

Chemisches Zentralblatt.

1925 Band II.

Nr. 19.

11. November.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Tenney L. Davis, *Neues Licht über Phlogiston*. Die Phlogistontheorie ist bereits etwa ein Jahrhundert vor STAHL (1660—1734) von HAPELIUS (1606) aufgestellt worden. Vf. verbreitet sich über das Auftreten der Phlogistonlehre bereits vor STAHL u. über einige Umstände, die die B. dieser Lehre veranlaßten. (Chemistry and Ind. 44. 725—27.) RÜHLE.

H. W. Foote, *Horace Lemuel Wells*. Nachruf auf den am 19. Dezember 1924 in New Haven, Connecticut, verstorbenen Chemiker mit einer Zusammenstellung seiner veröffentlichten Arbeiten. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 9. 189—94.) EN.

Max Bodenstein, *Grundlagen der chemischen Kinetik*. Der Vortrag entwickelt die allgemeine Situation der Kinetik der Gasrkk., u. zwar einerseits, insoweit sie einen gegenwärtig sichergestellten Besitz an experimentellem Material darstellt, andererseits jedoch auch unter Hervorhebung von zwei wesentlichen Schwierigkeiten, die der theoret. Vereinheitlichung des Gebietes noch im Wege stehen. Diese Schwierigkeiten betreffen die Frage nach der Quelle der Aktivierung der reagierenden Moll. u. nach dem Verbleib der durch eine exotherme Rk. in der geb. Mol. angehäuften Energie. Eröffnen nun aus der erstgenannten die Reaktionsketten nach CHRISTIANSEN (CHRISTIANSEN u. KRAMERS, Ztschr. f. physik. Ch. 104. 451; C. 1923. III. 879) einen Ausweg, nachdem Hohlraumstrahlung u. Stoß der Nachbarmoll. sich als unzureichende Quelle erwiesen haben, so ist doch die notwendige Konsequenz aus dieser Annahme, nämlich, daß Zusätze inerter Fremdgase zu dem reagierenden System eine Verzögerung des Umsatzes zur Folge haben müßten, aus dem vorhandenen experimentellen Material nirgends mit Notwendigkeit herauszulesen. Auf der anderen Seite kann ein mit Energie überladenes Mol. nicht bestehen bleiben, wofern nicht vor Ablauf der durch seine Lebensdauer gekennzeichneten Zeit ein befreiender Zusammenstoß mit irgendeinem der anderen Moll. statthat. Hier müßten also Zusätze von Fremdgasen, weil erhaltend auf das Rk.-Prod., beschleunigend auf die Rk. wirken, eine Folgerung, die durch zwei von den drei in Betracht kommenden Beobachtungen, 1. $\text{Br} + \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$ (BODENSTEIN u. LÜTKEMEYER, Ztschr. f. physik. Ch. 114. 208; C. 1925. I. 1473), 2. Zerfall von N_2O_5 (DANIELS u. JOHNSTON, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 53; C. 1923. III. 89), nicht, durch die dritte, es handelt sich um die Unterss. von BONHOEFFER am atomaren Wasserstoff (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 199; C. 1925. I. 347) unter Vorbehalt der Berücksichtigung des niedrigen Druckes, bei dem diese Unterss. vorgenommen wurden, zu belegen ist.

Der letzterwähnte Umstand stützt die Annahme des Vfs., daß die beiden wesentlichen Schwierigkeiten, auf die die Gaskinetik gestoßen ist, von einer falschen Bewertung der Zeitfaktoren herrührt. Von der Minimalkonz. der insgesamt vorhandenen Gase an, die während der Lebensdauer des „hypertrophen“ Zustandes des Mol. wenigstens einen Zusammenstoß unter Fortführung seines Energieüberschusses zuläßt, aufwärts wird die Konz. ohne Einfl. auf die Erhaltung dieses Mol. sein. Die zukünftige Forschung wird also das Beobachtungsmaterial nach der Richtung der geringen Drucke zu erweitern haben. Ihr ist ferner die Aufklärung der rätselhaften Unregelmäßigkeiten des Absolutwertes der Rk.-Geschwindigkeit.

keitskonst. vorbehalten. Eine Fülle von Literatur im Original. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 343—50. Vortrag, Darmstadt.) GOLTERMANN.

Max Bodenstein und **Georg Kistiakowski**, *Photochemische Zersetzung von Chlormonoxyd*. Eine verbesserte Methode der Darst. liefert ein prakt. reines Cl_2O . Der Zerfall wird im Lichte von $436 \text{ m}\mu$ (daneben auch von $405 \text{ m}\mu$), wo Cl_2O ca. zweimal so stark wie Cl_2 absorbiert, mit Hilfe eines Bodensteinschen Quarzglasmanometers verfolgt. Er geht proportional der absorbierten Strahlung vor sich, indem pro Quant zwei Moll. zersetzt werden. Es ist gleichgültig, ob die Energie vom Cl_2O oder vom beigemischten bezw. während der Rk. abgespaltenen Cl_2 aufgenommen wird. Somit liegt hier der Fall einer durch Cl_2 sensibilisierten photochem. Rk. vor, u. die bereits von BOWEN (Journ. Chem. Soc. London 123. 2328; C. 1923. III. 1501) gemachte Beobachtung, daß Cl_2 „ohne Einfluß“ auf den Gang der Rk. sei, wird gleichzeitig bestätigt u. erklärt. Der Temp.-Koeffizient wird zu 1,09 pro 10° bestimmt. Das scheint ebenso wie der Umstand, daß die Ausbeute wahrscheinlich zwei Moll. pro Quant etwas übersteigt, im Zusammenhang mit einer bei läufigen B. von ClO_2 — u. zwar durch gelindes Erwärmen (60°) wie durch Licht — bis zu Konz. allerdings, die nur spektroskop. nachzuweisen sind, zu stehen. (Vgl. das von HINSHELWOOD u. PRICHARD für den therm. Zerfall von Cl_2O angenommene „höhere“ Chloroxyd, Journ. Chem. Soc. London 123. 2730; C. 1924. I. 530) Eine Deutung des Beobachteten ist nur möglich u. wird von Vf. gegeben in großen Zügen. (Ztschr. f. physik. Ch. 116. 371—90. Berlin, Univ.) GOLTERMANN.

E. Moles, *Über die fundamentalen Atomgewichte. Berichtigung*. Das in der früheren Abhandlung (vgl. Anales soc. espanola Fis. Quim. 23. 39 u. Ztschr. f. physik. Ch. 115. 61; C. 1925. I. 2053. 2606) nach NOYES berechnete At.-Gew. des H beträgt einer falschen Korrektur des Vfs. u. kleiner Rechenfehler zufolge nicht wie angegeben 1,00779, sondern 1,00780. Das Endresultat für das At.-Gew. des H bleibt ident. mit dem früher angegebenen. Desgleichen ergibt sich der Mittelwert des nach NOYES u. WEBER berechneten At.-Gew. des Cl jetzt zu 35,458 (früher 35,459), der Mittelwert der endgültigen Reihe bleibt ebenfalls derselbe. (Ztschr. f. physik. Ch. 117. 157—58.) JOSEPHY.

J. J. van Laar, *Über eine einfache Formel der Bestimmung der kritischen Temperatur aus dem Ausdehnungskoeffizient in der flüssigen Phase, und die Ursache ihrer Nichtanwendbarkeit bei vielen geschmolzenen Salzen*. (Vgl. S. 1123.) Es ist nach Vf. ratsam, Ausdehnungsformeln bei relativ niederen Temp. nicht mehr auf das Vol., sondern auf die D. zu beziehen. Vf. leitet eine Formel für den auf die D.D. u. auf D_0 (= Grenzdichte bei $T=0$, die extrapolierte Flüssigkeitsdichte) bezogenen Ausdehnungskoeffizienten ab: $\alpha = 1/r T_k$ oder $T_k = 1/r\alpha$ ($r = v_k/b_k$). Dies gilt in Fällen, wo der Ort der mittleren D.D. zwischen F. u. krit. Temp. geradlinig verläuft; bei vielen geschmolzenen Salzen (alle Alkalihaloide) ist die Mittellinie aber geknickt (die Verhältnisse werden graph. wiedergegeben), hervorgerufen durch eine beträchtliche Vol.-Kontraktion der Salze, im Vergleich mit der Summe der Atomvolumen der zusammensetzenden Elemente. Hier kann T_k nach drei anderen Methoden berechnet werden, die dazu nötigen Werte von v_0 bezw. D_0 berechnet Vf., gleichzeitig mit D_0 (= extrapolierte D. beim Erstarrungspunkt), nach den Daten von JAEGER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 101. 1; C. 1918. I. 325) u. findet für D_0 : LiF 2,329; LiCl 1,880; NaF 2,660; NaCl 2,216; NaBr 3,138; NaJ 3,731; KF 2,660; KCl 2,154; KBr 2,920; KJ 3,442; RbF 3,983; RbCl 2,925; RbBr 3,754; RbJ 3,875; CsF 4,817; CsCl 3,784; CsBr 4,364; CsJ 4,285; LiBr 3,149 u. LiJ 3,692. Für das Verhältnis von $D_0 : D_0$ ergibt sich im Mittel (Li ausgenommen) 1,37 u. für den „absoluten“ Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = a/D_0$ in der Nähe des Erstarrungspunktes (Li u. F. ausgenommen) im Mittel 0,000284. Vf. berechnet nun die Werte $10^4 v_0 = 10^4 b_0$ der verschiedenen Salze u. vergleicht sie mit den ent-

