffe für die Herst. licht- u. schweißechter Modefarben in der Hutfärberei wertvoll. Lichtechte Farben auf Konfektionsstoffen zeigt eine Karte für die Verwendung von Amidogelb E, Amidonaphtholrot GL u. Alizarindirektblau A. Weitere Karten derselben Firma zeigen Färbungen auf Halbwole mit kleinen Acetatseideneffekten mittels Halbwoilschwarz AE, ferner Halbwoilfarben für Kleiderfärber u. Färbungen auf Halbwoilware mit weißen Acetatseideneffekten. *Chromogenazurin BLD u. Helindonbrillantgrün D 5 G Teig pat.* sind für die Druckerei von Interesse. Eine Broschüre der Firma behandelt Hydrosulfit AZA als Bleichmittel in der Seifenindustrie, Musterkarten wurden veröffentlicht über Küpenfarben auf Kunstseide u. über Küpenfarbstoffe als Buntätzen auf Küpenfärbungen. — Von DR. HERZBERG u. Co., Elberfeld wurde als *Lösungsmittel Nr. 69* ein Lösungsm. für bas. Farbstoffe in den Handel gebracht. (MELLIANDS Textilber. 6. 261—263.) SÜVERN.

William Spence Black, *Bergbau auf Hämatitfarbe in Clinton, N. Y.* Beschreibung der Abbaumethoden des Hämatits, der sich infolge seiner Deckkraft als Farbe verwenden läßt. Das oolith. Erz hat die Zus. 69,17 Fe_2O_3 ; 11,57 SiO_2 ; 3,92 Al_2O_3 ; 0,19 MnO ; 5,8 CaO ; 2,27 MgO ; 0,28 S ; 1,726 P_2O_5 ; 4,75 CO_2 u. H_2O . (Engin. Mining Journ.-Press. 119. 927—30. Boston [Mass.].) ENSZLIN.

W. R. Waelty, *Fabrikation von Bleiweiß nach dem altholländischen oder Mietsen-Verfahren*. Darst. des Fabrikationsverf. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 491 bis 494. San Francisco.) JUNG.

C. Wilkinson & Co., *Indigosol*. Indigosol O wird mit Essigsäure, Ameisensäure, H₂SO₄ u. Na₂SO₄ aufgefärbt u. mit NaNO₂ u. H₂SO₄ entwickelt. (Journ. Soc. Dyers Colourists 41. 137. Bradford.) SÜVERN.

A. Gyemant, *Schwermetallsalze als Fluoreszenzstoffe*. Vf. beschreibt die Verf. zur Herst. von fluoreszierendem Zn₂SiO₄ u. CaWO₄ für die Röntgentechnik. (Chem.-Ztg. 49. 493—94. Berlin.) JUNG.

—, *Leuchtfarben und -Emailen*. Herst. u. Verwendung phosphoreszierender Stoffe. (Chem. Trade Journ. 76. 387—90.) JUNG.

Hans Wolff, *Probleme des Rostschutzes durch Anstriche*. Zusammenfassende Erörterung einiger Fragen, die sich bei den Maßnahmen zum Schutze des Fe gegen Rost ergaben unter Beschränkung besonders auf die Farben u. Anstrichstoffe, die für Eisenbauten bestimmt u. der Witterung ausgesetzt sind. (Korrosion u. Metallschutz 1. 6—9. Berlin.) RÜHLE.

E. Maaß und A. Junk, *Teerfirnisse als Unterwasseranstriche*. Vergleichende Unters. zwischen verschiedenen solchen Teerfirnissen haben ihre gute Rostschuttfähigkeit unter W. gezeigt. (Korrosion u. Metallschutz 1. 10—11.) RÜHLE.

Peter Spence & Sons Limited, Howard Spence, William Basil Llewellyn und Sidney Francis William Crundall, Manchester, *Ätzen von Färbungen mit Titansalzen*. Beim Ätzen von Färbungen mit Titansalzen scheidet sich häufig an den geätzten Stellen das Titanoxyd aus, um diesen Übelstand zu vermeiden, setzt man den Titansalzen organ. Säuren oder ihre Salze zu, wie Citronensäure, Weinsäure, Milchsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure; man vermischt z. B. 130 Teile einer Titansulfatlsg. die 15% Ti₂(SO₄)₃ enthält, mit 15 Teilen Citronensäure, u. dampft die Lsg. ein, bis sie beim Abkühlen halbfest wird, ein Zusatz von Aluminiumsulfat vor dem Eindampfen macht das Prod. widerstandsfähiger gegen Oxydation. (E. P. 230877 vom 11/10. 1923, ausg. 16/4. 1925.) FRANZ.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Färbe- und Druckverfahren*. Man klotzt, bedruckt oder färbt die pflanzliche Faser mit Verbb., die mit Diazoverbb. entwickelt werden können, wie β-Naphthol, Acylaminonaphthole, Harnstoffe der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure, Derivv. 1-Oxynaphthalin-4-carbonsäure, Derivv. der β-Ketonaldehyde, wie Acylacetylarylide; oder Farbstoffen, die mit Diazoverbb. entwickelt werden können; die Faser wird mit dem Gemisch eines Nitrosaminsalzes, einer Kupplungskomponente u. dem löslichen Estersalz der Leukoverb. eines Küpenfarbstoffes geklotzt oder bedruckt u. dann oxydiert. Beim Bedrucken des Gewebes mit einem Gemisch aus dem Nitrosamin des 5-Nitro-2-anisidins, β-Naphthol u. dem Estersalz der Leukoverb. des Indigos u. darauffolgende Oxydation mit angesäuerter Eisennitratlsg. erhält man grüne Drucke, ein Gemisch des Nitrosamins von 3-Nitro-4-toluidin, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon u. dem Estersalz der Leukoverb. des Indigos liefert gelbliche Drucke; ein Gemisch des Nitrosamins des o-Nitroanilins, Acetoacetyl-p-anisidins u. dem Estersalz des Leukoindigos liefert grüneliche Drucke, bedruckt man das Gewebe mit einem Gemisch von 4-Oxynaphthalin-1-phenylketon u. dem Estersalz des Leukoindigos u. entwickelt mit diazotiertem 5-Chlor-2-toluidin, so erhält man schokoladenbraune Drucke; imprägniert man das Gewebe mit einer Mischung aus 2,5-Dichlorphenyl-3-methyl-5-pyrazolon u. dem Estersalz des Leukoindigos u. bedruckt dann mit der Diazoverb. des 2,5-Dichloranilins, so erhält man grüne Drucke auf blauem Grunde; blaue, grüne u. gelbe Drucke auf weißem Grunde erhält man, wenn man das Gewebe mit Acetoacetyl-p-anisidin imprägniert, dann zuerst mit dem Estersalz des Leukoindigos

u. hierauf mit diazotiertem o-Chloranilin bedruckt; die Entw. wird durch ein Eisen-
nitrat u. Natriumdisulfat enthaltendes Bad bewirkt. (E. P. 230022 vom 10/1.
1925, Auszug veröff. 22/4. 1925, Prior. 25/2. 1924, Zusatz zu E. P. 228510; C. 1925.
I. 2658.) FRANZ.

Scottish Dyes, Limited, James Stevenson Wilson und John Thomas,
Carlisle, Cumberland, *Färben von Seide.* Man färbt natürliche Seide oder sie ent-
haltende Gewebe aus einer warmen wss. Lsg. oder Suspension von Amino-
anthrachinonen oder Alkylderivv. u. Substitutionsprodd., die keine Sulfo- oder
Carboxylgruppe u. keine in o-Stellung zueinander befindliche Hydroxylgruppen
enthalten; solche Aminoanthrachinone sind z. B. 1-Methylamino-, 1-Amino-2-methyl-,
2-Amino-, 1,4-Diamino-, 1-Methylamino-4-amino- u. Triaminoanthrachinon. (E. P.
230130 vom 29/10. 1923, ausg. 2/4. 1925.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Färben von Celluloseacetat.* Man färbt Celluloseacetatseide mit Monoazofarbstoffen, die eine oder mehrere diazotierbare Aminogruppen enthalten, diazotiert auf der Faser u. entwickelt mit Alkyl- oder Aralkyl- α -naphthylaminen; man erhält violette, blaue, grüne u. schwarze Färbungen; man färbt Celluloseacetatseide mit dem Monoazofarbstoff aus 1-Naphthylamin-6-sulfosäure u. 1-Naphthylamin, diazotiert u. entwickelt mit Alkyl-1-naphthylamin, man erhält violettschwarze Färbungen, ähnliche Farbtöne erhält man, wenn man 1,4-, 1,5-, 1,7-, 2,6-Naphthylaminsulfonsäuren, Cleve Säure, oder die Sulfosäuren des Anilins, der Toluidine, Chloraniline, Nitroaniline, Amino-diphenylamine als erste, 1-Naphthylamin-2-alkyläther, Xylidine, Kresidine, oder Aminohydrochinone als zweite Komponente verwendet. (E. P. 231455 vom 7/3. 1925. Auszug veröff. 20/5. 1925, Prior. 31/3. 1924.) FRANZ.

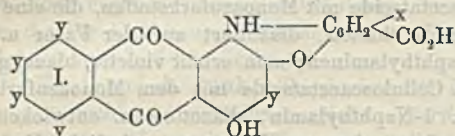
Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser.* Bei der Entwicklung von Färbungen mit Diazoverbb. in neutraler oder sodaalkal. Lsg. setzt man den Lsgg. einen Stoff zu, der das in dem geklotzten Gewebe enthaltene Ätzalkali neutralisiert, ohne daß das Bad sauer wird, z. B. Natriumbicarbonat; durch diesen Zusatz wird die Zers. des Diazobades verhindert; man imprägniert z. B. Baumwolle mit einer alkal. Lsg. von 2,3-Oxy-naphthoesäure-p-chloranilid u. entwickelt mit einer mit Natriumbicarbonat versetzten Lsg. von diazotiertem m-Xylidin, man erhält blaurote Färbungen, schwarze Färbungen erhält man, wenn man die mit einer alkal. Lsg. von 2,3-Oxynaphthoesäureanilid imprägnierte Ware mit einer Lsg. von tetrazotiertem 4,4'-Diaminodiphenylamin, die mit Kalk u. Magnesiumsulfat neutralisiert wurde, entwickelt. (E. P. 230029 vom 2/2. 1925, Auszug veröff. 22/4. 1925. Prior. 25/2. 1924.) FR.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln a. Rh., *Azofarbstoffe für Wolle.* Man vereinigt die Diazoverbb. von Dinitranilinen, die eine saure Gruppe enthalten, mit den Sulfo- oder Carbonsäuren von 2-Naphthylamin oder seinen Derivv. Man vereinigt z. B. die Diazoverb. von 2,4-Dinitranilin-6-sulfonsäure mit 2-Methylnaphthylamin-7-sulfonsäure, 2-Naphthylamin-7-sulfonsäure, 2'-Carboxyphenyl-2-naphthylamin, Phenyl-2-naphthylamin-6-sulfonsäure oder 2-Amino- oder 2-Methylamino-8-naphthol-6-sulfonsäure; oder man kuppelt die Diazo-verb. von 2,4-Dinitro-1-aminobenzol-6-carbonsäure mit 2-Methylnaphthylamin-7-sulfonsäure, oder die Diazoverb. der 2,6-Dinitranilin-4-sulfonsäure mit 2-Methylnaphthylamin-7-sulfonsäure; die Diazotierung erfolgt durch Nitrosylschwefelsäure. Die Farbstoffe färben Wolle aus saurem Bade in blauen oder violetten Tönen an. (E. P. 230055 vom 20/2. 1925, Auszug veröff. 29/4. 1925. Prior. 28/2. 1924.) FR.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Chromverbindungen von Farbstoffen.* Man läßt nachchromierbare Triarylmethanfarbstoffe auf die Chromverb. chromierbarer Azofarbstoffe einwirken; man kann die Farbstoffe auch auf der Faser erzeugen, indem man die Faser mit einem Ge-

misch der genannten Farbstoffverb. färbt. Man kocht z. B. die Chromverb. des Monoazofarbstoffes aus 1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure u. 1- oder 2-Naphthol mit Eriochromazurol B, oder Eriochromcyanin R oder mit dem Farbstoff aus 1-Naphthol-2-carbonsäure u. Tetrachlormethan; oder man färbt die Wolle mit einem Gemisch der angeführten Farbstoffe, man färbt erst mit der Chromverb. des Azofarbstoffes u. dann mit dem Triarylmethanfarbstoff. (E. P. 231446 vom 2/3. 1925, Auszug veröff. 20/5. 1925. Prior. 28/3. 1924.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., *Anthrachinonoxazinfarbstoffe*. Man erhält die Farbstoffe aus *Purpuramid* oder seinen Derivv. durch gleichzeitige Oxydation u. Kondensation mit o-Oxy-, o-Amino- oder o-Alkylaminobenzoessäuren oder ihren Derivv. mit einer freien p-Stellung, die zuerst gebildeten höheren Oxydationsprodd., wahrscheinlich Chinonimine, werden zu den Oxazinen reduziert. Man oxydiert mit MnO₂ in H₂SO₄-Suspension u. reduziert



x = NH₂, OH oder Alkylamine,

y = H, Hlg., CH₃, SO₃H usw.

mit SO₂ oder Bisulfiten, das Purpuramid kann auch zuerst zu einem Chinonkörper oxydiert u. dann mit einer substituierten Benzoessäure kondensiert werden; die Farbstoffe I. färben gebeizte u. ungebeizte Wolle in blauen bis grünen

Tönen, die höheren Oxydationsprodd. färben Wolle in der gleichen Weise, wobei sie wahrscheinlich durch die Faser reduziert werden, die Farbstoffe bilden in Substanz u. auf der Faser mit den Salzen der Schwermetalle, wie Cr, Al, Cu, Fe, Lacke. (E. P. 229668 vom 17/2. 1925, Auszug veröff. 22/4. 1925. Prior. 18/2. 1924.) FRANZ.

Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. (Erfinder: **Maximilian Schmidt** und **Wilhelm Neugebauer**), *Darstellung von Küpenfarbstoffen*, dad. gek., daß man Perylentetracarbonsäure oder ihre Derivv. mit Verb. mit einer reaktionsfähigen Methyl- oder Methylengruppe kondensiert. — *Perylentetracarbonsäureanhydrid* gibt beim Erhitzen mit *Ocindol* u. wasserfreiem Chlorzink einen Küpenfarbstoff, der Baumwolle in violetten, echten Tönen anfärbt; *Tetrachlorperylentetracarbonsäureanhydrid* liefert beim Erhitzen mit *Dimethylchinolin* einen Farbstoff, der Baumwolle aus der Küpe in gelben Bordeauxtönen anfärbt. In gleicher Weise kann man *Chinaldin* oder *Benzylcyanid* zur Kondensation verwenden. (D. R. P. 413942 Kl. 22e vom 1/5. 1923, ausg. 19/5. 1925.) FRANZ.

Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. (Erfinder: **Wilhelm Neugebauer**), *Darstellung von Küpenfarbstoffen*, dad. gek., daß man die nach dem D. R. P. 406041 erhältlichen Farbstoffe, die durch Kondensation von *Perylentetracarbonsäureimid* oder seinen Derivv. mit Aldehyden entstehen, mit arom. Verb., die mit einem Methylolrest zu reagieren vermögen, in einem geeigneten Lösungsm. umsetzt. — Man löst Perylentetracarbonsäureimid in H₂SO₄, trägt *Paraformaldehyd* ein u. erwärmt; ohne den Farbstoff abzuschneiden, gibt man zu der gekühlten Lsg. *o-Chlor-toluol* zu, der so entstandene Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe in kräftigen roten Tönen an. (D. R. P. 414025 Kl. 22e vom 19/3. 1922, ausg. 20/5. 1925.) FR.

Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. (Erfinder: **Wilhelm Neugebauer**), *Darstellung von Küpenfarbstoffen und Zwischenprodukten* nach D. R. P. 406041 dad. gek., daß man Perylentetracarbonsäureimid oder sein Substitutionsprod. mit Aldehyden der Fettreihe hier in Ggw. von Metallen behandelt; die so erhaltenen Prodd. können mit oder ohne Zusatz von wasserentziehenden oder kondensierenden Mitteln erhitzt werden. — Eine Lsg. von *Perylentetracarbonsäureimid* in H₂SO₄ gibt mit Al-Pulver u. *Paraformaldehyd* einen Farbstoff, der Baumwolle aus der Küpe bor-

deauxrot anfärbt; an Stelle des Al kann man auch Cu-Pulver anwenden; der Farbstoff aus *Tetrachlorperylentetracarbonsäurediimid* färbt Baumwolle bläulich rot, *N,N-Di-(p-chlorphenyl)-perylentetracarbonsäurediimid* liefert in H₂SO₄ mit Cu-Pulver u. Paraformaldehyd einen Farbstoff, der Baumwolle gelbrot färbt. (D. R. P. 414 026 Kl. 22 e vom 2/12. 1922, ausg. 20/5. 1925. Zus. zu D. R. P. 406 041; C. 1925. I. 1019.)

FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: Karl Schirmacher, Karl Zahn, Höchst a. M. und Paul Ochwat, Bad Soden a. Ts.), *Darstellung von hydroxylierten Dibenzanthronen*, darin bestehend, daß man hydroxylierte Benzanthrone, welche die Hydroxylgruppen nicht im Naphthalinrest des Benzanthrone tragen, mit schmelzenden Alkalien behandelt. — *7-Oxy-1,9-benzanthron*, erhalten durch Verbacken von p-Methoxyphenyl-1-naphthylketon mittels Aluminiumchlorid, liefert beim Erhitzen mit Ätzkali einen Farbstoff, der Baumwolle aus der Küpe in grauschwarzen Tönen anfärbt; die Prodd. können auch als Zwischenprodd. zur Herst. von Küpenfarbstoffen dienen. (D. R. P. 414 203 Kl. 22 b vom 4/2. 1923, ausg. 25/5. 1925.)

FRANZ.

Scottish Dyes, Limited, Robert Fraser Thomson und John Thomas, Carlisle, Cumberland, *Farbstoffe*. Oxydationsprodd. von Ketoderivv. des Perylens oder ihre Reduktionsprodd. werden mit dem β -Chloräthylester der p-Toluolsulfosäure behandelt; man löst z. B. das Oxydationsprod. des Dibenzanthrons in Nitrobenzol u. NaOH, nachdem das W. vertrieben ist, gibt man den β -Chloräthylester der p-Toluolsulfosäure zu u. erhitzt unter Rückfluß, dann wird heiß filtriert, der Rückstand wiederholt mit Nitrobenzol ausgekocht, die Filtrate im Vakuum eingedampft u. kristallisieren lassen, der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe in licht-, wasch- u. chlorechten blauen Tönen. (E. P. 230 600 vom 5/2. 1924, ausg. 9/4. 1925.)

FRANZ.

Fritz Reindel, München, *Darstellung eines roten Farbstoffes* aus 2-Aminopyridin, dad. gek., daß man das aus 2-Aminopyridin u. Monochloressigsäure erhaltliche *Pyridylglycin* mit Alkali kocht u. in wss. Lsg. zum Farbstoff oxydiert. — Der Farbstoff (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1381; C. 1924. II. 2158. Formel VI oder VII des Ref.) färbt die Faser aus der Küpe rot, man kann die tier. Faser auch aus saurem Bade färben, Baumwolle muß vorher mit Tannin u. Brechweinstein gebeizt werden. (D. R. P. 414 146 Kl. 22 e vom 1/2. 1924, ausg. 25/5. 1925.)

FRANZ.

Durand & Huguenin Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser*. Das in E. P. 186 057; C. 1923. II. 577 beschriebene Verf. zur Herst. von Estersalzen der Leukoverb. von Küpenfarbstoffen durch Behandeln der Leukoverbb. mit Chlorsulfonsäure in Ggw. von tertiären Basen wird auf andere zur Erzeugung von Färbungen verwendbare Verbb. angewendet; zur Erzeugung von tief-schwarzen Färbungen auf Wolle imprägniert man die Wolle mit einer Lsg. des Natriumsalzes der Sulfaminsäure des p-Aminodiphenylamins u. oxydiert mit Dichromaten; oder man trinkt die Faser mit der Lsg. des Natriumsalzes des Dischwefelsäureesters des Hydrochloranils, erhalten aus Hydrochloranil u. Chlorsulfonsäure in Ggw. von Dimethylanilin, oxydiert zwecks B. des Chloranils mit Alkalichromaten u. entwickelt die braune Färbung durch Behandeln mit Anilinchlorhydrat. (E. P. 230 486 vom 7/3. 1925, Auszug veröff. 6/5. 1925. Prior. 7/3. 1924.)

FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Küpenfarbstoffen*. Man läßt auf 2,5-Diarylidoenzochinone die Halogenide des Schwefels oder der schwefligen Säure einwirken, ausgenommen ist die Einw. von S₂Cl₂ auf 2,5-Diarylidoenzochinone in der Wärme. *2,5-Dianilidobenzochinon* gibt in Nitrobenzol mit S₂Cl₂ in der Kälte einen Wolle aus der Küpe braun färbenden Farbstoff, in H₂SO₄ entsteht mit S₂Cl₂ bei 70° ein Wolle grün färbender Küpenfarbstoff; mit SCl₂ in Nitrobenzol in der Kälte bildet sich ein braunschwarzer

Küpenfarbstoff, in Ggw. von Na-Acetat erhält man einen olivgelb färbenden Küpenfarbstoff, an Stelle des Na-Acetats kann man auch Magnesia verwenden, beim Erwärmen auf 100 bis 111° erhält man einen graublau färbenden Küpenfarbstoff, mit Thionylchlorid entsteht ein braungelb färbender Küpenfarbstoff; je nach dem Verdünnungsmittel, Mengenverhältnissen, Einwirkungsdauer, Temp. erhält man gelbbraune, orange, braune, braunrote, violette, grüne, olive, blaue, graue oder schwarze Küpenfarbstoffe. An Stelle des 2,5-Dianilidobenzochinons kann man auch seine Substitutionsprodd. verwenden, wie 2,5-Di-*m*-toluididobenzochinon, 2,5-Di-*α*-naphthylamidobenzochinon, 2,5-Di-*p*-oxyanilidobenzochinon, 2,5-Dianilido-6-chlorbenzochinon, 2,5-Dianilido-6-methylbenzochinon, 2,5-Di-*p*-toluididobenzochinon, 2,5-Di-*p*-xylylidobenzochinon, 2,5-Di-*o*-anisididobenzochinon, 2,5-Di-*p*-phenetididobenzochinon, 2,5-Di-*o*-nitranilidobenzochinon, 2,5-Dianilido-3,6-dichlorbenzochinon, 2,5-Di-*p*-amisididobenzochinon, 2,5-Di-*β*-naphthylamidobenzochinon. (F. P. 588 283 vom 7/10. 1924, ausg. 4/5. 1925; Schwz. Priorr. 27/10., 17/11. u. 24/11. 1923. Schwz. PP. 108932 vom 27/10. 1923, ausg. 16/2. 1925, 109624, 109625 [Zus.-Patt.] vom 17/11. 1923, 109626 [Zus.-Pat.] vom 24/11. 1923, 109627, 109628, 109629, 109630, 109631 [Zus.-Patt.] vom 27/10. 1923, 109632, 109633, 109634, 109635, 109636, 109637, 109638, 109639, 109640, 109641, 109642, 109643 [Zus.-Patt.] vom 17/11. 1923, 109644, 109645, 109646, 109647, 109648, 109649, 109650 [Zus.-Patt.] vom 24/11. 1923, ausg. 1/4. 1925.)

FRANZ.

Durand & Huguenin Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Färben von Baumwolle mit Küpenfarbstoffen*. Man färbt Baumwolle, mercerisierte Baumwolle, Viscoseseide usw. mit den nach dem Verf. des E. P. 186057; C. 1923. II. 577 erhältlichen wasserlöslichen Salzen der Ester der Leukoverbb. von Küpenfarbstoffen unter Zusatz von Salzen, wie NaCl, Na₂SO₄, der Salzzusatz erhöht die Affinität der Ester-salze zur Baumwolle; man färbt z. B. Viscoseseide aus einem Bade, das das Natriumsalz des sauren Schwefelsäureesters des Leukoindigos, Natriumnitrit u. Glaubersalz enthält, hierauf wird mit verd. H₂SO₄, der Glaubersalz zugesetzt ist, entwickelt. (E. P. 231189 vom 20/3. 1925, Auszug veröff. 20/5. 1925. Prior. 20/3. 1924. Zus. zu E. P. 203681; C. 1924. I. 1109.)

FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Indigoide Farbstoffe*. Durch Kondensation von 2,3-Naphthioindoxyl mit Acenaphthenchinon erhält man einen Baumwolle aus der Küpe blaurot färbenden Farbstoff, der nach dem Bromieren einen ebenfalls blaurot färbenden Farbstoff liefert; der Farbstoff aus 1-Chlor-2,3-naphthioindoxyl u. 5,7-Dibromisatin färbt Baumwolle violettrot. (Schwz. PP. 107133, 107134 u. 107135 vom 29/3. 1923, ausg. 1/10. 1924. Zuss. zu Schwz. P. 100705; C. 1925. I. 3045.)