sprechenden Werten, welche additiv aus den einzelnen Elementen gefunden werden können. Hierzu mußte erst wieder D_0 berechnet werden: *Li* 0,559 ($10^4 v_0$ 5,54); *Na* 1,034 (9,93); *K* 0,904 (19,30); *Rb* 1,631 (23,37); *Cs* 2,035 (29,12); *F* 1,320 (6,42); *Cl* 2,130 (7,43); *Br* 4,049 (8,81); *J* 5,074 (11,16). Es zeigt sich, daß die Kontraktion bei allen Fluoriden nahezu konstant = 0,40 ist, die wirklichen Werte von $v_0 = b_0$ sind also nur 0,40 der nach der additiven Regel berechneten, was eine Kontraktion von 5 auf 2 bedeutet. Mittelwert der Chloride = 0,60; Bromide = 0,70; Jodide = 0,80. Am geringsten ist die Kontraktion bei den Jodiden u. beim *Li*, am größten bei den Fluoriden u. beim *Cs*. Das *LiJ* ist fast normal. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 263—80. Tavel sur Clarens.)

ULMANN.
Richard Lorenz und W. Herz, *Über die Wärmeausdehnung geschmolzener Salze*. (Vgl. S. 1014.) Für eine größere Zahl von Salzen werden in einer Tabelle die Ausdehnungskoeffizienten (α) für das Vol. bei den Celsiusstemp. t , die der Schmelztemp. T_c (in absol. Zählung) naheliegen, nach den in der Literatur sich findenden Angaben zusammengestellt. Die Werte von α werden zur Prüfung der von VAN DER WAALS gegebenen Beziehung von α zur krit. Temp. benutzt, welche für geschmolzene Salze zu der Gleichung $\alpha \cdot T_c = \text{Konst.}$ führt. Bei den einzelnen Salzen sind nun die Werte dieses Prod. zwar nahezu, aber nicht genau konstant, was nach der strengen Theorie der Zustandsgleichung, wie sie VAN LAAR entwickelt hat, verständlich ist. Die strenge von den Vff. abgeleitete Gleichung lautet:

$$\alpha \cdot T_c = \frac{\gamma}{1 + \gamma} / \left(\frac{2}{\gamma} \cdot \frac{a_k}{a_c} + \frac{\gamma}{1 + \gamma} \right),$$

in der γ den Richtungskoeffizient der geraden Mittellinie (nach CAILLETET u. MATHIAS) u. a_k sowie a_c die Werte der van der Waalschen Größe a beim krit. Punkt bzw. beim *F*. bezeichnen. Die Werte von γ u. von a_k/a_c sind bei idealen, gewöhnlichen u. Grenzstoffen verschieden, so daß sich auch für $\alpha \cdot T_c$ verschiedene Zahlen ergeben, deren kleinste (0,077), die für ideale Stoffe gilt, von keinem der untersuchten Salze erreicht wird (am nächsten kommt AgNO_3), während der größte Wert (0,273) bei vielen Salzen überschritten wird. Bei diesen ist $\gamma > 1$, wie es nach der van Laarschen Gleichung $2\gamma = 1 + 0,038 \sqrt{T_k} (T_k = \text{krit. Temp.})$ durchaus möglich ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 135—41. Frankfurt a. M., Univ.; Breslau, Univ.) BÖTTGER.

O. Haase und E. Schmid, *Über den Gleitwiderstand von Metallkrystallen*. Vff. untersuchen die „Schubverfestigung“ (Zunahme des Gleitwiderstandes) mit der Dehnung u. Dehnungsgeschwindigkeit (vgl. POLANYI u. SCHMID, S. 1580) u. die „Schuberholung“ mit Änderung der Zeit u. Temp. der bei der Dehnung von Metallkrystallen wirksamen Gleitsysteme. Die Schubverfestigung wird bei sehr geringen Reckungen (wenige ‰) durch den Anstieg der Elastizitätsgrenze direkt nachgewiesen. Letztere scheint bei den untersuchten Metallkrystallen von der Gitterlage abzuhängen u. zwar derart, daß die zum Eintritt plast. Dehnung erforderliche Schubspannung in Gleitfläche u. Gleitrichtung eine konstante ist. Für den *Zn*-Krystall (KAHLBAUM) wird sie zu etwa 36 g/qmm Basisfläche bestimmt. Es ist noch ungeklärt, ob die Endlichkeit der Elastizitätsgrenze der Krystalle etwa durch eingelagerte, verfestigende Fremdatome bewirkt wird. Der Anstieg der Schubfestigkeit von Metallkrystallen während der Dehnung nimmt in erheblichem Maß mit der Dehnungsgeschwindigkeit zu. Durch Beobachtung der Fließgeschwindigkeit wird die Schuberholung von *Sn*- u. *Bi*-Krystallen im Gebiet kleiner Reckungen studiert, diejenige gereckter *Zn*-Krystalle wird durch die Änderung der Schubfestigkeit der Basisfläche nach Erholungspausen (bei Zimmertemp.) verfolgt. Die Nachdehnung des *Zn*-Krystalls (Prismenabgleitung nach erschöpfter Basisgleitung) erfolgt unter abnehmender Schubfestigkeit des wirkenden Gleitsystems. (Ztschr. f. Physik. 33. 413—28. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.)

FRANKENBURGER.

G. Tammann, *Die Auflösungsgeschwindigkeit und die Ätzfiguren von Krystallen*. Für die Einw. eines Lösungsm. auf eine Krystallfläche leitet Vf. die Gleichung $dC/dt = DO(C_0 - C)/\delta$ ab (C = Konz. des Lösungsm., D = Diffusionskoeffizient, δ = Dicke der an der Krystallfläche haftenden Flüssigkeitsschicht, $(C_0 - C)\delta$ = Konzentrationsgefälle, O = Krystalloberfläche.) Aus Unterss. über die Wrkg. von Säuren verschiedener Konz. schließt Vf., daß auch die Konz. bei der Lsg. in W. an verschiedenen Krystallebenen nicht die gesätt. sein kann, wenn bei gleichen δ -Werten auf einem homogenen Krystall Ätzgrübchen entstehen. Dementsprechend sind die Konz. an verschiedenen Krystallebenen $c_1, c_2 \dots c_n$, welche im Falle geringer Säurekonz. einander gleich sind, aber bei wachsendem C endliche Werte annehmen. Es gibt für jede Krystallebene einen Wert, C von dem ab der c -Wert zu wachsen beginnt. Vf. bespricht die Änderung eines *Kalkspatzylinders* in verd. u. konz. HCl. Es ist anzunehmen, daß die verschiedenen Krystallflächen das Ätzmittel in verschiedenen Konz. adsorbieren, u. diese adsorbierten Konz. sind bei der Auflösung unwirksam.

Der Abbau eines Krystalles durch ein Lösungsm., welches zu Ätzfiguren führt, läßt sich nach Vf. folgendermaßen deuten. Die primäre Einw. erfolgt auf Geraden der Netzebene, welche die Krystallebene bildet. Wird auf einer solchen Geraden ein Atom oder ein Mol. aus der Reihe entfernt, so werden die 4 oder 6 Nachbaratome in ihrem Zusammenhange mit ihren Nachbaratomen gelockert. Die Einw. setzt sich auf den 4 oder 6 Geraden fort, wobei die Fortsetzung der Einw. auf immer neuen Geraden gegeben ist. Dieser homogene Abbau tritt bei kleinen Konz. des Ätzmittels ein, die B. von Ätzgrübchen erst bei höheren Konz. B. von Ätzgrübchen bestimmter Orientierung führt Vf. auf das Vorhandensein einiger fremder Moll. auf einer Geraden zurück. Größere Massen von Beimengungen, auf gewissen Netzebenen angehäuft, würden zur B. von Ätzflügeln führen. Die B. u. Verschiebungsgeschwindigkeit von Fazetten am Grunde der Ätzgrübchen wird diskutiert. — Zur Drehung der Ätzfiguren bemerkt Vf., daß durch Adsorption des Ätzmittels an den Atomen der obersten Netzebene die Bahn der primären Ätzrille abgelenkt werden könnte, weil durch die Adsorption die Angriffspunkte auf den Atomen sich verschieben.

Die Änderungen, die in metall. Krystallen nach Kaltbearbeitung bei den Ätzgrübchen zu beobachten sind, Verschwinden bestimmter Reflexe, führt Vf. auf eine geringe Veränderung der Atome zurück. Entweder erfolgt nach der Kaltbearbeitung die Fortpflanzung des Angriffes nicht mehr geradlinig, oder geradlinig, aber nicht mehr in bestimmten Richtungen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 413—19.) UL.

G. Tammann und **W. Krings**, *Über die Lage der Ätzfiguren und die Verteilung der Atome im Raumgitter*. (Vgl. vorst. Ref.). An Hand zahlreicher Figuren erläutern Vf. den Zusammenhang zwischen der Verteilung der Atome im Raumgitter u. der Lage der Ätzfiguren auf Krystallflächen. Besprochen werden *Bleiglanz, NaCl, KCl, Flußspat, Zinkblende, Pyrit* u. *Kalkspat*. Vf. ziehen den Schluß, daß ein Ätzmittel in sehr vielen Fällen so auf eine Krystallfläche einwirkt, daß die Gittergeraden, auf denen die in Rk. tretenden Atome am dichtesten sitzen, zuerst angegriffen werden; es bilden sich Rillen in dieser Richtung. Beim Fortschreiten der Ätzung erscheinen Ätzfiguren, Hügel oder Grübchen, deren Umrisse diesen bevorzugten Richtungen parallel laufen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 420—32. Göttingen, Univ.)

ULMANN.

H. Austin Taylor, *Einige Betrachtungen über Hydratation und Lösung*. Vf. zieht mehrere Fälle zur Betrachtung heran, in denen das Hydratationswasser sich in vielen Fällen von dem gewöhnlichen W. unterscheidet. Er interpretiert diese Beispiele vom Standpunkt der modernen Vorstellung vom Lösungsvorgang. Aus einer Unterss., die den Einfluß verschieden hydratisierter Stoffe auf die Verteilung

von HCl zwischen C_3H_8 u. H_2O studiert, ergab sich, daß kein Unterschied zwischen dem sogenannten gebundenen u. freien W. besteht. (Journ. Physical Chem. 29. 995 bis 1003.) HAASE.

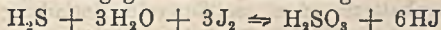
T. K. Sherwood, *Löslichkeit von Schwefeldioxyd und Ammoniak in Wasser*. Aufstellung graph. u. Zahlentabellen auf Grund exakter Verss. für SO_2 u. NH_3 . (Ind. and Engin. Chem. 17. 745—47. Cambridge [Mass.]) GRIMME.

Alfred T. Larson und Charles A. Black, *Löslichkeit einer Mischung von Wasserstoff und Stickstoff in flüssigem Ammoniak*. (Vgl. S. 11.) Mischungen von H u. N (3 : 1) wurden bei steigenden Temp. (—25,2 bis +22°) mit NH_3 -Fl. geschüttelt u. die Löslichkeit bei 50, 100 u. 150 at. Druck bestimmt. Die Löslichkeit steigt mit der Temp., die Lösungskurve durch Druck folgt dem Henryschen Gesetze über die Löslichkeit der Gase. (Ind. and Engin. Chem. 17. 715—16. Washington [D. C.]) GRIMME.

L. A. Pinck und Mary A. Kelly, *Die Löslichkeit von Harnstoff in Wasser*. Vf. bestimmen die Löslichkeit von Harnstoff in W. zwischen 0 u. 70° in Intervallen von je 10°. Für 0 u. 10° stimmen die Werte mit denen von SPEYER (Am. Journ. Sci. IV. 14. 293 [1902]) überein, aber mit zunehmender Temp. wächst die Differenz der Werte beider Unterss. Die Werte der Vf. sind größer als die von SPEYER. Die Daten sind tabellar. u. graph. wiedergegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2170—72. Washington [D. C.], Fixed Nitrogen Research Lab.) JOSEPHY.

L. B. Parsons, *Der Einfluß von Wasser auf einige chemische Reaktionen*. I. bis III. Mitt. I. *Die Wirkung von Wasserdampf verschiedener Konzentration auf die Reaktion zwischen Chlor und Kaliumjodid und Kaliumbromid*. Vf. untersucht den Einfluß, den kleine Mengen von Wasserdampf auf die Rk. zwischen Cl_2 u. KJ bzw. KBr ausüben. Zu diesem Zweck wird ein Cl_2 -Strom von bekanntem Wassergehalt bis zu 15 mm Partialdruck bei Zimmertemp. 1 Stde. über die feingepulverten Halogenide geleitet u. die in Chlorid verwandelte Menge aus dem Gewichtsverlust berechnet; trockenes Cl_2 wirkt unter diesen Bedingungen nicht merklich ein. Bei 20 bzw. bei 30° wächst die umgewandelte KBr -Menge plötzlich stark, wenn der Partialdruck des W. 10—12, bzw. 19—22 mm Hg beträgt; bei KJ , das wegen seiner Neigung zum Zusammenbacken für eine genauere Unters. weniger geeignet ist, tritt bei Zimmertemp. ein ähnlicher, nur nicht so steiler Anstieg zwischen Partialdrucken von 4—7 mm Hg ein. Dampfdruckmessungen an den gesätt. Lsgg. von KCl u. KBr ergaben bei 20 u. 30° 11,8 bzw. 22,3 mm, von KCl u. KJ bei 21,5° 6 mm Hg. Der minimale, zum Eintreten der Rk. erforderliche Partialdruck des W. ist also wahrscheinlich derjenige, der zur B. einer gesätt. Lsg. der Reaktionskomponenten auf der Oberfläche der Halogenide ausreicht.

II. *Die Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Jod in ätherischer Lösung*. In absol. Ä. wird J_2 durch H_2S langsam, aber quantitativ red., bei Ggw. von W. unter Ausschluß von Luft wird dagegen schnell ein von der Wasserkonz. abhängiger Gleichgewichtszustand erreicht. Tageslicht ist ohne Einfluß auf die Rk. Kleine Mengen O_2 bewirken bei den feuchten Systemen eine allmähliche Regeneration des zuerst verschwundenen J_2 , während bei Verss. in geschlossenen, luftfreien Rohren monatelang keine Änderung des einmal erreichten Gleichgewichts eintritt. Vf. nimmt an, daß in absol. Ä. die Rk. nach dem Schema: $H_2S + J_2 \rightarrow 2HJ + S$ verläuft, bei Ggw. von W. dagegen in die Gleichung:



zusammengefaßt werden kann. Es gelang auch experimentell zu zeigen, daß H_2SO_3 HJ in Ä. mit kleinem Wassergehalt oxydiert, in der bei weiterem Wasserzusatz gebildeten wss. Schicht dagegen sofort wieder reduziert. Bei Ggw. von O_2 entsteht wahrscheinlich Ätherperoxyd, das HJ zu J_2 oxydiert; hierfür spricht die Beobachtung, daß nach einiger Zeit mehr H_2S verbraucht ist, als der gebliebenen J_2 -

Menge entspricht, während bei den unter Luftausschluß ausgeführten Verss. die vorhandene H₂S-Menge stets zur vollständigen Red. des J₂ ausreicht.