FRANZ.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: Richard Herz, Frankfurt a. M. und Jens Müller, Hanau a. M.), *Darstellung von Farbstoffen der Thioindigoreihe*, gemäß D. R. P. 410310, dad. gek., daß die Kondensation mittels saurer Kondensationsmittel bei niederer Temp. nur bis zum Leukokörper durchgeführt u. dieser dann gesondert mittels geeigneter Oxydationsmittel zum Farbstoff oxydiert wird. — Das Verf. wird angewendet, wenn bei dem Verf. nach dem Hauptpatent Sulfonierung oder Zerstörung des Farbstoffes durch die Einw. des Kondensationsmittels bei erhöhter Temp. zu befürchten ist. Die aus dem Einwirkungsprod. von Chlorschwefel auf *o*-Anisidin durch Behandeln mit W. u. Alkalien u. Kondensation mit Monochloressigsäure entstehende *o*-Aminothioglykolsäure wird acetyliert u. unter Kühlen mit Monohydrat behandelt, u. das gebildete Oxythionaphthen durch Eingießen auf Eis abgeschieden; nach der Oxydation mit alkal. Lsg. mit Luft oder Ferricyankalium erhält man den Farbstoff, der Baumwolle u. Wolle weinrot färbt, nach dem Entacetylieren entsteht ein Farbstoff, der Baumwolle u. Wolle aus der Küpe in lichtechten blauen Tönen färbt; die auf analoge Weise gewonnene 2-Acetyl-

aminonaphthalin-1-thioglykolsäure wird unter Kühlung in Chlorsulfonsäure eingetragen u. einige Stdn. bei 0° gerührt u. dann auf Eis gegossen, nach dem Waschen wird der Leukokörper in NaOH gelöst u. durch Einblasen von Luft oxydiert, der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe in grünstichig blauen Tönen. (D. R. P. 414084 Kl. 22e vom 4/1. 1923, ausg. 25/5. 1925. Zus. zu D. R. P. 410310; C. 1925. I. 2728.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von sauer färbenden Farbstoffen*. (D. R. P. 409201 Kl. 22a vom 14/9. 1923, ausg. 31/1. 1925 — C. 1925. I. 1656.) FRANZ.

F. Schwartz, E. Gil-Camporro, übert. von: **L. Leach**, Barcelona, Spanien, *Wasserfarben*. Man verseift Harze in Ggw. von ricinusölsaurem Ammonium u. vermischt die erhaltene Seife mit einem mit Ammoniak verseiften Öl u. einer wss. Lsg. von Casein, Eiweiß, Keratin usw.; das ricinusölsaure Ammonium erhält man durch Zersetzen der Natriumseife mit HCl u. Verseifen der Ricinusölsäure mit Ammoniak. (E. P. 231457 vom 9/3. 1925, Auszug veröff. 20/5. 1925. Prior. 26/3. 1924.) FRANZ.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

K. Ulrich, *Die Anfänge der Rübenzuckerindustrie in der Provinz Sachsen*. Eingehende geschichtliche Darst. (Dtsch. Zuckerind. 50. 641—59. Nordgermersleben.) RÜHLE.

Alex Linsbauer, *Die neue kontinuierliche Diffusion nach Rak*. (Vgl. Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 49. 89; C. 1925. I. 775.) Fortsetzung der Betrachtung des Verf. (Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 49. 97—99. 1924. Brünn.) RÜHLE.

Sandring, *Luft als Beförderungsmittel für Weißzucker*. Vf. hält die pneumat. Förderung für Mahlgut in der Zuckerindustrie für einen Fortschritt. (Dtsch. Zuckerind. 50. 554. Danzig-Neufahrwasser.) RÜHLE.

Franz Nosek, *Über das Fett für die automatische Vorrichtung zum Abwischen der Ausstoßkolben bei Pzillaspressen*. Am besten bewährt sich ein Fettgemisch von F. 45—47°. (Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 49. 265—66. Kostelec n. L.) RÜHLE.

W. Krüger, *Sollen wir den Schaden durch Nematoden beim Zuckerrübenbau nach Möglichkeit durch Düngung abwenden oder die Auffindung eines Verfahrens zur Vertilgung dieser Parasiten abwarten?* Es wird dringend empfohlen, den Nematodenschaden nach Möglichkeit durch reichliche Nährstoffzufuhr abzuwenden, weil sich dies bereits vielfach bewährt hat. (Dtsch. Zuckerind. 50. 665—67.) RÜHLE.

L. Wulff, *Totalreflexion und Weißdecken*. Für die Erzeugnisse der Krystallisation in Bewegung ist die Auswrkg. der Totalreflexion auf das Aussehen der Erzeugnisse von wertbestimmender Bedeutung. In der Weißzuckerherst. durch Decken liegen die Verhältnisse für die Einw. der Totalreflexion nicht so einfach wie HOEPKE (Zentralbl. f. Zuckerind. 32. 1375; C. 1925. I. 2668) angibt: während in Bewegung hergestellte Krystalle ideal ebenflächig entwickelt sind, zeigen zur Herst. von Weißzucker gedeckte Zuckerkristalle bei leicht deckbaren Füllmassen Ätzfiguren, oder bei schwer deckbaren Füllmassen Abrundungen der Kanten u. Ecken; beides vermindert die Einw. der Totalreflexion. Es geht ein größerer Teil des Lichtes ohne Totalreflexion durch die Krystalle als es bei ebenflächigen Erzeugnissen der Fall ist. (Zentralbl. f. Zuckerind. 33. 98. Parchim.) RÜHLE.

Edmund O. von Lippmann, *Ergebnisse der Claassenschen Koch- und Krystallisationsverfahren*. Betriebstechn. Erörterungen der mit diesen Verf. im Großbetriebe gemachten günstigen Erfahrungen. (Dtsch. Zuckerind. 50. 681—85.) RÜHLE.

Stirnus, *Notwendigkeit einer Betriebskontrolle in Kartoffelstärkefabriken durch wiederholte Pülpeuntersuchungen*. Unter Hinweis auf die Ausführungen PAROWS (Ztschr. f. Spiritusindustrie 47. 324; C. 1925. I. 1142) wird die Unters. der Pülpe, die in bestimmten Zeitabschnitten wiederholt werden sollte, empfohlen. Die Best. der auswaschbaren Stärke kann von den Stärkefabriken selbst ausgeführt werden; die Best. der gebundenen Stärke eignet sich nicht zur Ausführung in den Betrieben, falls kein Laboratorium u. kein Chemiker zur Verfügung stehen. Das Verf. zur Best. der auswaschbaren Stärke wird gegeben, wenn es gleich allgemein bekannt sein dürfte. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 48. 49.) RÜHLE.

Ellery H. Harvey, *Einige physikalisch-chemische Eigenschaften der Stärke. II.* (I. vgl. Amer. Journ. Pharm. 96. 752; C. 1925. I. 390.) Es werden noch behandelt: Hygroskopizität, Viscosität u. Oberflächenspannung von Cassava-, Mais- u. Kartoffelstärke. Die angegebenen physikal.-chem. Werte genügen zur Kennzeichnung der durchschnittlichen rohen Handelsstärkesorten guter Qualität. (Amer. Journ. Pharm. 96. 816—22. 1924. Lewisburg [Penna], Bucknell-Univ.) DIETZE.

O. S. Bask und C. L. Alsberg, *Eine viscosimetrische Untersuchung von Weizenstärken*. Die Unters. von 2,85—5,75%ig. Stärkepasten von 11 Mehlen aus unvermischten Weizensorten aus verschiedenen Gegenden der Vereinigten Staaten auf Viscosität bei 90° ergab, daß die Viscosität (y) der verkleisterten Stärkepaste zur Stärkekonz. (x) in folgender Beziehung steht: $\log y = mx + \log b$, wobei m u. b Konstanten sind. Die Stärke von Winterweizen zeigte höhere Viscosität als die von Sommerweizen. Die hohen Viscositätswerte für die sich besonders zur Macaroniherst. eignenden Hart- u. Kansasweizen lassen die Viscositätsprüfung der Mehle besonders hierfür geeignet erscheinen. Eine hohe Stärkeviscosität entsprach bei jeder Mehlsorte einem kleinen Brotvol., niedrigem Proteingehalt, hoher Klimat. Wachstumstemp. (Cereal Chemistry 1. 7—26. Stanford University 1924.) GROSZ.

E. Hildt, *Beobachtungen über die Analyse von Zuckergemischen*. Vf. erörtert die Frage der fraktionierten Inversion an Saccharose, Lactose, Melezitose u. Raffinose u. Unterss. über die Multirotation verschiedener Zucker. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 7. 4—9.) RÜHLE.

H. A. Cook, *Indicatoren im Zuckerfabriklaboratorium*. Zusammenfassende Erörterung der Theorie der Indicatoren u. ihrer Anwendung in der Praxis des Zuckerchemikers. (Sugar 27. 117—18. 172—74.) RÜHLE.

XV. Gärungsgewerbe.

W. Knüppel, *Glasemaillierte Tanks*. Vf. setzt die Vorzüge geschlossener, emaillierter Gärtanks auseinander. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 65. 767. Berlin.) JUNG.

G. K. Burgwitz, *Säuerung der Runkelrüben*. Zusammenfassung der Unterss. des Vfs. über spontane Runkelrübengärung. Sie ist bedingt durch die vereinigte Tätigkeit von Hefe- u. Milchsäurebakterien. Die bakteriolog. Unterss. werden nach Anstellung u. Ergebnissen besprochen. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 48. 153 bis 154. Leningrad.) RÜHLE.

F. Ducháček, *Diastatische Kraft der tschechoslovakischen Malze und Malzextrakte*. (Vgl. S. 249.) Die Unterss. verschiedener Gerstenmalze des Jahres 1923 ergaben zufriedenstellende Resultate. Die erhaltenen Zahlen waren bei 19 von den 23 untersuchten Proben 250 (nach WINDISCH) bei 6 Proben sogar über 300°; bei den übrigen 4 Proben zwischen 200—250°. Unter den untersuchten Weizenmalzproben befand sich eine Anzahl schlecht gelungener, die nur für Bäckereizwecke Verwendung finden könnten. (Chemické Listy 18. 273—77. 1924. Brünn, tschech. Techn. Hochsch.) STOJANOVÁ.

Henry F. E. Hulton und Julian L. Baker, *Über die Stickstoffentnahme aus der Würze durch die Hefe bei der Biergärung*. Es wird eine sehr ausführliche

Übersicht über die einschlägigen Arbeiten gegeben, aus der die widersprechenden Ansichten über die Frage hervorgehen, ob die Haltbarkeit der Biere in einer Beziehung zum N-Gehalt steht. Es wurde der N-Gehalt von 14 Bieren vor u. nach der Gärung ermittelt. Aus den erhaltenen Zahlen konnten keine Beziehungen abgeleitet werden zwischen der Haltbarkeit der Biere, gemessen an ihrer Acidität u. dem N-Gehalt der unvergorenen Würze oder dem assimilierbaren Rest-N des vergorenen Bieres. (Journ. Inst. Brewing 31. 185. — Wechschr. f. Brauerei 42. 117—19. 123—24. 127—28.) HESSE.

L. Semichon, „Nährlösungen“ in der Weinbereitung. Man versteht darunter Lsgg. von NH₄-Phosphat, in denen 20—25% SO₂ aufgelöst sind. Vf. erörtert die Wirksamkeit dieser Zubereitung u. deren Vorteile für die Weinbereitung. Die beiden nützlichen Bestandteile sind die SO₂ u. das NH₃. Die Verwendung des NH₃ als Phosphat erlaubt eine größtmögliche Konz. der Lsg. an SO₂ u. NH₃. Am besten entspricht den Bedürfnissen der Weinbereitung die Absorption der SO₂ in einer Lsg. von Triammoniumphosphat. Als Ersatz derartiger Lsgg. werden Lsgg. von Na-Disulfit hergestellt mit einem geringen Zusatze von Monoammoniumphosphat, was als Betrug aufzufassen ist. (Vgl. nachst. Ref.) (Ann. des Falsifications 18. 223—28. Narbonne.) RÜHLE.

Fonzes-Diacon, *Die Sulphosphate oder Vinificateure*. (Vgl. Vf., Ann. des Falsifications 17. 277; C. 1925. I. 174; vgl. auch vorst. u. nachst. Ref.). Vf. erörtert, wie die Darst. dieser Salze u. ihr chem. Verhalten in Übereinstimmung mit den darüber in Frankreich erlassenen Vorschriften zu bringen ist. (Ann. des Falsifications 18. 228—231. Montpellier.) RÜHLE.

A. Hubert und F. Alba, *Untersuchungen über die Sulphosphate des Handels*. Vf. erörtern die Zus. dieser Lsgg. an Hand von Unters. von aus dem Handel entnommenen Proben. Darnach sind fast alle Lsgg. dieser Art, die sich vom Diammoniumphosphat ableiten, als Lsgg. zu betrachten, die Triammoniumphosphat enthalten infolge der B. von Ammoniumdisulfit bei der Herst. der Lsgg. (Ann. des Falsifications 18. 231—35.) RÜHLE.