III. *Die Reaktionen zwischen einigen Metallen und Jod.* Vf. untersucht den Einfluß, den W. u. zahlreiche organ. Lösungsm. auf die Rkk. zwischen feinverteiltem Zn, Mg, Fe, Sb, Ag u. J₂ ausüben, indem er die in Lsg. gegangenen Jodidmengen quantitativ bestimmt u. die Natur der übrigen Reaktionsprodd. qualitativ prüft: in völlig trockenem Zustande werden die Metalle durch J₂ nicht angegriffen. Bei Ggw. von reichlichen Mengen W. wird Zn nahezu quantitativ, Mg zu ca. 80%, Fe zu 90—94% in Jodid verwandelt, Sb u. Ag reagieren nicht merklich; in organ. Fl. tritt eine Umsetzung ebenfalls nur dann ein, wenn das Metalljodid in dem betreffenden Lösungsm. l. ist. Die Wrkg. von W. u. anderen Fl. ist demnach nicht spezif. katalyt., sondern beruht allgemein auf der Entfernung einer die weitere Rk. verhindernden Oberflächenhaut von Jodid. Dies kann durch Auflösung im gewöhnlichen Sinne (Zn u. J₂ in W.), durch Komplexbildung (Mg u. J₂ in Ä.) oder durch Peptisation bewirkt werden, wie bei Fe u. J₂ in A., Ä. u. Aceton, wo kolloidales FeJ₂ in der Lsg. nachweisbar war. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1817—20. 1820—30. 1830—35. Madison [Wis.]) KRÜGER.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

E. H. Riesenfeld und W. Haase, *Über die Herstellung von goldfreiem Quecksilber.* Die Verss. von MIETHE über die Umwandlung von Hg in Au beruhen auf der Annahme, daß bei der Dest. von Hg im Vakuum das Destillat frei von Au ist. Diese Voraussetzung ist bisher nicht bewiesen, vielmehr wird nach den Verss. der Vf. Hg nur durch mehrfach wiederholte langsame Vakuumdest. prakt. frei von Au erhalten. Vf. destillieren bei einer Temp. zwischen 60 u. 100° im Hochvakuum (der Druck im App. war geringer als 0,1 mm Hg) mit höchster Sorgfalt Au-haltiges Hg, so daß in 24 Stdn. 1,2—1,5 kg Hg überdestillieren. Die Analyse des Destillats der ersten Vakuumdest. ergab $1,35 \times 10^{-7}$ g Au u. $0,91 \times 10^{-7}$ g Au in 1 g Hg. Das Destillat einer 2. Dest. enthielt $6,0 \times 10^{-9}$ g Au in 1 g Hg. Wurde das 2. Destillat einer modifizierten Dest. unterworfen, so konnten Vf. kein Au mehr im Hg nachweisen, die Konz. des Au war jedenfalls geringer als $2,5 \times 10^{-9}$ g in 1 g Hg. (Naturwissenschaften 13. 745. Berlin.) JOSEPHY.

Erich Tiede, Arthur Schleede und Frieda Goldschmidt, *Zur Frage der Bildung von Gold aus Quecksilber.* Vf. wiederholen die ersten Verss. von MIETHE u. STAMMREICH über die Umwandlung von Hg in Au u. finden bei der Dest. stets Gold u. zwar 0,3—0,4 mg Au pro kg Hg, nach nochmaliger Dest. wurde kein Au mehr gefunden. Das nach der Methode von MIETHE dest. Hg unterwerfen Vf. einer Hochvakuumdest. unter Benutzung einer Stufenstrahlpumpe u. 2 mit fl. Luft gekühlter Quecksilberfallen in einer vollständig verschmolzenen Glasapparatur bei einer Temp. von 90°. Die Dest. von 1 kg Hg dauerte unter diesen Bedingungen 100 Stdn. Auch in diesem Destillat wurde Au gefunden u. zwar bis zu 0,1 mg Au pro kg Hg, nach einer 2. Hochvakuumdest. wurde kein Au mehr gefunden. Mit diesem Destillat wurden Umwandlungsverss. unternommen in einer Jaenickeschen Quarzlampe, in einem einem Gleichrichter ähnlichen Vakuumentladungsrohr u. in einem Entladungsgefäß aus Quarz mit Hg-Elektroden u. H₂-Füllung von Atmosphärendruck, indem bei einer Funkenstrecke von 1 cm unter Parallelschaltung einer Leydenerflaschenbatterie eine oscillierende Entladung erzeugt wurde. In keinem Fall konnte nach der elektr. Entladung Gold nachgewiesen werden. Vf. schließen daraus, daß diese ersten Verss. MIETHEs zumindest schwer reproduzierbar sind. (Naturwissenschaften 13. 745—46. Berlin, Univ.) JOSEPHY.

Fritz Bielz, *Versuche zur direkten Messung der „mittleren freien Weglänge“ von ungeladenen Silberatomen in Stickstoff.* Theorie der Zerstreuung eines Atom-

strahles infolge von Zusammenstößen mit Gasmolekülen. Versuchsordnung: Ag wird im Hochvakuum durch elektr. Heizung in einem Quarzrohr geschmolzen u. verdampft durch ein als Blende dienendes Röhrchen gegen hinreichend gekühlte, horizontal liegende, auswechselbare Glasplättchen. Die Dicke der Ndd. wird nach der Wienersehen Interferenzmethode gemessen. Aus der Expositionsdauer u. dem Druck der Stickstofffüllung wird dann die „mittlere freie Weglänge“ berechnet. Das Produkt aus Druck u. „mittlerer freier Weglänge“ erweist sich innerhalb der Fehlergrenzen bei Drucken von $1 - 7 \cdot 10^{-3}$ mm Hg als konstant. Der Radius des ungeladenen Ag-Atoms ergibt sich zu $1,0 \text{ \AA}$. (Ztschr. f. Physik. 32. 81—102. Göttingen, Univ.)

CASSEL.

Julius Stieglitz, *Eine Theorie der Farbbildung*. Die Entstehung der Färbung wird allgemein den chromophoren u. den auxochromen Gruppen zugeschrieben; als farbvertiefender Faktor kommt die Salzbildung hinzu. Vf. stellt sich die Aufgabe, die alten Anschauungen mit der modernen Elektronentheorie in Einklang zu bringen. Die Atome sind zu schwerfällig, um mit den Lichtschwingungen in Beziehung zu stehen, nur die Elektronen können hier wirksam sein. Ausgegangen wird von der Tatsache, daß jeder Farbstoff durch Red. farblos erhalten werden kann. Eine Red. besteht in der Aufnahme, eine Oxydation in der Abgabe eines Elektrons durch ein Atom. Oxydierte Atome haben das Bestreben, wiederum ein Elektron aufzunehmen, dadurch wird bei dem reduzierenden Atom die intra-atomare Bindung eines Valenzelektrons gelockert, die Schwingungen werden genügend lang, daß Absorption von sichtbarem Licht stattfindet u. die Komplementärfarbe erscheint. Der oxydierende Teil eines Farbstoffes ist die chromophore Gruppe, der reduzierende die auxochrome Gruppe. Von den photograph. Entwicklern ist bekannt (z. B. p-Aminophenol), daß ihre reduzierende Kraft durch Zugabe von Alkali verstärkt wird. Diese mit der Salzbildung Hand in Hand gehende Steigerung des Reduktionspotentials ist der Grund für die Vertiefung der Färbung bei Salzbildung. Andererseits kann man mit Säure die oxydierende Wrkg. der chromophoren Gruppe steigern u. die Farbe vertiefen. Bei anorgan. Verbb. wird die Farbe oft durch überzählige Valenzelektronen verursacht, z. B. bei den Verbb. des dreiwertigen Cr. Häufig lassen sich aber auch dieselben Betrachtungen anstellen wie bei den organ. Verbb. Bei der Reihe ZnO, CdO u. HgO wächst von Zn bis Hg die oxydierende Kraft, die Tendenz, Elektronen aus der Umgebung aufzunehmen, wie aus der elektrolyt. Lösungstension hervorgeht; die Farbtiefe hat die gleiche Reihenfolge. Analoges gilt bei den entsprechenden Sulfiden. (Journ. Franklin Inst. 200. 35 bis 49.)

KELLERMANN.

A. L. Reimann, *Photoluminescenz des Benzols und seiner Derivate*. Vf. findet, daß Bzl. u. seine Derivv. (*Xylole*, *Kresole* u. *Naphthalin*) nicht nur im Dampfzustand u. in verd. Lsgg. fluorescenzfähig sind, sondern daß sie sogar sehr starke Fluorescenz aufweisen, wenn man sie auskristallisieren läßt. Die dabei auftretenden Banden sind gleichartig mit den Banden derselben Substanz in verd. Lsg. u. sind gegen die Banden der Dämpfe nach größeren Wellenlängen hin verschoben. Bei der Temp. der fl. Luft lösen sich die bei höherer Temp. noch strukturlosen Banden der festen Substanzen in ziemlich schmale Einzelbanden auf. Im reinen fl. Zustand fluorescieren Bzl. u. seine Derivv. kaum merklich. (Naturwissenschaften 13. 744—45. Berlin.)