H. Astruc, *Bemerkung über die Zusammensetzung der Weine des Südens (Plaine du Midi) der Ernte 1924*. Bereits in den vorhergehenden Jahren wurde bei diesen Weinen der Säureabbau beobachtet, im Jahre 1924 nahm dieser aber einen ganz überraschenden Umfang an. Es betrug z. B. in 4 Fällen der Gehalt im Liter an Gesamtsäure (ausgedrückt als H₂SO₄) des:

Mostes	Weines, 2—3 Monate nach Unters. des Mostes, entsprechend
7,2—6,00—7,28—6,8	3,67—3,47—3,38—3,9

Als Ursache hierfür nimmt Vf. einen besonders hohen Gehalt an anderen organ. Säuren (Apfelsäure, Citronensäure, verschiedene Phenolsäuren) als Weinsäure an, der sich infolge von Witterungseinflüssen u. verzögerter Reife einstellt u. leichter als Weinsäure von Micrococcus malolacticus zers. wird. Auch die Hefen sind im Zustande der Erschöpfung u. Zers. befähigt, die nichtflüchtigen Säuren, insbesondere die Citronensäure zu verbrauchen. (Ann. des Falsifications 18. 198—204. Nimes.) RÜHLE.

Wüstenfeld, *Die Notwendigkeit gleichmäßiger Probenentnahme aus Essigbildnern*. Es wird empfohlen, gerade bei der Probenentnahme so gewissenhaft krit. wie nur möglich zu verfahren, da sonst durch allerlei Umstände die Ergebnisse der Unters. stark beeinträchtigt werden können. Insbesondere ist für gute Mischung der Maische im Bildner zu sorgen; hierzu hat Vf. einen Rührer ersonnen, der kurz beschrieben wird u. gute Ergebnisse liefert. (Dtsch. Essigind. 29. 47—48.) RÜHLE.

H. Wüstenfeld, *Zirkulationsentlüftung oder Kondensation?* Im Anschluss an die frühere Feststellung (Dtsch. Essigind. 28. 225; C. 1924. II. 2207), daß die Essigbakterien auch bei völliger Absperrung der unteren Luftzufuhr nicht an Wirk-

samkeit verlieren, zeigt Vf., daß die Frage der Kondensation der Bildnerabgase durch die Zirkulationsentlüftung ohne Durchzug der Luft von unten nach oben am einfachsten gel. wird; es ist dann nur noch mit Hilfe der Praxis die Frage zu klären, bei welcher Höchstoxydationsleistung der Bildner nun mit diesem einfachen Entlüftungsverf. auskommt, ohne die Essigbakterien dabei zu schädigen. (Dtsch. Essigind. 28. 317—18. 1924.) RÜHLE.

W. Redenbacher, *Neuartiges elektrisches Pyrometer zum Gebrauche in Brauereien*. (Vgl. Allg. Brauer- u. Hopfentz. 64. 1171; C. 1925. I. 1024.) Der App. wird an Hand zweier Skizzen nach Einrichtung (Cu-Konstantan-Thermoelement von 0,6 mm Draht) u. Handhabung kurz beschrieben. (Brewers Journ. 61. 97.) RÜHLE.

Ludvik Klein, *Über Bitterstoffe im Hopfen und im Bier*. Die Methode von SILLER zur Best. des Humulons im Hopfen wird dadurch verbessert, daß man statt des Kaliumsulfids KJ verwendet, u. auf diese Weise die nötige Menge von Bleiacetat besser feststellen kann. Die Best. der Bitterstoffe in der Würze u. im Bier nach WIEGMANN wird vereinfacht. Ferner weist Vf. auf die Bedeutung der Jodzähl der Hopfenharze für die Beurteilung, ob frischer oder alter Hopfen zum Bier verwendet wurde. Im ersten Fall beträgt die Jodzähl ca. 200, im zweiten etwa 160. (Chemické Listy 18. 221—26. 242—44. 1924. Prag, Techn. Hochschule.) STOJANOVA.

S. Hayek, *Erläuterung und Gebrauchsanweisung für S. Hayeks Kontraktionstabellen bei der Mischung von Alkohol und Wasser und der sich hierbei ergebenden Raum-(Vol.)Verminderung*. Vf. erörtert die Grundlagen u. die Benutzung seiner Tabellen, die selbst nicht gegeben werden. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 48. 147.) RÜ.

I. M. Kolthoff, *Eine empfindliche Ausführungsweise der Jodoformreaktion und der Nachweis von Aceton in Spiritus*. Die Verwendung von Chloramin (Heyden) als Oxydationsmittel erwies sich als besonders vorteilhaft. Nachweis von A: 10 ccm Fl. + 100 mg KJ + 100 mg Chloramin + 10 bis 20 Tropfen 4 n-NaOH, umschütteln, auf 60° erwärmen, stehen lassen, Beobachtung nach 1 Stde., Nd., Empfindlichkeit 1:4000. Merkwürdigerweise war das Jodoform hierbei stets ziegelrot, amorph, wird aber durch Umkrystallisieren aus A. gelb. Die gleiche Prüfung auf Aceton ist viel empfindlicher, noch 2 mg/l gaben nach 10 Min. Nd., aber gelbe krystallin. Form. Nachweis von Aceton in A.: Zu 10 ccm 10⁰/₁₀ig. Lsg. des A. setzt man 100 mg KJ, 100 mg Chloramin u. 10—20 Tropfen NH₃-Lsg. Bei Beurteilung nach 2 Stdn. sind so noch 1:10000 Aceton in A. nachweisbar. Die Rk. wird sich auch zum Nachweis von Aceton in Urin eignen. (Pharm. Weekblad 62. 652—55. Utrecht, Univ.) GROSZFIELD.

M. Martini und A. Nourrisson, *Chemisches Verfahren zur Bestimmung des Alkohols*. Es besteht in der Oxydation des A. durch KHCrO₄ in schwefelsaurer Lsg. u. in der Best. des Überschusses an KHCrO₄ auf jodometrischem Wege. Die Ausführung des Verf. wird genau beschrieben. (Ann. des Falsifications 18. 235—37. Dijon.) RÜHLE.

M. François und Ch. Lormand, *Bestimmung der Weinsäure durch Wägung als Calciumtartrat in Weinen und Essigen, Rohweinstein, Weingeläger (Hefe) und Butyltartrat*. Nach Erörterung der Grundlagen des Verf. wird dieses selbst für Wein wie folgt angegeben: Man vermischt 125 ccm Wein mit 25 ccm einer Lsg. von 200 g neutralen Pb-Acetats im Liter (= 5 g Acetat), gibt sofort 25 ccm einer Lsg. von 400 g Na₂CO₃ im Liter (= 10 g Carbonat) zu u. füllt auf 250 ccm auf. Nach 2 Stdn. filtriert man durch ein großes Faltenfilter. Das Filtrat ist alkal., dichroitisch u. besitzt eine lila Farbe. 200 ccm davon säuert man mit 4 ccm Eg-an (Umschlag der Färbung in rosa), gibt 40 ccm Ca-Acetatslg. (CaCO₃ 100 g, Eg. 150 ccm, verd. auf 1 l), dann 50 ccm A. von 95° u. mischt. Man impft mit etwas Ca-Acetat, wonach die Krystallisation sofort beginnt, u. gibt nach 1 Stde. noch 60 ccm A. von 95° hinzu, mischt u. überläßt 48 Stdn. der Ruhe. Man sammelt dann

die Krystalle auf einem Filter oder im Gooch'schen Tiegel, läßt an der Luft trocknen u. wägt. Gewicht $\times 0,5769 =$ Weinsäure in 100 ccm Wein. Liegt Essig vor, so verfährt man genau so, nur daß man nach dem Zusatze der Pb-Acetatlg. erst durch festes krystallisiertes Na_2CO_3 neutralisiert. Von Rohweinstein verreibt man 1,25 g mit 2 ccm konz. HCl u. 2 ccm W. u. läßt $\frac{1}{2}$ Stde. stehen. Dann zieht man die Weinsäure aus, indem man etwa 15 ccm verd. HCl (1 ccm konz. HCl verd. auf 100 ccm) zugibt u. durch ein Filter abdekantiert; man wiederholt dies mehrere Male u. ergänzt die vereinigten Filtrate zu 125 ccm mit denen man, wie unter Wein angegeben, weiter verfährt. Von Weingeläger (Hefe) verwendet man 2,50 g; im übrigen verfährt man, wie für Rohweinstein angegeben wurde. Die Filtration beim Ausziehen mit verd. HCl ist langwierig (12 Stdn. etwa), da die Geläger schleimige Stoffe enthalten. — Bei Vergleichsverss. mit einer Lsg., die 5 g Weinsäure u. 4 g K_2SO_4 im Liter enthält, wurden im Mittel aus 4 Verss. 0,8585 Ca-Tartrat, entsprechend 0,4952 g Weinsäure (99,14%) wieder gefunden. — *Äthyl- u. Butyltartrat* verseift man zunächst, indem man 1 g mit 30 ccm A. von 95° , 30 ccm W. u. 5 ccm NaOH am Rückflußkühler $\frac{1}{2}$ Stde. kocht; nach dem Abkühlen säuert man mit Essigsäure an u. verfährt dann nach dem früher (Journ. Pharm. et Chim. [7] 28. 433; C. 1924. I. 1068. 1838) von Vff. angegebenen Verf. (Ann. des Falsifications 18. 214—23.) RÜHLE.

—, *Nachweis der Benzoesäure in den Weinen*. Angabe des Arbeitsganges nach dem vorgeschriebenen französ. Verf., das sich seinerseits auf das Verf. von VON DER HEIDE u. JACOB (Ztschr. f. Unters. Nährgs- u. Genußmittel 19. 137; C. 1910. I. 1189) gründet. Die Schlußrk. ist noch wahrnehmbar mit 1 mg Benzoesäure, angewendet 100 ccm Wein; diese Menge muß aber als Grenze betrachtet werden, u. es empfiehlt sich, wenn man eine 1 mg Benzoesäure entsprechende Rk. erhalten hat, das Verf. mit der doppelten Menge Weines zu wiederholen, da 2 mg Benzoesäure eine durchaus sichere Rk. geben. (Ann. des Falsifications 18. 212—14.) RHELE.

Réné Antoine Paul Decolland, Frankreich, *Entstauhen von Alkohol- oder anderen Dämpfen* durch eingeführten, fein zerteilten absol. A. (F. P. 587154 vom 11/12. 1923, ausg. 14/4. 1925.) KAUSCH.

Réné Antoine Paul Decolland, Frankreich, *Entwässerung von Alkoholdämpfen* mit Kalk, indem man diesen im Kreislauf wieder regeneriert. (F. P. 587155 vom 11/12. 1923, ausg. 14/4. 1925.) KAUSCH.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

William B. Barger und Lon A. Hawkins, *Borax als Desinfiziens für Citronen*. Waschen mit 2,5%ig. Boraxlg. erwies sich als gutes Desinfektionsmittel von Citronen u. Apfelsinen gegen blauen u. grünen Schimmel. (Journ. Agricult. Research. 30. 189—92.) BRAHM.

E. F. Kohman, W. H. Eddy und Victoria Carlsson, *Vitamine in Konserven*. II. *Der Vitamin C zerstörende Faktor bei Äpfeln*. (Vgl. KOHMAN, Ind. and Engin. Chem. 15. 273; C. 1923. IV. 120.) Im Apfelsaft, getrockneten Äpfeln u. Apfelkonserven ohne besondere Verarbeitung wird praktisch das Vitamin C völlig zerstört. Werden aber vorher Äpfel so lange mit einer schwachen Salzlsg. bedeckt, bis aller O_2 durch Atmung aufgebraucht ist, so können sie ohne nennenswerten Verlust an Vitamin C konserviert werden. Daher wird diese Methode praktisch bei Herstellung von Apfelkonserven angewandt. Äpfel, die von Oktober bis März im Gefrierraum lagern, verlieren erheblich an Vitamin C. Konservierte Äpfel zeigen nach einer Aufbewahrungszeit von 8 Monaten keine Änderung in ihrem Vitamin C-Gehalt. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1261—1263. 1924.) HIRSCH-KAUFF.

C. Massatsch, *Über die Bindungsarten der Phosphorsäure in den modernen Nährpräparaten nebst einem Beitrag zur Phosphorsäurebilanz derselben*. Zur Unters. werden 3—5 g mit Ä. entfettetes Nahrungsmittel mit alkoh. HCl behandelt, Auszug mit $\text{NH}_3 + \text{CaCl}_2$ ausgefällt (Mineralphosphate), Filtrat mit $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$ verascht, H_3PO_4 nach Woy (Glycerophosphate). Unl. in alkoh. HCl ist proteid-P. Gefunden in *Promonta* (bezw. *Magermilchpulver*): Gesamt- P_2O_5 2,143 (2,218), feste u. proteid- P_2O_5 1,015 (2,070), Glycero- P_2O_5 0,682 (Spuren), Mineral- P_2O_5 0,33 (0,136), Lipoid- P_2O_5 0,116 (0) % (Chem.-Ztg. 49. 468—69. Charlottenburg.) GROSZFELD.