JOSEPHY.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Herbert S. Harned, *Die Thermodynamik der Lösungen einiger einfacher Elektrolyte*. Nach einer Einführung in die Thermodynamik der Aktivitätsfunktion gibt Vf. die Ergebnisse seiner Arbeiten über *Aktivitätskoeffizienten*, die bereits nach Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 676. 684. 689. 930 (C. 1925. I. 2293; II. 142) referiert

sind. Zum Schluß diskutiert Vf. die Ergebnisse nach der Theorie von DEBYE u. HÜCKEL. (Ztschr. f. physik. Ch. 117. 1—50. Philadelphia [Penns.] Univ.) JOSEPHY.

Cecil W. Davies, *Die Leitfähigkeit der Elektrolyte*. II. u. III. Mitt. (I. vgl. S. 9.) II. *Die Beweglichkeit des Wasserstoffions bei 25°*. Vf. schlägt ein neues Verf. vor für die Extrapolation von Leitfähigkeiten. Aus Verss. von KRAUS u. PARKER leitet Vf. für die Beweglichkeit des H⁺-Ions den Wert $351.3 \pm 0,1$ bei 25° ab. Die genannten Verss. wurden an verd. IJJO₃ u. HCl-Lsgg. ausgeführt.

III. *Die Beziehung zwischen starken und schwachen Elektrolyten*. Vf. betont, daß für die Veränderung der Leitfähigkeit mit zunehmender Konz., nicht allein die Abnahme des Dissoziationsgrades, sondern auch die Änderungen in der Ionenbeweglichkeit, verantwortlich gemacht werden müßten. Bei starken Elektrolyten, von 0,002-n. an abwärts, kommt für die Leitfähigkeit nur die Ionenbeweglichkeit in Frage, was daraus hervorgeht, das sich die Leitfähigkeiten der Salze in diesen Verdünnungen additiv verhalten. Vf. empfiehlt zum Extrapolieren die Gleichung $\Lambda_{\infty} - \Lambda = 2,12 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 \sqrt{c} \sqrt{\Lambda_{\infty}}$, sie zeigt, daß die Leitfähigkeit eines Elektrolyten bei genügender Verd. proportional der Quadratwurzel aus der Konz. ist. Diese Gleichung ist auch für schwache Elektrolyte anwendbar, sie gestattet unter Umständen den wahren Dissoziationsgrad schwacher Elektrolyte zu berechnen. (Journ. Physical Chem. 29. 973—76. 977—86.) HAASE.

Hans Cassel, *Zur Theorie der metallischen Leitung*. Als zweckmäßige Grundlage für den Vergleich der elektr. Leitfähigkeit verschiedener Elemente wird die Größe $\alpha V^{2/3}$ (α = spezif. Leitfähigkeit, V = Atomvolum) vorgeschlagen. (Ztschr. f. Physik. 33. 477—478. Techn. Hochschule Berlin.) CASSEL.

Erich Marx, *Elektrizitätsleitung, Ladungszahl, Beweglichkeit und thermische Ionisation in Flammgasen*. Die eingehende Diskussion der experimentellen Methoden u. der theoret. Vorstellungen führt den Vf. zu der Notwendigkeit, die bisherigen Formeln für die Ladungszahl vollständig aufzugeben. Neben den Wechseln der Ladung müssen die Wechsel der Masse infolge zeitweiser Belastung der Grundform berücksichtigt werden. Die so erhaltenen Formeln ergeben direkt das Arrheniussche Gesetz der Konz., das Quadratwurzelgesetz der Wanderung des Vf., die Smithells-Wilson-Dawson-Charakteristikbeziehung u. die Zachmannsche Leitfähigkeitsregel. (Ann. der Physik. [4] 76. 737—84. Leipzig, Univ.) CASSEL.

K. Stachorski, *Über den Assoziationsfaktor der Flüssigkeiten bei der Siedetemperatur*. Vf. berechnet nach der Formel: $\rho = 2\gamma \cdot V/L$ (γ die Oberflächenspannung, V das spezif. Vol., L die Verdampfungswärme der Fl.) die Dicke ρ der Oberflächenschicht (vgl. HERTZ, Ztschr. f. Elektrochem. 21. 373; C. 1915. II. 681). Für n. organ. Fl. beträgt ρ ca. $1,27 \cdot 10^{-8}$ cm, ist also ungefähr gleich dem Durchmesser der „organ.“ Atome, C, N, O, H, Cl, Br. Setzt man statt L ihren Ausdruck aus der Troutonschen Formel ein, so findet man für den Assoziationsgrad α die Beziehung $\alpha = 5,5025 T_s / \gamma \cdot M \cdot V$, T_s der Kp., M das Mol.-Gew. Mit deren Hilfe wird α für zahlreiche Substanzen berechnet; für S findet man 7,2, für HNO₃ 0,74 usw. (Journ. chimique de l'Ukraine 1. 111—20.) BIKERMAN.

Ernst Cohen und H. L. Bredée, *Die fiktiven Lösungswärmen enantiotroper Modifikationen im Umwandlungspunkt*. Vff. prüfen die von LE CHATELIER aufgestellte Beziehung $(dc/dT)/(d'c'/dT) = L/L'$, den sogenannten Tangentensatz (dc/dT u. $d'c'/dT$ sind die Temp.-Koeffizienten der Löslichkeit, L, L' die fiktiven Lösungswärmen der beiden Modifikationen), der im Umwandlungspunkt enantiotroper Stoffe bestehen soll, am NH₄NO₃. Vff. weisen nach, daß die experimentelle Prüfung dieses Satzes durch MONDAIN MONVAL (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 175; C. 1923. III. 1063) infolge unzureichender Genauigkeit der experimentellen Daten ein unbefriedigendes Ergebnis geliefert hat. Durch Anwendung einer genaueren Methode zur Best. der Löslichkeiten wird eine befriedigende Überein-

stimmung zwischen Theorie u. Experiment erzielt. Die Umwandlungstemp. von NH_4NO_3 IV \rightleftharpoons NH_4NO_3 III wird bei 32,27° gefunden. (Ztschr. f. physik. Ch. 117. 143—55. Utrecht, VAN'T HOFF Lab.) JOSEPHY.

Bérenger und A. Tian, *Lösungswärmen und Wärmen unvollständiger Reaktionen*. Beschreibung der Best. der Größen Q_1 u. Q_2 in der Gleichung für die Reaktionswärme $X = Q + Q_1 - Q_2$ für unvollständige Rkk., die rein katalyt. oder nur langsam u. bis zu einem Gleichgewicht verlaufen, mit Hilfe des Mikrocalorimeters. Q bedeutet die entwickelte thermochem. Wärme, Q_1 die Lösungswärme der reagierenden u. Q_2 die der entstandenen Stoffe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1907—10.) ENSZLIN.

A. Eucken und F. Fried, *Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn F. Simon zu unseren Arbeiten „Über die Nullpunktsentropie usw.“*. (Vgl. SIMON, Ztschr. f. Physik 31. 224; C. 1925. I. 1851.) Die Arbeit enthält im wesentlichen eine zusammenfassende Diskussion der Erklärungsmöglichkeiten für die experimentell gefundenen Abweichungen vom Nernstschen Wärmesatz. Gegenüber der Annahme, daß bei sehr tiefen Temp. bisher nicht erkannte allotrope Umwandlungen stattfinden sollen, vertritt Verf. die Ansicht, daß beim abs. Nullpunkt zwei oder mehr statist. gleichwertige Orientierungsmöglichkeiten der Molekeln oder Atome vorhanden sind. (Ztschr. f. Physik 32. 150—58. Breslau.) CASSEL.

F. Schuster, *Studien zur Zustandstheorie der Materie. I. Binnendruck, Dampfdruck und kritische Daten*. Vf. leitet eine Formel für den Binnendruck sowohl assoziierter als auch nichtassoziierter Medien ab u. für Temp. von 0—140°:

$$B = 41,04 \frac{T_k \cdot T \ln \frac{p_k}{p}}{V \cdot (T_k - T)}$$

Die für eine größere Anzahl von Stoffen hiernach für den Kp. berechneten Werte stimmen gut mit den von WALDEN (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 385; C. 1909. II. 90) nach anderer Methode gefundenen überein. Für $n\text{-C}_7\text{H}_{12}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$, $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$, C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, A , CCl_4 , SnCl_4 , Äthylacetat, H_2O , CH_3OH , A u. CH_3COOH bringt Vf. die Binnendrucke für eine Reihe von Temp. bis zum jeweiligen Kp. u. weiter die Temperaturkoeffizienten; letztere gestatten über Assoziation oder Nichtassoziation einer Verb. zu entscheiden. Bei nichtassozierten Fll. beträgt der Temperaturkoeffizient ca. 2—3 at, bei assoziierten Fll. steigt er beträchtlich an, bei W. von 100° bis 10,7. Die Änderung des Binnendruckes wird nach Vf. bei assoziierten Verb. bedingt durch die auch bei monomeren Stoffen auftretende Erhöhung der Molekularbewegung bei ansteigender Temp. u. durch den Zerfall der höheren Komplexe in Einzelmoleküle. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 299—304. Wien, Univ.) ULMANN.