D. B. Dill und **C. L. Alsberg**, *Einige kritische Betrachtungen über die Auswaschung des Klebers*. Eine Verlängerung der Auswaschzeit des Klebers mit Leitungswasser bewirkte eine stetige Abnahme der Nichtstickstoffbestandteile, dabei aber nur einen geringen Verlust an N-Stoffen. Verlängertes Waschen von Kleber mit gekochtem dest. W. führte zu einer beträchtlichen Dispersion des Klebers. Kleber, mit Leitungswasser erhalten, war von besserer Güte als mit gekochtem, dest. W. Erhebliche Änderungen in der Konz. an Na-Phosphat ($p_{\text{H}} = 7,6$) beeinflussten weder Klebergüte noch -menge. Kleber aus verschiedenen Mehlen mit einer 0,1%ig. neutralen CaCl_2 -Lsg. erhalten, waren alle von geringer Güte, hohem W.-Gehalt u. niedrigem Gehalte an Nichtprotein. Kleberwaschungen mit Na-Phosphatpufferlsg. von verschiedenen p_{H} zeigten, daß nahe beim Neutralpunkt ein Minimum der Proteindispersion liegt. Zur Verhinderung letzterer war Waschung mit 0,1%ig. neutraler Na-Phosphatlsg. wirksamer als CaCl_2 -Lsg. u. Leitungswasser. Empfehlung ersterer Lsg. zur Auswaschung von Kleber, Angaben zur einfachen Herst. derselben, genaue Beschreibung des Auswaschverf. in der Quelle. (Cereal Chemistry 1. 222—46. Stanford University 1924.) GROSZFELD.

M. J. Blish und **A. J. Pinckney**, *Die Gleichwertigkeit von Kleberproteinen aus verschiedenen Weizenmehlen*. 7 Proben von reinem Glutenin aus weitverschiedenen Typen u. Sorten amerikan. Weizens wurden auf ihre Razemisierungsbeträge in alkal. Lsg. (vgl. WOODMAN, The Journal of Agricultural Science 12. 231; C. 1923. II. 485), ferner bei 3 Proben auf ihre spezif. Drehung in Essigsäure geprüft. 6 oder 7 Proben aus Mehlen von guter u. geringer Backfähigkeit ergaben gleiche Werte, ein Glutenin aus poln. Weizen mit außerordentlich geringer Backfähigkeit verhielt sich abweichend. Von 3 Gliadinproben verhielten sich 2 gleich, eine (wieder aus poln. Weizen) etwas abweichend. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß Verschiedenheiten in der Mehlgüte durch chem. Strukturunterschiede in den Gluteninmolekülen bedingt sind. (Cereal Chemistry 1. 309—16. Nebraska, Lincoln, Univ. 1924.) GROSZFELD.

H. E. Turley, *Zählung von Hefezellen in Teig*. An verschiedenen Stellen entnommene 20 g-Teigstückchen werden in einer Waschschiüssel vereinigt, davon kleine Stückchen an verschiedenen Stellen entnommen u. 1 g davon mit 200 ccm W. + 0,1 ccm n.-HCl + 0,5 g l. Pepsin 15 Min. bei 65° gehalten unter Zerteilung des Teiges mit einem Glasstabe. Zu 4,8 ccm der verrührten Fl. setzt man dann 0,05 ccm Phenol u. rührt 1 Min. bei 65° u. läßt weitere 2 Min. stehen, fügt dann 0,15 ccm von LOEFFLERS Methylenblau zu, läßt 1 Min. einwirken u. zählt dann in üblicher Weise wie bei der Zählung von Blutkörperchen aus. — Die Auswaschung der Hefezellen mit W. aus dem Kleber nach anderen Verf. ist unbrauchbar. Pepsin greift lebende Hefezellen nicht, durch Phenol getötete nicht in störender Weise an. Die toten Hefezellen färben sich leicht, die Stärkekörnchen nicht. (Cereal Chemistry 1. 261—67. Chicago, Ill., American Institute of Baking 1924.) GROSZFELD.

C. H. Bailey und **Arnold H. Johnson**, *Die diffundierende Kohlendioxydmenge von Weizenmehlteig als Maß für die Gärperiode*. Es werden zwei Methoden beschrieben um die CO_2 -Abgabe gärender Brotteige zu messen. Die erste besteht

aus zwei Bestimmungen, der Feststellung der Ausdehnung des Teiges + CO₂-Verlust u. der Teigausdehnung allein; der Unterschied bildet den CO₂-Verlust. Bei der zweiten Methode wird im Osterhoutschen App. (Abb. in der Quelle) nur der CO₂-Verlust beobachtet. Die so bestimmten Werte sind geeignete Kennzeichen der Gärungsstufe: Nach 100—180 Min. wird eine plötzliche Zunahme des CO₂-Verlustes gefunden, woraus sich die beste Gärzeit für das betreffende Mehl ableiten läßt. (Cereal Chemistry 1. 293—304. St. Paul, Minn., Experiment Station 1924.) GROSZFELD.

L. A. Fitz, *Vorschriften und Arbeitsverfahren für Backversuche*. Besprechung der verschiedenen Vorschriften zwecks Vereinheitlichung der Mehlmenge (meist 340 bzw. 400—500 g), der Hefemenge (meist 2—3 $\frac{1}{2}$ %), des Zuckerzusatzes (meist 3—4%), des Salzzusatzes (meist 1,5—2%), des Zusatzes von sog. Shortenings (meist nicht zugesetzt), der Behandlung des Teiges, der Backformen. (Cereal Chemistry 1. 251—56. New York City, Fleischmann Laboratories 1924.) GROSZFELD.

C. B. Morison, *Wirkung von Wasser mit freiem Chlor auf die Brotbereitung*. Wie Backvers. zeigten, scheint die Ggw. von freiem Cl₂ bis zu 5—10 mg/l nicht von schädlichem Einfluß auf die Brotbeschaffenheit zu sein. Leitungsw. in Chicago enthielt $\frac{1}{25}$ — $\frac{1}{12}$ der genannten Cl-Menge. Auch auf die Hefegärung wirkten 5 mg Cl₂/l nicht merklich (CO₂-Entw. nach den Verff. von HAYDUK u. MEISZI). (Cereal Chemistry 1. 267—72. Chicago, Ill. American Institute of Baking. 1924.) G.D.

Paul Francis Sharp und Ross Aiken Gortner, *Die physikalisch-chemischen Eigenschaften starker und schwacher Mehlsorten*. VIII. *Wirkung der Hefegärung auf die Imbibitionseigenschaften von Glutenin*. (VII. Journ. Physical Chem. 27. 942; C. 1924. I. 1600.) Mit fortschreitender Gärung bewirkt Hefe, wie sich zeigte, eine ausgesprochene Änderung in den Imbibitionseigenschaften des Glutenins. Die Viscosität einer Teiglösung, nach Entfernung der Elektrolyte steigt mit fortschreitender Gärung zu einem Höchstwert, ebenso in merklichem Grade die Viscosität einer mit Milchsäure behandelten Suspension. Malzmehl u. Malzextrakt erniedrigen durch ihre proteolyt. Wrkg. auf das Glutenin die genannten Erscheinungen beträchtlich; die Wrkg. steht in Beziehung zur Malzmenge u. zeigt sich auch in einer Verkleinerung des Brotvolumens. Mit fortschreitender Gärung ist der Kleber durch dest. W. nicht mehr auswaschbar, wohl aber bei Ggw. genügender Elektrolytmengen im Waschw. Die Verss. bestätigen die Bedeutung der kolloiden Eigenschaften des Glutenins beim Brotbacken. (Cereal Chemistry 1. 29—37. St. Paul, Minn., University Farm. 1924.) GROSZFELD.

P. Wiegleb, *Die Grünung von Obst- und Gemüsekonserven*. Beim Grünen der Konserven mit CuSO₄ entsteht unl. u. geschmackloses phyllocyaninsaures Cu; der Cu-Überschuß ist durch sorgfältiges Waschen wieder zu entfernen. Merkwürdig sind Abweichungen an %ig. Cu-Gehalt verschiedener Gemüse, die mit der gleichen Menge CuSO₄ behandelt worden sind. (Konserven-Ind. 12. 302.) GROSZFELD.

René Pique, *Honig und Meth*. Zusammenfassende Darst. der Geschichte der Herst. u. des Verbraches des Methes, sowie der Eigenschaften, Zus. u. der Analyse des Honigs. (Vgl. Chimie et Industrie 1924. Mai-Sondernummer 636; C. 1924. II. 1864.) (Bull. Assoc. Chimistes de Sucre et Dist. 43. 124—32. 149—61. 1924.) RHLE.

Adolf Traegel, *Über die Süßkraft und die konservierende Wirkung des Saccharins im Vergleich zum Zucker*. Nach NEUMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 47. 184; C. 1925. I. 176) erleiden Zubereitungen aus sauren Früchten, die mit Hilfe von Saccharin eingemacht wurden, bei längerem Lagern keine Verminderung des Geschmackes, u. es tritt keine Zers. des Saccharins ein. Vf. hat zur weiteren Prüfung dieser Frage nach der prakt. Anwendung des Saccharins Verss. angestellt, über die berichtet wird. Es wurde dabei geprüft: das Verh. des Saccharins in wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. u. beim Kochen u. das Verh. in

saurer Lsg. (Oxalsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Essigsäure) bei gewöhnlicher Temp. u. beim Kochen. Ferner wurde angestellt bei verschiedener Kochdauer ein Vergleich zwischen angesäuerten Zuckerlsgg. u. solchen gleich behandelten Zuckerlsgg., in denen der Zucker ganz oder zum Teil durch Saccharin ersetzt war. Entsprechende Vergleiche wurden unter Verwendung von Apfelmus angestellt. Die Verss. ergeben, daß Saccharin bereits bei längerem Kochen in wss. Lsg. eine Veränderung erleidet. Beim Stehen in saurer Lsg. bei gewöhnlicher Temp. zers. sich Saccharin langsam, beim Kochen schneller, so daß nach 5std. Kochen der ursprünglich süße Geschmack der Lsg. ganz hinter einem sauren, später faden, bitteren Geschmacke zurücktritt. Auf Grund des Ausfalles der vergleichenden Proben ist die Frage, ob Saccharin konservierend wirkt, zu verneinen. Die Proben, bei denen Saccharin in Ggw. von Säuren gekocht worden war, zeigten bald Ansatz von Schimmelpilzen, ebenso die Proben, die neben Saccharin noch Zucker enthielten, während die nur mit Zucker gesüßten Proben noch nach 4 Monaten völlig frei von Pilzentw. waren. Vf. kann deshalb die Verwendung des Saccharins im Haushalte, unbeschadet besonderer Fälle, nicht empfehlen. Für den gesunden Menschen sollte zur Süßung von Lebensmitteln nur Saccharose verwendet werden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1925. 345—59.) RÜHLE.

Friend Lee Mickle, *Melkmaschinen*. VIII. Die Wirksamkeit, hinsichtlich Keimfreiheit der Milch, einer vereinfachten Art einer Melkmaschine. Es wird über Verss. berichtet mit einer neuen u. einfachen Melkmaschine (surge milker), deren Gegenstand die Feststellung war, ob die Maschine wirklich Milch von geringem Keimgehalte lieferte. Die Verss. wurden an Kühen, aber auch am künstlichen Euter mit sterilisiertem W. angestellt; die Melkmaschine u. zum Vergleiche herangezogene Melkmaschinen anderer Art wurden nach verschiedenen Verff. sterilisiert oder unsterilisiert verwendet. Verschiedene Abbildungen dienen zur Erläuterung. Die Verss. ergaben, daß der neue Melkapp. eine Milch von derartig geringem Keimgehalt liefert, daß man prakt. von Keimfreiheit sprechen kann. (New York State Agric. Expt. St. Geneva [N. Y.] Bull. Nr. 524. 3—48. 1924.) RÜHLE.

Frank Knowles und **John C. Urquhart**, *Das Fett der Ziegenbutter*. Die früheren Ausführungen (Analyst 49. 509; C. 1925. I. 784) werden ergänzt u. die Einwände RICHMONDS (Analyst 50. 62; C. 1925. I. 2263) zurückgewiesen. (Analyst 50. 180—82.) RÜHLE.