Fritz Bernhardt, *Sättigungsdrucke von Hg bis 2000 kg/qcm*. Für Drucke bis zu 70 kg/qcm wurde das Hg in Glascapillaren unter einseitigem Druck sichtbar zum Sieden gebracht. Für Drucke bis 170 kg/qcm diente eine Stahlbombe mit Quarzfenstern zur Fernrohrbeobachtung des Siedevorganges, der innerhalb eines U-Rohres aus Quarz durch elektr. Heizung des Hg bewirkt wurde. Für Drucke bis 2020 kg/qcm wurde die Stahlbombe ohne Fenster benutzt, wobei das Sieden an den durch die Dampfblasen bewirkten Schwankungen des Heizstromes kenntlich war. Die Temperaturmessung erfolgte durch Thermolemente. Vf. zieht aus seinen Messungen den Schluß, daß der krit. Druck des Hg weit über 2100 at liegen muß. (Physikal. Ztschr. 26. 265—75. Leipzig, Univ.) CASSEL.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Jerome Alexander, *Ein einfaches kinetisches Prinzip für kolloide Vorgänge*. Die Brownsche Bewegung ändert sich mit der spezif. Oberfläche. Sie nimmt mit steigender Dispersität zu u. erreicht bei molekularen Dimensionen eine außerordent-

liche Größe. Es gibt eine Brownsche Translations- u. Rotationsbewegung. In der Zone maximaler kolloider Eigenschaften sind spezif. Oberfläche u. kinet. Bewegung im Gleichgewicht. Ein optimaler Dispersitätsgrad ist beim Färben u. Gerben, beim Stahl u. Schwefel, wo man durch Erhitzen dazu gelangt, bei krit. Flüssigkeitsgemischen. Das Gleichgewicht zwischen spezif. Oberfläche u. kinet. Bewegung ist von Bedeutung für die B. von Keimen beim Festwerden von Schmelzen u. bei Gelbildung. (Kolloid-Ztschr. 36. 334—37. New York.) LASCH.

Walter Grundmann, *Über die Herstellung gut definierter Kieselsäuresole.* Zur Herst. gut definierter stets gleichartiger SiO_2 -Sole müssen folgende Bedingungen eingehalten werden: Zu einer 8%ig. HCl-Lsg. wird eine 1%ig. Wasserglaslsg. bis zur beginnenden Flockung zugesetzt. Die darauf folgende Dialyse wird im Stern-dialysator mit stets frisch hergestellter gleich dicker Kolloidiummembran u. fließendem, dest. W. durchgeführt. Zur Fernhaltung von Säuredämpfen u. Fremdkörpern geschieht die Dialyse unter einem Schutzkasten. Auf diese Weise erhält man hoch konz. Sole von großer Haltbarkeit. (Kolloid-Ztschr. 36. 328—31. Frankenhausen.) LASCH.

E. H. Riesenfeld und W. Haase, *Über die Einwirkung von Ozon auf wässrige, kolloide Lösungen anorganischer Stoffe.* Vf. untersuchten die Einw. von Ozon auf kolloidales Au, Ag u. Hg; für die Herst. von kolloidalem Ag u. Hg wurden neue Methoden der Darst. angegeben. Silbersol wird durch O_3 unter AgOH-B. schnell gelöst, aus Quecksilbersol wird Hg_2O ausgeflockt, Goldsol wird nur teilweise gelöst, die rote Farbe des Soles schlägt dabei, infolge der Salzwrgk. der gelösten Goldverb., in blau um. — An Oxydsolen wurde kolloidales Cu_2O , CuO , PbO untersucht, für Cu_2O wurde eine neue Methode der Darst. angegeben, desgleichen für CuO , obgleich letztere mit einem Nachteil für die vorliegende Unters. behaftet ist; während Cu_2O -Sol gegen O_3 recht beständig ist, wird PbO -Sol leicht oxydiert. — Es wurden die Sulfidsole des As, Sb, Bi, Ag, Hg u. Cu untersucht. As_2S_3 -Sol wird schnell unter B. von As_2SO_5 zerstört. Sb_2S_3 langsamer in Sb_2O_5 übergeführt. Außerdem entstehen S u. H_2SO_4 . Bi_2S_3 -Sol ist beständig. Die Einw. des O_3 auf die 3 Sulfidsole geht der Beständigkeit der 5-wertigen Verb. der 3 Metalle in neutraler Lsg. parallel. — Ag_2S , Hg_2S - u. CuS -Sole werden von O_3 unter B. von Sulfat aufgelöst. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 188—95.) HAASE.

P. P. von Weimarn, *Über Dispergation verschiedener Cellulosearten auf mechanischem Wege und unter Einwirkung wässriger Salzlösungen.* Beiträge zur Dispersoidologie der Cellulose. IV. Unter Mitarbeit von S. Otsuka, K. Aoki, S. Kataoka u. H. Hori. (III. vgl. Kolloid-Ztschr. 29. 197; C. 1923. II. 529; vgl. auch S. 527 u. 529.) Vf. hat schon 1910 auf die Anwendungsmöglichkeit der mechan. Dispergierung zur Kolloidsynthese hingewiesen, u. auch auf die Zerkleinerung bei niedriger Temp. (bis zur Temp. der fl. Luft) zur Erhöhung der Sprödigkeit aufmerksam gemacht. Man kann nach dieser Methode kolloide Trockenpräparate herstellen. — Im Gegensatz zu WISLICENUS u. GIERISCH (Kolloid-Ztschr. 34. 171; C. 1924. I. 2672) hält Vf. bei Cellulose die Mahlung bei niedriger Temp. in angefeuchtetem Zustand für vorteilhaft. — Nach der Nordlundschen Methode (Kolloid-Ztschr. 26. 121; C. 1920. I. 875) wird der zu dispergierende Stoff mit schwachen Salzlsgg. geschüttelt, wobei nur eine geringe Menge in Lsg. geht. Für Cellulose gehen mit zunehmender Konz. der Salzlsgg. die Dispergierungskurven durch ein Maximum. Von konz. Salzlsgg. wirken viele erst bei erhöhter Temp. u. erhöhtem Druck dispergierend, dagegen zum Beispiel $\text{Mn}(\text{CNS})_2$, $\text{Ca}(\text{CNS})_2$, LiCl u. LiBr schon bei Temp. unter 100° . Dabei gehen auch chem. Umwandlungen wie Aufnahme von Salzen durch die Cellulose u. Hydratation vor sich. Die Beschaffenheit der Cellulose wie Filterstoff, Watte hat einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Dispergation u. der Prozesse destruktiver Hydrolyse. (Kolloid-Ztschr. 36. 338—41. Osaka.) LASCH.

J. M. Johlin, *Die Oberflächenspannungen von Casein, krystallinem Eiweiß und krystallinem Hämoglobin*. Mit Hilfe der Steighöhenmethode in Capillaren stellte Vf. fest, daß die Oberflächenspannung von *Caseinlsgg.* mit der Zeit abnimmt, u. zwar anfangs rascher als nach einigen Stdn. Zugaben von HCl u. NaOH beschleunigen diese Abnahme. Die Verss. mit *Eiweiß* ergaben, daß die Säuren stets eine Erniedrigung der Oberflächenspannung hervorrufen, daß aber NaOH in gewissen Konz. steigernd auf die Oberflächenspannung wirkt. NaOH wirkte nicht nur als Elektrolyt, es verminderte die Neigung dieser Lsgg. zu schäumen. Vf. findet, daß schnelle Abnahme der Oberflächenspannung nötig ist für die B. eines festen Schaumes. Auch *Hämoglobin* u. Kohlenoxydhämoglobin verhält sich ganz ähnlich wie die zuvor untersuchten Stoffe. (Journ. Physical. Chem. 29. 897—913.) HAASE.

Wolfgang Ostwald und **A. Steiner**, *Über Schaumfähigkeit und Oberflächenspannung, insbesondere von Humussolen*. Der häufig angemessene Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung u. Schaumfähigkeit (vgl. RAMSDEN, Ztschr. f. physik. Ch. 47. 337. [1904]) besteht nicht. Niedrige Oberflächenspannung allein genügt nicht, um einer Fl. Schaumfähigkeit zu geben. Ä. u. A. schäumen nicht, trotz der kleinen σ -Werte. Noch ausgesprochener bei komplizierten techn. Fl. wie Bierwürze (vgl. WINDISCH u. BEERMANN, Wechschr. f. Brauerei. 37. 109; C. 1920. IV. 48). Es besteht sogar oft Antibasie. — Bei Humussolen zeigt sich diese Unabhängigkeit der Schaumfähigkeit von der Oberflächenspannung besonders drastisch. Trotz starker Schaumfähigkeit sind sie vollkommen oberflächeninaktiv. In der Reihe alkal., schwach sauer, stark sauer steigt die Schaumfähigkeit sogar mit der Oberflächenspannung. Auch die Viscosität hat keinen maßgebenden Einfluß. Man kann die Schaumfähigkeit (Häutchenbildung in Grenzflächen) überhaupt nicht auf ein Bildungsprinzip zurückführen. Es wird auf verschiedene einander koordinierte, schaumbildende Prinzipien verwiesen. Ein neuer einfacher Apparat, Membranometer zur kinet. quantitativen Messung der Häutchenbildung wird beschrieben u. einige Messungen von Häutchenbildung an Humussäuresolen wiedergegeben. Die Kurven zeigen weitgehenden Parallelismus zu den Schaumkurven. — Die Strukturviscosität verschiedener Humussysteme wird gemessen. Die alkal. Lsgg. besitzen keine, die sauren, besonders die partiell koagulierten, sehr starke. (Kolloid-Ztschr. 36. 342—51.)

LASCII.

Harry B. Weiser, *Adsorption und Schulzes Gesetz*. Es wird an Verss. mit Arsentrisulfidhydrosol gezeigt, daß das Schulzesche Gesetz, welches sagt, daß die fallende Wrkg. eines Ions um so größer ist, je höher die Valenz des fallenden Ions ist, nur bedingt richtig ist. Das gleiche gilt auch von der Adsorbierbarkeit verschiedenwertiger Ionen. Vf. beschreibt eine Methode, die es gestattet, die relative Adsorbierbarkeit schwacher einwertiger Ionen zu bestimmen. Zwischen der relativen Adsorbierbarkeit fallender Ionen u. der Koagulationswrkg. der Elektrolyten besteht eine Beziehung in dem Sinne, daß diejenigen Elektrolyten, die die fallenden Ionen am besten adsorbieren, auch am besten koagulierten, d. h. bei der geringsten Konz. Vf. untersuchte weiter den Flockungsvorgang, besonders die Beziehungen zwischen Adsorption u. Wertigkeit. (Journ. Physical. Chem. 29. 955—65.) HAASE.

W. A. Patrick und **C. E. Greider**, *Adsorptionswärmen von Schwefeldioxyd und Wasserdampf bei Silicagel bei 0°*. (Vgl. PATRICK u. OPDYCKE, S. 712.) Vf. untersuchen die Adsorptionswärmen von *Wasserdampf* u. *SO₂*, an *Silicagel* bei 0°. Die Messungen wurden mit Hilfe eines modifizierten Bunsenschen Eis calorimeters ausgeführt (Zeichnung). Das *Silicagel* wurde vor jeder Probe auf 250—300° im Vakuum erhitzt u. erkaltengelassen. Nach der Adsorption wurde das Gel wiederum erhitzt u. konnte nach dem Erkalten wieder benutzt werden. Abnahmen in der Adsorptionskraft wurden selbst bei mehrfachen Wiederholungen an ein u. derselben Probe nicht beobachtet. *SO₂* ließ sich im Vakuum schwerer entfernen als *H₂O*.

Dampf. — Es ergab sich aus den zahlreichen Verss., daß sich Erklärungen auf Grund von Betrachtungen der Oberflächenenergie geben ließen für beide Fälle, um die Differenz, die zwischen der Absorptionswärme u. der Verdampfungswärme besteht, zu beseitigen, u. jener, die zwischen den reinen Adsorptionswärmen des SO_2 u. des W.-Dampfes besteht. (Journ. Physical Chem. 29. 1031—39. JOHN HOPKINS Univ.)

HAASE.

J. B. Firth und F. S. Watson, *Die Sorption von Jod und die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxydlösung durch Noritblutkohlen. Ein Vergleich der Sorption und der katalytischen Wirkung.* Die benutzten Blutkohlen zeigten eine sehr hohe Sorptionsfähigkeit für Jod aus einer Lsg. von Jod in Chlf. Auf Wasserstoffperoxyd übten die Kohlen keinen großen, sondern nur in zwei Fällen einen mäßig katalyt. zersetzenden Einfluß aus. Auf die Größe der Sorption war eine Vorbehandlung der Kohlen bei Temp. oberhalb 100° ohne Belang; die katalyt. Wrkng. wurden dagegen durch vorheriges Erhitzen auf $600\text{--}900^\circ$ im Vakuum wesentlich gefördert. Sorption u. katalyt. Wirksamkeit ist zweierlei u. läßt sich nicht miteinander in Beziehung bringen. (Journ. Physical Chem. 29. 987—94.) HAASE.

Heinrich Herbst, *Der Einfluß des Salzgehaltes auf die Adsorptionsleistung einer aktiven Kohle, sowie eine Übersicht über die Haupteigenschaften der wichtigsten technisch hergestellten Kohlen.* Adsorptionskohle, die mit verschiedenen starken KOH-Laugen getränkt u. dann getrocknet wurde, entzündete sich leicht oberhalb 130° u. zeigte gegenüber Chlorpikrin eine geringere Resistenz, als stat. ermittelt wurde. Stoffe, die mit KOH eine katalyt. Rk. eingehen, zeigen anfangs eine Steigerung um das Doppelte bis Vierfache. W. bewirkt eine außerordentlich hohe Leistungsfähigkeit bei gleichem Salzgehalt der Kohle gegenüber Kohle + Salz ohne W. (12 mal so groß). Vf. nennt diesen Vorgang *Adsorptionsreaktionsleistung*. Mit einem Anstieg der Adsorptionsreaktionsleistung, die durch Zugabe von W. bei gleichem Salzgehalt bis zu einem Maximum erreicht werden kann, ist stets eine Abnahme der reinen Adsorption verbunden. — In Tabellen sind die Wrkng. verschiedener Adsorptionskohlen gut zusammengestellt. — Bei techn. Kohlen ist auf Reinheit des Kohlenstoffs u. dessen Ultraporosität zu achten, da hiervon die Adsorptionsgeschwindigkeit abhängt. Vf. fand eine Beziehung zwischen spezif. Gewicht der Kohle u. Adsorptionsgeschwindigkeit, diese verhält sich umgekehrt etwa wie die 3. Potenz des spezif. Gewichts der Kohle. — Vf. beschreibt eine Reihe von Verff., um wenig adsorbierende Kohlen aktiver zu machen, z. B. Quellungsverff., die das scheinbare spezif. Gewicht der Kohle herabsetzen u. so die Adsorptionsgeschwindigkeit erhöhen. (Kolloidchem. Beihefte. 21. 1—36.) HAASE.

G. Stadnikow, *Einige Bemerkungen zur Mitteilung von P. Kosakewitsch „Über Dampfdruck-Wassergehalt-Diagramme und Adsorptionsvermögen von Anilinschwarz“.* KOSAKEWITSCH (Kolloid-Ztschr. 36. 82; C. 1925. I. 1963) bezweifelt die Annahme des Vf., daß die Adsorption von Säuren durch Anilinschwarz dem Hydrolysen-gleichgewicht folgt (vgl. Kolloid-Ztschr. 31. 19. 35. 228; C. 1923. I. 487. 1925. I. 2154). Nach dem Zahlenmaterial von KOSAKEWITSCH ist die Menge der adsorbierten Säure eine Funktion der Konz., was die vom Vf. gefundene Gesetzmäßigkeit bestätigt. Ebenso spricht die Reversibilität der Adsorption für die Annahme des Vf. (Kolloid-Ztschr. 36. 352. Chem. Inst. des Obersten Volkswirtschaftsrates, Moskau.)

LASCH.