Niels Sjørslev, *Über die Schwefelsäurereaktion des Butterfettes und das Verschwinden dieser Reaktion bei Vitamin A enthaltendem Butterfett durch die Einwirkungen von oxydiertem Fett*. Die Rk. von Butterfett mit H₂SO₄ tritt nicht in so niedriger Konz. wie bei Lebertran ein u. die Farbrk. erreicht keinen so hohen Wert. Schweinefett gibt diese Rk. nicht, hingegen eine Mischung von gleichen Teilen Butterfett u. nicht erhitztem Schweinefett. Erhitzt man letzteres 24 Stdn. bei 100—102° an der Luft, so tritt bei obiger Mischung eine Rk. mit H₂SO₄ nicht auf. Die wachstumsfördernde Eigenschaft verschwindet dann sofort, wie schon FRIDEBICIA (vgl. S. 471) nachgewiesen hat. Beträgt der Zusatz von erhitztem Schweinefett weniger als 20% der Mischung, so tritt eine schwächere Farbrk. auf. Wird Butterfett dagegen an der Luft 4 Stdn. erhitzt, so gibt es nicht mehr die typische Farbrk. (Journ. Biol. Chem. 62. 487—93. 1924. Kopenhagen, Hygien. Inst. Univ.) HIRSCH-KAUFFMANN.

C. H. Bailey und **Amy M. Le Vesconte**, *Physikalische Prüfung der Mehlbeschaffenheit mit dem Chopinschen Extensimeter*. Durch Verss. mit dem genannten App. (Abb. im Orig.) ergab sich, daß eine Verlängerung der mechan. Behandlung oder Mischung des Teiges, wahrscheinlich infolge Erhöhung des Dispersionsgrades der kolloiden Teilchen, die Dehnbarkeit vermindert. Zusatz von W. zu gewöhnlichem Brotteig macht ihn dehnbarer, weniger zähe u. leichter streckbar, nach

Durchgang durch ein Optimum aber weniger dehnbar. Stärkezusatz vermindert die Dehnbarkeit beträchtlich, ein Zeichen, daß die Menge des Klebers im Mehl die Festigkeit des Teiges erheblich beeinflußt. Auch die $[H']$ ist von Einfluß, größte Dehnbarkeit etwa bei $p_H = 6$, erheblich verringerte bei $p_H < 5$ u. $p_H > 7$. Cl-Behandlung des Mehles verringert die Elastizität etwas, vermutlich infolge Erhöhung der $[H']$. Backhilfsmittel sind in erster Linie Hefenährmittel u. erhöhen nicht notwendig die Teigfestigkeit; saures Ca-Phosphat bewirkt meist eine Erhöhung, H_3PO_4 in üblicher Menge eine geringe Schwächung der Festigkeit. (Cereal Chemistry 1. 38—63. St. Paul, Minn., Agricultural Experiment Station. 1924.) Gd.

Julius Hendel und C. H. Bailey, *Die Kleberbeschaffenheit von Weizenmehlanteilen (streams), bestimmt durch die Viscosität wässriger Suspensionen*. Die sich aus der stufenweisen Vermahlung in Walzenmühlen ergebenden Mehlteile unterscheiden sich wesentlich in der Kleberbeschaffenheit, wenn letztere durch die Viscosität von gewaschenen u. angesäuerten wss. Suspensionen des Mehles ermittelt wird. Durchschnittsmehle zeigen so die beste Kleberbeschaffenheit, Bruchmehle (break flours) die geringste, obwohl letztere kleberreicher sind. (Cereal Chemistry 1. 320—24. Minneapolis, Minn., Cargill Elevator Co. u. Minnesota State Experimental Flour Mill. 1924.) GROSZFELD.

C. B. Kress, *Klebergüte*. Die Klebergüte kann durch folgende Faktoren ausgedrückt werden: Die zur Streckung nötige Kraft, die Strecklänge bis zum Zerreißen, Art des Zerreißen (scharf oder allmählich) u. physikal. Kennzeichnung, wie granuliert, weich, klebrig, die beim Waschen beobachtet wird. Beschreibung u. Abbildung eines App. zur Prüfung auf Streckbarkeit u. Zerreißbarkeit von JAMES (Sperry laboratory in Spokane). Die beste Beurteilung der Klebergüte findet man durch Backvers. u. Prüfung des feuchten Klebers. (Cereal Chemistry 1. 247—50 Stockton, California Sperry Flour Company 1924.) GROSZFELD.

Ralph W. Morgan, *Eine praktische Anwendung des Viscosimeters in der Mühle*. Die viscosimetr. Mehprüfung wird empfohlen u. dafür folgendes einfach u. schnell ausführbare Verf. vorgeschlagen. 22,5 g Mehl (= 20 g Trockensubstanz) werden mit 100 ccm W. bei 35° zu einer weichen Suspension verrieben, unter Umschütteln 1 Stde. stehen gelassen, 5 ccm n-Milchsäure zugesetzt, durchgerührt u. mit dem Mac Michael-Viscosimeter (Umdrehungszahl 20/Min., Draht Nr. 27) geprüft. (Cereal Chemistry 1. 288—92. Newton, Kan., Milling and Elevator Co. 1924.) GROSZFELD.

Edward Gookins, *Berechnung der Wasseraufnahmefähigkeit von Mehl in bezug auf beliebigen Feuchtigkeitsgehalt*. Ist bei der Teigbereitung die Aufnahmefähigkeit für W. einer Mehlprobe mit dem Wassergehalte M' zu A' gefunden, so berechnet sich die zu dem gewünschten Wassergehalte M gehörige Aufnahmefähigkeit A (in %):

$$A = \left[(A' + M') \times \frac{100 - M}{100 - M'} \right] - M.$$

Graph. Darst. in der Quelle. (Cereal Chemistry 1. 305—8. Ottawa, Kans., Ross Milling Comp. 1924.) GROSZFELD.

E. Elser, *Beitrag zur Analyse des Honigs mit besonderer Berücksichtigung der anorganischen Bestandteile*. Vf. empfiehlt nachstehendes Verf. 10—15 g Honig werden in einem Becherglase eingewogen, in ca. 20 ccm k. W. gel. u. durch Nachspülen mit W. quantitativ in einen Kjeldahlkolben gebracht, 25—30 ccm 30% H_2O_2 zugefügt u. in Portionen von 2—3 ccm 10 ccm konz. H_2SO_4 zugegeben u. vorsichtig erhitzt. Sobald die Fl. sich bräunt, läßt man etwas erkalten, setzt 1 ccm Perhydrol zu u. erhitzt weiter. Der Perhydrolzusatz wird wiederholt, bis die Lsg. nach längerem Kochen klar bleibt (etwa 2—3 Stdn.). Zum Schluß kann an Stelle von Perhydrol 30% H_2O_2 benutzt werden. Das Verf. kann auch zum Aufschluß von Milch, Käse usw. genommen werden. Zur Best. der anorgan. Bestandteile in

dieser Lsg. benutzt Vf. die nephelometr. Methodik, bezw. colorimetr. Methodik. Zunächst müssen die überschüssigen Ammonsalze durch Verglühen entfernt werden, löst den Rückstand in W., filtriert durch ein gehärtetes Filter u. füllt auf 100 cem auf.

Eisenbestimmung. 5 cem der sd. Lsg. werden mit 1 cem verd. Ferrocyankaliumlsg. versetzt, 25 Min. auf 70° erwärmt u. sofort colorimetriert. Standardlsg. für Eisen aus Blumendraht.

Manganbestimmung. 10 cem Aschenlsg. werden mit einigen Tropfen 5% AgNO₃-Lsg. versetzt, 0,5 cem H₂SO₄ (1:3) u. 0,5 g Kaliumpersulfat zugefügt u. 20 Min. im Wasserbade gekocht, auf 25 cem aufgefüllt. Vergleichslsg.: 5 mg Phenolphthalein in 1000 cem 5% A. + 4 Tropfen 1/4-n. NaOH, entspricht 1 mg Permanganat pro Liter.

Calciumbestimmung. 8 cem Aschenlsg. werden in Zentrifugenröhrchen gebracht, 8,5 cem gesätt. Ammonoxalatlsg. zugegeben u. soviel starkes Ammoniak, daß Lsg. darnach riecht. Dann wird 3 Min. bei 3000 Umdrehungen zentrifugiert, der Nd. vorsichtig ausgewaschen (2mal mit 2 cem H₂O), in w. H₂SO₄ (1:2) gel. u. mit 0,01-n. Permanganatlsg. titriert. 1 cem der Permanganatlsg. = 0,2 mg Ca.

Chlorbestimmung. 2—3 g Honig werden in einem 300 cem Erlenmeyer genau abgewogen u. in 20 cem k. W. gel., fügt 10 cem konz. HNO₃ u. 5 cem 0,01-n. AgNO₃-Lsg. u. noch in der Kälte 1 cem Perhydrol zu u. erhitzt zum Sieden. Ist die Lsg. nach 2 Min. Kochen nicht farblos, wird noch 1 cem Perhydrol zugesetzt. Gewöhnlich genügen 2—3 cem Perhydrol. Es werden dann 100 cem W. zugefügt u. der Überschuß des AgNO₃ durch 0,01-n. Rhodanammium zurücktitriert. Indicator: k. gesätt. Eisenalaunlsg. Untersucht wurden: Akazien-, Blüten-, Fichten-, Lärchen-, Tannen- u. Waldhonig. Der dünnfl. Akazienhonig enthielt den höchsten Gehalt an Ca, der fest auskristallisierte Lärchenhonig das Minimum 13,6 mg Ca. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 16. 38—46. Liebefeld-Born, Schweiz. milchwirtsch. u. bakteriol. Anstalt.)

BRAHM.

F. Reiss, *Zusammenhänge zwischen den bekanntesten Formeln zur Berechnung des Umfanges von Milchverfälschungen.* (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 54. 82—84. — C. 1925. II. 363.)

GROSZFELD.

Hall Tobacco Chemical Company, New York, übert. von: Robert B. Arnold, St. Louis, Missouri, V. St. A., *Gewinnung von Nicotin aus Tabak.* Trockene gemahlene Tabakabfälle werden mit 3—12% ihres Gewichtes trockenem, gepulvertem Ca(OH)₂ versetzt, innig gemischt, dann 30—40% W. zugesetzt, einige Zeit stehen gelassen, wobei das Nicotin in Freiheit gesetzt u. die Pflanzensäuren an das Ca(OH)₂ gebunden werden u. schließlich das Gemisch unter gewöhnlichem Druck erhitzt. — Hierbei verdampft das W. u. das Nicotin entweicht mit den Wasserdämpfen, die aufgefangen u. kondensiert werden. Es gelingt so ohne Vakuum mit verhältnismäßig geringen Mengen W. fast das ganze Nicotin zu extrahieren. (A. P. 1538265 vom 21/2. 1922, ausg. 19/5. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Léon Charles, Seine, Frankreich (Erfinder: Alfred Ehrenreich), *Plastische Masse.* Die Häute von Knorpelfischen, insbesondere von Haifischen, werden von den Stacheln befreit, indem man sie etwa 1—3 Stdn. in eine verd. etwa 22%ig. HCl einlegt, u. dann in Trommeln solange mit W. spült, bis die Stacheln entfernt sind, die Häute werden hierauf in eine etwa 5%ig. Lsg. von Schwefelnatrium eingelegt, nach 5—6 Stdn. werden die Fasern auf mechan. Wege, z. B. mit Hilfe eines Krempels, von den übrigen Bestandteilen getrennt u. dann 12—24 Stdn. bei etwa 35° in Trockenräumen getrocknet; die trocknen Fasern werden zerkleinert, zu Pulver gemahlen, mit Fischleim vermischt u. unter hohem hydraul. Druck bei 25° geformt; die Häute können nach dem Befreien von den Stacheln angeerbt oder

völlig gegerbt werden. (F. P. 582544 vom 5/6. 1924, ausg. 20/12. 1924. Dän. Prior. 7/6. 1923.) FRANZ.

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

Karl Wagner, *Über das Trocknen der Faserstoffe auf Grund der physikalischen und chemischen Eigenschaften*. Bemerkungen über den Einfluß der Warenbeschaffenheit, der Feuchtigkeitsmenge, der Temp., Zeit, des Drucks u. in der Ware etwa vorhandener Chemikalien. (Melliands Textilber. 6. 344—46.) SÜVERN.

—, *Einige Hölzer aus Britisch-Honduras als Rohstoff für die Papierfabrikation*. Die 3 Hölzer stammten von 1. Quam Wood (Schizolobium sp.), 2. White Moho (Hibiscus sp.) u. 3. Polak (Ochroma Lagopus ?); die chem. Zus. war (%):

	1.	2.	3.	
			hart	weich
W.	10,8	8,5	9,3	8,6
Asche	1,0	0,5	0,8	1,0
Cellulose in lufttrockenem Holze	52,4	52,2	48,9	47,4
„ „ wasserfreiem „	58,7	57,0	53,9	51,9

Die beiden ersten Hölzer eigneten sich zur Herst. von Papier gut, das dritte weniger; es zeigte starke Schwankungen in der D. in verschiedenen Teilen des einzelnen Stammes. (Bull. Imperial Inst. Lond. 23. 12—17.) RÜHLE.

Ranchhold, *Holzstoffbleiche*. Das Bleichen auf der Entwässerungsmaschine, im Kollergang u. im Holländer ist beschrieben. (Papierfabr. 23. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 191—93.) SÜVERN.

R. Waeser, *Über moderne Bleichmittel*. Vf. bespricht hauptsächlich Aktivin u. Perborat. (Metallbörse 15. 1211—12. 1326.) BEHRLE.

Hans Wrede, *Maisstärke in feinen und mittleren Papieren*. Zusatz von Maisstärke erhöht bei feinen u. feinsten Papieren die Festigkeit u. verbessert Klang u. Griff. Besonders empfohlen wird Maisstärke bei mittleren Schreib- u. feinen Druckpapieren, bei denen es auf hohe Festigkeit ankommt. Bei Druckpapieren mit viel Füllstoff läßt sich durch mehr oder weniger Maisstärke im Holländer der Verlust an Festigkeit, der durch den hohen Füllstoffgehalt eintreten kann, ausgleichen. Maisstärke hat weniger Feuchtigkeit als Kartoffelstärke. (Papierfabr. 23. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 293. Berlin-Dahlem.) SÜ.

Arthur Klein, *Aus der Verarbeitung von Holz zu Papierstoff*. Das Schleifen, Kochen, Aufbereiten u. Bleichen ist in kurzen Zügen geschildert. (Zellstoff u. Papier 5. 163—66.) SÜVERN.

W. Zänker und Hans Schreiber, *Über die Einwirkung verdünnter Säuren auf Kunstseiden des Handels*. Die Zerreißfestigkeit von Kunstseiden unter der Einw. von Säure steigt um 9—10%, u. zwar bei Kupferoxydammoniakseide bei 0,22, bei Viscoseseide bei 0,16% fixierter freier H₂SO₄. Nachprüfung auf gefärbter Kupferoxydammoniakseide bestätigte diesen Befund. Der Höchstpunkt der Zunahme liegt bei 75°, was etwa der Temp. einer gut geheizten Trockenkammer entspricht. Hatten die getrockneten Strängchen wieder Luftfeuchtigkeit angenommen, so sank die Festigkeit wieder auf den Nullpunkt, also 100%. (Der Textilchemiker u. Colorist, Beilage der Dtsch. Färberzeitung 1923. 85—89.) SÜVERN.

Wilhelm Weltzien, *Die chemische Natur der Kunstseiden*. Es liegen bisher keine chem. Beobachtungen vor, aus denen zu schließen ist, daß in der gewachsenen Cellulosefaser 2 Stoffe vorhanden sind. Reinste Cellulose muß als chem. einheitlich bezeichnet werden, die chem. Identität von Baumwolle u. Holzcellulose ist

durch Verss. erwiesen. In der Celluloseformel $(C_6H_{10}O_5)_x$ ist x wahrscheinlich kleiner als 4. Aus verschiedenen Kunstseiden ließen sich durch NaOH-Lsg. verschiedene Mengen l. Bestandteile abtrennen, es liegt also kein einheitliches Material vor, je nach Art der Behandlung vor u. während der Lsg. entstehen wechselnde Mengen alkalilöslicher Stoffe. Abgesehen von geringen Mengen wirklicher Abbauprodukt., die sich in weniger gutem Material finden, ist chem. die alkalilösliche Cellulose von der alkaliumlöslichen nicht zu unterscheiden. Lsgg. von Cellulose in Kupferoxydammoniak besitzen starkes Drehvermögen, die reinste alkalilösliche u. die reinste alkaliumlösliche Cellulose zeigen unter denselben Bedingungen dasselbe Drehvermögen. Für das Zustandekommen einer techn. wertvollen Kunstseide wäre es wichtig, die Krystallite möglichst unangegriffen zu erhalten. Durch HCl wurde aus Viscoseseide ein Prod. erhalten, das wie bei der Alkalibehandlung die Faserstruktur behalten hat, aber zu 90% in NaOH-Lsg. l. ist. Auch dies alkalilösliche Prod. ist strukturchem. intakte Cellulose. Die aus den Estern regenerierten Cellulosen zeigen im großen u. ganzen die Eigenschaften der ohne Veresterung gewonnenen Kunstseiden. (Melliands Textilber. 6. 355—58.) SÜVERN.

Domenico Lanfranconi, Zürich, *Vorbehandlung von Rohstoffen für Herstellung von Zellstoff, Textilfasern und deren Zwischenprodukten*. Die Rohstoffe werden zunächst einem ihrer jeweiligen Eigenart entsprechenden chem. Badeprozeß unterworfen u. dann einer von der gewöhnlichen abweichenden Temp. ausgesetzt. (Schwz. P. 108938 vom 29/10. 1923, ausg. 16/2. 1925.) KAUSCH.

A. Kämpf, Premnitz, *Kunstseide u. dgl.* Viscoseseff. insbesondere aus ungereifter Alkalicellulose wird vor dem Waschen u. unmittelbar nach dem Spinnen einem Vakuum zwecks Entfernung des CS_2 ausgesetzt. (E. P. 232200 vom 30/3. 1925, Auszug veröff. 4/6. 1925. Prior. 12/4. 1924.) KAUSCH.

B. Frankl, Wien, *Kunstfäden*. Die aus Viscose erzeugten Fäden werden nach Verlassen des Spinnbades auf Walzen geleitet u. in einer Zentrifugalvorr. gesammelt, wobei die Zentrifugalkraft ein dauerndes Ausziehen bewirkt. (E. P. 232219 vom 6/4. 1925, Auszug veröff. 4/6. 1925. Prior. 10/4. 1924.) KAUSCH.

E. Pffner, Freiburg, und **M. Ow-Eschingen**, Wien, *Lösungen und Massen aus Celluloseestern und -äthern*. Als Lösungsm. verwendet man die bei der Dest. von rohem Holzgeist zurückbleibenden öligen Rückstände, die durch Dest. fraktioniert werden können; die erhaltenen Lsgg. der Celluloseester dienen zur Herst. von Filmen, elektr. Isolierlacken usw. (E. P. 231161 vom 16/3. 1925, Auszug veröff. 13/5. 1925. Prior. 24/3. 1924.) FRANZ.

E. Vincke, Barcelona, Spanien, *Korkmassen*. Die Rinde des Korkbaumes wird in papierdünne Blättchen geschnitten, die Blättchen werden gleichlaufend zu den Jahresringen zu einer bestimmten Größe geschnitten, dann aufeinander gelegt u. unter Druck erwärmt, das Abkühlen findet zweckmäßig ebenfalls unter Druck statt; um das Entweichen der gebildeten Gase zu erleichtern, ordnet man zwischen der Oberfläche des Preßgutes u. den Preßplatten ein Drahtnetz an. (E. P. 231315 vom 24/3. 1924, ausg. 23/4. 1925.) FRANZ.

E. Vincke, Barcelona, Spanien, *Korkmassen*. Kork wird zerkleinert u. ohne Zusatz von Kleb- oder Bindemitteln unter Druck erwärmt, die entwickelten Gase entweichen durch ein an den Preßplatten angebrachtes Metalldrahtnetz, das Abkühlen erfolgt unter Druck. (E. P. 231316 vom 24/3. 1924, ausg. 23/4. 1925.) FZ.

G. Petrow, Moskau, *Formbare Massen*. Oxy- oder Hydrocellulose werden mit oder ohne Zusatz von anderen Stoffen, wie Gips in Mischung mit einem sauren Katalysator mit dem fl. Kondensationsprod., das man durch Erwärmen von Phenolen mit Formaldehyd ohne Zusatz von Katalysatoren erhält, vermischt, bei gewöhn-

licher Temp. geformt u. durch Erhitzen gehärtet; man vermischt z. B. 100 Teile Phenol mit 110 Teilen 40% ig. Formaldehyd u. erhitzt, bis sich die Fl. in zwei Schichten trennt, zu der öligen Schicht setzt man 2 Teile Benzolsulfosäure u. 110 Teile Hydrocellulose, die Mischung, die beim Stehen steif wird, wird geformt u. dann durch Erhitzen auf 110° gehärtet. (E. P. 231431 vom 16/1. 1925, Auszug veröff. 20/5. 1925. Prior 25/3. 1924.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Hch. Doevenspeck, *Was ist eine Verbrennung im feuerungstechnischen Sinne?* Vf. stellt die charakterist. Merkmale der Verbrennung im feuerungstechn. Sinne zusammen u. leitet daraus — nach Erwähnung früherer Definitionen — die von ihm vorgeschlagene Definition der Verbrennung ab. (Die Wärme 48. 223—24. Berlin.) NEIDHARDT.

Wilhelm Gumz, *Verbrennungsrechnung und Abgasschaubild.* Die üblichen Abgas-Schaubilder u. Näherungs-Verbrennungsformeln berücksichtigen nicht den C-Verlust durch Flugkoks u. Ruß. Formeln von A. B. HELBIG tragen diesen Verlust Rechnung. Ein Beispiel (Ruhrkohle) wird durchgerechnet. (Feuerungstechnik 13. 195. Mainz.) NEIDHARDT.

A. Thau, *Ein neues Schwelverfahren.* Vf. bespricht eine Versuchsschmelanlage auf der Zeche Prosper bei Bottrop nach dem System DOBBELSTEIN, dad. gek., daß trotz kontinuierlichen Durchsatzes eine Bewegung des Schwelgutes vermieden ist u. somit aus backenden Kohlen ein großstückiger Halbkoks erhalten werden kann. Einzelheiten der Anlage werden im Original an Hand von Skizzen geschildert. (Glückauf 61. 369—71; Stahl u. Eisen 45. 507—10. Halle a. S.) BIEL.

Horace C. Porter, *Tieftemperaturverkokung und ihre voraussichtliche wirtschaftliche Entwicklung.* Vf. stellt Betrachtungen über die wirtschaftl. Seite der Tieftemp.-Verkokung an u. sieht auf Grund dieser Erwägungen die Notwendigkeit folgender Entw. Tieftemp.-Verkokung hauptsächlich von minderwertiger, nicht-backender Kohle; für hochwertige Kohle kommt sie nur in Frage, wenn es gelingt, einen Idealprozeß zu finden, der gleichzeitig die Gewinn. von Urteerölen, heizkräftiger Gase u. eines festen Kokes gestattet. Der Weg geht in diesem Falle auf eine Urverkokung hinaus mit nachfolgender Behandlung des Kokes mit hohen Temp. Es werden eine Reihe neuerer amerikan. u. engl. Verff. skizziert, die bereits eine solche Tendenz verfolgen. (Journ. Franklin Inst. 199. 381—94.) BIELENB.

A. Thau, *Braunkohlenschwelöfen in der Weiterentwicklung.* Einige am ROLLE-Ofen vorgenommene Prüfungen werden beschrieben u. ihre Ergebnisse graph. dargestellt; der dabei verwendete Probennehmer wird beschrieben. Die neuesten Schwelofenkonstruktionen werden an Hand zahlreicher Skizzen besprochen. (Braunkohle 24. 1—18. Halle a. S.) BIELENBERG.

Berner, *Der gegenwärtige Stand der Braunkohlenfeuerungen.* Vf. bespricht weiter die Vorteile der mechan. Schürung, Verbesserung des Feuerraumes, Einrichtungen zur Vortrocknung usw. (Braunkohle 24. 89—93. 109—115. Magdeburg, Mitteldeutsche Wärmestelle.) BIELENBERG.

K. Domke und C. Behrisch, *Aufbereitungsversuche mit Markasiteinlagerungen eines mitteldeutschen Braunkohlenflözes.* Die angestellten Verss. bezwecken, die großen Markasitmengen einzelner Braunkohlengruben dem Röstprozeß u. damit der H₂SO₄- u. Fe-Gewinnung zugänglich zu machen. Der in Frage kommende Markasit ist mit der Kohle außerordentlich dicht verwachsen. Die angestellten Aufbereitungsverss. u. die dabei erhaltenen Resultate werden besprochen. (Braunkohle 23. 1005—9. Freiburg i. Sa., Bergtechn. Abt. des Braunkohlenforschungsinstit.) BIELENB.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., *Aussichten der Braunkohlen-Knorpeltrocknung und ihre wirtschaftliche Bedeutung.* Zur Richtigstellung zu dem

gleichnamigen Aufsatz von HÜTTER (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 179; C. 1925. I. 2199) wird bemerkt, daß der dort beschriebene Kohlenstaubtransportwagen hinsichtlich Konstruktion u. Behälterform auf Patenten der Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co. beruht. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 329—30. Leverkusen.) BIE.

K. Hummel, *Befindet sich das Erdöl in Ölsanden stets auf sekundärer Lagerstätte?* Vf. tritt der Behauptung von RÜGER (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. B 1925. 1; C. 1925. I. 1485) entgegen, wonach als gesicherte Grundlage anzunehmen sei, daß das feste Polybitumen das unumgängliche Vorstadium des Erdöls darstellt, u. daß dieses in seiner Entstehung in erster Linie an tonige Gesteine gebunden sei. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. B 1925. 161—66. Gießen.) BIELENBERG.

John L. Rich, *Möglichkeiten der Petroleumgewinnung durch Bergbau*. Beschreibung von Verff. zur Erbohrung u. Kostenvergleich. (Engin. Mining Journ.-Press. 119. 919—24. Ottawa, Kanada.) ENSZLIN.

James Crooks, *Die Geschichte der Raffination von Paraffinwachs in Schottland*. (Chemistry and Ind. 44. 599—602. Scott. Shale Oile Scient. and Ind. Res. Assoc.) BEHRLE.

E. R. Besemfelder, *Neues und rationelles Holzimprägnierverfahren*. Vf. beschreibt das Verf. „Durchaus- oder Sparimprägnation“, das aus der Schnelltrocknung durch Abdestillieren des W. mit erster organ. Fl. mit nachfolgender Imprägnation mit k. Lsg. besteht. Mit Salslsg. kann man Holz unentflammbar machen. (Chem.-Ztg. 49. 525—26. Charlottenburg.) JUNG.

A. B. Helbig, *Die Elementaranalyse des Brennstoffes und des Abgases*. Vf. teilt eine Formel zur Berechnung der Abgasmenge eines Brennstoffes mit. Die Best. der Bildungswärme des Brennstoffes bzw. Abgases wird benutzt, die Best. der einzelnen Bestandteile, besonders der KW-stoffe, zu vermeiden u. die Verbrennungsrechnung zu vereinfachen. (Chem.-Ztg. 49. 485—86. Berlin.) JUNG.

Jackson Research Corporation, V. St. A., *Völlige Vergasung von Steinkohle*. Man verwendet eine senkrechte, oben nur so hoch erhitzte Retorte, daß gerade die flüchtigen Bestandteile abgetrieben werden. Unten wird die Retorte auf Glühhitze gebracht u. Gas von oben nach unten durch die Beschickung geleitet. (F. P. 587 896 vom 24/10. 1924, ausg. 25/4. 1925.) KAUSCH.

Joseph B. Edwards, Jersey City, **Frederick E. Faulkner**, Bayonne, N. J., und **Tide Water Oil Company**, Bayonne, *Säurekonzentration*. H_2SO_4 von der Petroleumraffination wird in einem App. konz., der aus einer Gruppe offener Pflannen, einer Kaskade von Fe-Behältern u. einem geschlossenen Verdampfer besteht. Letzterer hat eine Ofenkammer mit darin befindlichen horizontalen Röhren, deren Enden durch die Ofenwandung hindurchreichen u. dort bogenartige Verbindungen mit den Kaskadenbehältern aufweisen. Die Säure fließt der Reihe nach durch die genannten Verdampfer u. füllt dabei zum Teil die Rohre des geschlossenen Verdampfers. (A. P. 1539246 vom 1/7. 1920, ausg. 26/5. 1925.) KAUSCH.

XXIV. Photographie.

H. Schmidt, *Die Reifung der photographischen Emulsionen vom Standpunkt der Ionendeformationslehre*. Das Wesen der Reifung besteht darin, daß die Lage des Schwärzungsmaximums gleich bleibt, die Schwärzung im Maximum zunimmt u. die Empfindlichkeitsbreite wächst. Zwischen Reifungsgeschwindigkeit u. Reifungszeit besteht ein noch nicht genau bekannter Zusammenhang. Diese Reaktionsgeschwindigkeit kann durch Temperaturerhöhung u. durch Katalysatoren beeinflusst werden. Besonders wirksam sind OH-Ionen. — Bei der Herst. der Emulsionen kann durch Digerieren in der Wärme der Kornaufbau der Halogensilberkörner geändert werden.

Vf. bezeichnet diesen Vorgang als „Vorreifung“. Der darauf folgende Reifungsprozeß (Nachreife) erfolgt durch Anwendung höherer Temp. innerhalb 1—2 Stdn., durch Behandlung mit A. innerhalb von 2—3 Monaten oder durch langes Lagern. Die Vorreifung besteht in einer Kornvergrößerung ohne wesentliche Empfindlichkeitssteigerung, die Nachreife in einer Empfindlichkeitssteigerung ohne wesentliche Änderung der Korngröße. Durch die Vorreife wird die Emulsion erst in die für die Nachreife günstige Form gebracht. Bei der Vorreife verschiebt sich das Empfindlichkeits- u. Absorptionsmaximum nach längeren Wellenlängen, bei der Nachreife wird die Empfindlichkeit gesteigert. — Vf. wendet sich gegen die von SHEPPARD vertretene Ansicht, die Eigenschaft einer Emulsion sei eine Funktion der Korngrößenverteilung. Bei den Halogensilberkörnern handelt es sich nicht um gleichartige Stoffe, auf die sich statist. Betrachtungen anwenden ließen. Ausschlaggebend sind vielmehr die Gitter- u. Adsorptionskräfte. Die Mischkristallbildung zwischen den einzelnen Silberhalogeniden ermöglicht einen allmählichen Übergang vom heteropolaren AgCl-Gitter zum homöopolaren AgJ-Gitter. Bedingt wird die Empfindlichkeit durch die Deformierbarkeit der Elektronenhülle des betreffenden Halogens. Durch Adsorption von anderen Halogeniden, die sich stets in den techn. Emulsionen finden, wird diese Deformierbarkeit geändert. Bei größeren Körnern ist daher wegen der geringeren Adsorption der Einfluß kleiner. Bei der Nachreife wird das adsorbierte Halogenion fortschreitend abgespalten. Bei der Anwendung von A. u. durch langes Lagern wird der Gelatine viel W. entzogen, dadurch werden die Adsorptionsverhältnisse geändert. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 23. 201—16.)

KELLERMANN.

Lüppo-Cramer, *Zur Kenntnis des Reifungsprozesses* IV. Mitt. (III. vgl. S. 630.) Versuche an Lippmannemulsionen hatten gezeigt, daß die Verminderung der Lichtempfindlichkeit durch Behandlung mit CrO₃ auf eine Zerstörung der Reduktionskeime zurückzuführen ist. Werden gereifte u. ungereifte Lippmannemulsionen derselben oxydativen Behandlung ausgesetzt, so zeigt die gereifte noch eine höhere Empfindlichkeit. Das läßt sich damit erklären, daß mit der Vergrößerung des Kornes eine Erhöhung der Lichtabsorption verbunden ist; diese Art von Reifung spielt bei den AgCl-Emulsionen eine große Rolle, die im Auskopierprozeß verwendet werden. Den Standpunkt von WEIGERT u. SCHÖLLER, daß in den Auskopieremulsionen nicht das AgCl, sondern das metall. kolloide Ag lichtempfindlich sei, teilt Vf. nicht, die Erscheinungen sprechen dafür, daß es sich um einen Spezialfall der chemischen Sensibilisation durch die Ag-Salze handelt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 23. 227—32.)

KELLERMANN.

E. A. Baker, *Das Schwärzungsgesetz der photographischen Platte bei geringen Intensitäten*. Vff. beschreiben einen von ihnen ausgearbeiteten App. zur Messung der Schwarzschildschen Konstanten bei geringen Lichtintensitäten. Die Belichtung erfolgt mit einer Punktlampe, die Dosierung der Intensitäten mit Hilfe von Blenden. Die Schwärzung wird mit einem Densitometer gemessen, bei dem zwei photoelektr. Zellen gegeneinander geschaltet sind. Eingehend werden untersucht die Einflüsse der Entwicklungsdauer, der Temp., des Fehlens von Bromid im Entwickler, der Vorbehandlung (Waschen u. Trocknen) der Platten, der Wellenlängen des wirksamen Lichts, der Belichtungszeit u. der Lichtintensität. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 45. 166—84.)

KELLERMANN.

George R. Harrison, *Präzisionsdensitometer für photographische Photometrie*. Es werden die Vor- u. Nachteile physikal. Densitometer u. Mikrophotometer besprochen u. der Schluß gezogen, daß für direkte Messungen die thermoelektr. Densitometer am besten geeignet sind, während sich für Nullmethoden photoelektr. Zellen bewähren. Weiter wird ein empfindliches Densitometer für direkte Ablesungen beschrieben u. Photometerkurven damit vorgeführt. Es enthält ein Ag-Bi-

Thermoelement, welches mit einem d'Arsonval-Galvanometer von geringem Widerstand verbunden ist. Durch geeignete Optik wird das durch die auszuphotometrierende Platte durchgehende Licht auf die Lötstelle des Thermoelements geworfen u. die Ausschläge des Galvanometers gemessen. Als primäre Lichtquelle genügen Lampen von 20—70 Watt. (Journ. Opt. Soc. America 10. 157—67. Cambridge [Mass.], HARVARD Univ.)

BECKER.

Alessandro Aimar, Italien, *Lichtempfindliche Erzeugnisse*. Auf Glas- oder Papierplatten, Filmen o. dgl. werden Schichten aus pflanzlichen oder tier. Fasern angeordnet, welche mit lichtempfindlichen Salzen u. gegebenenfalls auch Kolloiden wie Gelatine getränkt sind. (F. P. 584530 vom 26/7. 1924, ausg. 9/2. 1925. D. R. P. 414225 Kl. 57b vom 26/7. 1924, ausg. 27/5. 1925. It. Prior. 13/9. 1923.)

KÜHLING.

Henry Schmidt und **William P. Kleb**, New York, *Papier für Blaupausen*. Zum Sensibilisieren des Papiers wird eine Mischung verwendet, welche durch Vereinigung einer FeSO_4 u. Citronensäure mit einer $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}$ u. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ enthaltenden wss. Lsg. erhalten worden ist. (Can. P. 242060 vom 29/8. 1923, ausg. 12/8. 1924.)

KÜHLING.

Eastman Kodak Company, übert. von: **John G. Capstaff**, Rochester, V. St. A., *Farbenphotographic*. Ein durchsichtiger Träger ist beiderseits mit Bromsilbergelatine belegt. Die eine Seite wird unter einem Rot-, die andere unter einem Grünfilter belichtet, mit einem Entwickler behandelt, der die Gelatine nicht härtet, aber nicht fixiert. Hierauf wird ausgewaschen, dem Licht ausgesetzt, mit einem stark gerbend wirkenden Entwickler behandelt, mit w. W. ausgewaschen, das Ag, z. B. mittels eines sauren Permanganatbades entfernt, wieder ausgewaschen u. die beiden Bilder in Komplementärfarben gefärbt. (A. P. 1525766 vom 12/7. 1922, ausg. 10/2. 1925.)

KÜHLING.

Eastman Kodak Company, übert. von: **James H. Haste**, Rochester, New York, *Herstellung von photographischen Filmen*. Der aus Celluloseacetat bestehende Film wird mit Hilfe von Walzen auf der einen Seite mit einer Cellulosenitratlsg. überzogen u. dann auf der anderen Seite, die Abstände der Auftragswalzen u. die Geschwindigkeit des Filmes werden so geregelt, daß die Überzüge getrocknet sind, bevor der neue Auftrag erfolgt, hierauf wird eine Gelatinelsg., die als Lösungsm. einen Nitrocellulose lösenden Stoff wie Essigester enthält, aufgebracht, auf diese Schicht wird die Halogensilbergelatineschicht aufgetragen. (A. P. 1532819 vom 14/4. 1924, ausg. 7/4. 1925.)

FRANZ.

Eastman Kodak Company, übert. von: **James H. Haste**, Rochester, New York, *Mehrlagiger Film*. Die mittlere Lage des Filmes besteht aus acetonlöslichem Celluloseacetat, das zur Erhaltung seiner Biegsamkeit geringe Mengen Feuchtigkeit enthalten muß, um das Entweichen der Feuchtigkeit zu verhüten, wird der Film auf beiden Seiten mit einer Schicht Cellulosenitrat, dem zur Herabsetzung der Brennbarkeit Triarylphosphate zugesetzt werden, überzogen. (A. P. 1532818 vom 2/10. 1922, ausg. 7/4. 1925.)

FRANZ.

Louis Welsberg, New York, *Rückgewinnung von Silber aus zu photographischen Zwecken gebrauchten Lösungen*. Die Lsgg. werden mit $\text{Fe}(\text{OH})_2$ u. einem Ätzalkali oder -erdalkali, vorzugsweise CaO oder mit FeSO_4 u. überschüssigem Alkali oder Erdalkali versetzt, welches das Sulfat in $\text{Fe}(\text{OH})_2$ verwandelt. Der Zusatz bewirkt innerhalb weniger Min. die Ausfällung des gesamten Ag in Form von Metall. (A. P. 1527942 vom 14/7. 1923, ausg. 24/2. 1925.)

KÜHLING.