B. Anorganische Chemie.

Lee Irvin Smith, *Ein Laboratoriumsozonisator für hohe Ozonkonzentrationen.* Der Ozonisator besteht aus 3 hintereinandergeschalteten Berthelotschen Rohren, von den von BRINER, PATRY u. DE LUSERNA (Helv. chim. Acta 7. 62; C. 1924. I. 1772) angegebenen Dimensionen; alle mit O_3 in Berührung kommenden Verbb. sind

durch Hg hergestellt. Die Rohre u. eine Kühlschlange aus Cu sind auf Graphitunterlagen montiert, die auf den Boden eines rechteckigen, mit dest. W. gef llten Glastroges aufgekittet werden. Der mit Hg gef llte innere Ringraum der Berthelot'schen Rohre bildet die eine, das die Cu-Schlange umgebende W. die andere Elektrode; die Arbeitsspannung beträgt 7500—8000 V, die Temp. in den Ozonr hren 17—25°. Der App. unterscheidet sich von den älteren Konstruktionen durch gr oere Handlichkeit, leichtere Auswechselbarkeit der einzelnen Teile u. durch die Möglichkeit, bei einer Kapazität von 4 g O₃ pro Stde. O₃-Konz. von 15% zu erreichen. Der O₃-Gehalt bleibt während des Betriebes fast konstant, sein Maximum liegt bei Strömungsgeschwindigkeiten von 5 l/Stde. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1844 bis 1850.)

KR GER.

Lee Irvin Smith, *Die Einwirkung verschiedener Reagenzien auf Ozon*. (Vgl. vorst. Ref.). Vf. untersucht die Zers. des in seinem App. hergestellten Ozons durch verschiedene Substanzen. Leiten durch Wasser, H₂SO₄ u. saure KMnO₄-Lsg. ist fast ohne Einfluß, durch 5%ig. NaOH kann jedoch O₃ auch bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten nahezu vollständig zerstört werden. Durch gewöhnliches P₂O₅ wird es ebenfalls in erheblichem Maße zersetzt, während im O₂-Strom sublimiertes P₂O₅ wirkungslos ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1850—53. Minneapolis [Minnesota].)

KR GER.

André Graire, *Theoretische und praktische Bedingungen für die Umkehrbarkeit der Reaktionen im Bleikammerproze*. In einer früheren Mitteilung (C. r. de l'Acad. des sciences 179. 397; C. 1924. II. 1779) wurde gezeigt, daß die Anwendung der chem. Gleichgewichtslehre auf den Bleikammerproze zu den folgenden Behauptungen führt: Die Ausbeute an H₂SO₄ wird vergr oert durch Erhöhung der Konz. an SO₂, NO₂ bzw. N₂O₃ u. Wasserdampf, während ein Überschuß von NO u. Temperaturerhöhung sie herabsetzt. In der vorliegenden Arbeit zeigt der Vf. in einer Reihe von Verss., daß die Voraussagen in der Praxis erfüllt sind. Die 58—70%ig. H₂SO₄ wird in den Kammern bei Ggw. von wenig nitrosen Gasen umso stärker zers., je geringer der SO₂-Gehalt des die Kammer durchstreichenden Gasgemisches ist, während bei einem Gehalt von über 8% SO₂ überhaupt keine Zers. von H₂SO₄ eintritt. Ebenso läßt sich in einem Gasgemisch nach dem Verlassen des Gay-Lussac-Turmes, in den die Gase vollständig von SO₂ befreit eintreten, in den meisten F llen ein Gehalt von 0,38% SO₂ feststellen, also eine deutliche Zers. der gebildeten H₂SO₄ in Berührung mit einem SO₂-freien Gasgemisch. Die B. von H₂SO₄ besitzt ein Maximum, wenn die Stickstoffoxyde als N₂O₃ oder N₂O₄ zugegen sind, während NO die gebildete H₂SO₄ reduziert; letzteres tritt z. B. ein, wenn das den Gloverturn verlassende NO-haltige Gasgemisch nicht schnell genug oxydiert wird. Bringt man das Gasgemisch in der Kammer mit H₂SO₄ von konstanter Konz. zusammen, so tritt bei 102—107° noch eine Zers. der H₂SO₄ ein, bei 67° ist dagegen die B. bevorzugt. Die Ausbeute an H₂SO₄ wird also mit sinkender Temp. erhöht, da aber der zur Rk. notwendige Wasserdampfgehalt mit sinkender Temp. fällt, existiert für den Einfluß der Temp. ein bestimmtes Optimum, das vom Gehalt des Gasgemisches an SO₂ abhängig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 178—80.)

STEINER.

C. W. Muehlberger und **Victor Lenher**, *Die Additionsprodukte von Selen-dioxyd mit den Halogenwasserstoffsäuren*. Vf. zeigen, daß die Verb. SeO₂·2HCl u. SeOCl₂·H₂O in ihren physikal. Eigenschaften ident. sind u. sich chem. wie eine wss. Lsg. von SeOCl₂ verhalten. Es sind hellgelbe Fl. von gleichem Mol.-Gew., die beim Erhitzen oberhalb 94° in SeO₂ + 2HCl bzw. in SeOCl₂ + H₂O dissoziieren, wobei der Kp. bis 179° steigt; D.²⁵ 2,246; Oberflächenspannung bei 25° = 55 dyn/qcm; elektr. Leitfähigkeit bei 25° = 2,7·10⁻² 1/Ω, F. unter -100° Brechungsindex bei 20° = 1,642. Metalle außer Cr u. Pt, fast alle Metalloxyde u.

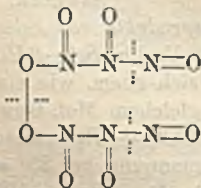
alle Carbonate werden in der Kälte unter B. von Chloriden u. Seleniten angegriffen, Nichtmetalle reagieren bis auf Graphit, B u. Si. — $\text{SeO}_2 \cdot 2\text{HCl}$ kann durch konz. H_2SO_4 zu SeOCl_2 (Kp. 176° , D.²² 2,424; F. $10,9^\circ$) entwässert werden; die beste Ausbeute erhält man bei Anwendung von 4 Teilen $\text{SeO}_2 \cdot 2\text{HCl}$ u. 1 Teil H_2SO_4 (D. 1,84). — $\text{SeO}_2 \cdot 2\text{HBr}$ entsteht durch Überleiten von HBr über SeO_2 bei gewöhnlicher Temp., ist unbeständiger als $\text{SeO}_2 \cdot 2\text{HCl}$ u. zerfällt beim Erhitzen an der Luft oberhalb 115° ; D.²² 3,077; beim Abkühlen scheiden sich bei -10° rote Krystalle von SeBr_4 aus. Überschüssiges SeO_2 führt $\text{SeO}_2 \cdot 2\text{HBr}$ in SeOBr_2 über, gelbe, nadelförmige, in Chlf. l. Krystalle vom F. ca. 40° ; durch Entwässerung von $\text{SeO}_2 \cdot 2\text{HBr}$ mit H_2SO_4 oder P_2O_5 läßt sich das Oxybromid wegen seiner Unbeständigkeit nicht erhalten. Eine Verb. $\text{SeO}_2 \cdot 4\text{HBr}$ existiert ebenfalls, $\text{SeO}_2 \cdot 5\text{HBr}$ wurde jedoch nicht gefunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1842—44. Madison [Wis.]

KRÜGER.

H. B. van Valkenburgh und John C. Bailar, jr., *Stickstofftetrasulfid und Stickstofftetraselenid*. Vff. stellen *Stickstofftetrasulfid* nach folgender Methode dar: 5 ccm S_2Cl_2 werden mit Ä. auf 150 ccm verd. u. ein Strom von trockenem NH_3 mit einer Geschwindigkeit von 900—1000 ccm/Min. durchgeleitet. Die Rk. verläuft nach der Gleichung: $16\text{NH}_3 + 6\text{S}_2\text{Cl}_2 = 12\text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}_4\text{S}_4 + 8\text{S}$. Das Gemisch ist anfangs braun, wird nach ca. $\frac{1}{2}$ Stde. orange. Beim Stehen scheidet sich ein orange gefärbter Nd. aus, der mit Ä. extrahiert wird. Die leuchtend rot gefärbte Lsg., die durch Auflösen von N_4S_4 in Ä. nicht reproduziert werden konnte, wird an der Luft eingedampft, orangegelbe Krystalle bleiben zurück, die sich zers., wenn das Eindampfen durch Erhitzen geschieht. Bei Verwendung von Bzl. u. Chlf. als Lösungsm. waren die Ausbeuten nicht so gut wie bei Ä. Bei der Darst. von N_4S_4 aus S_2Cl_2 u. fl. NH_3 war die Ausbeute nur sehr gering, der Rückstand bestand hauptsächlich aus S. Vff. untersuchen ferner die Zers. von N_4S_4 in W. u. finden als Zers.-Prodd. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2SO_3 , S, u. NH_3 . Sulfide u. Thiosulfat konnten nicht nachgewiesen werden. *Stickstofftetraselenid* wurde in ähnlicher Weise hergestellt wie N_4S_4 , nur mit CS_2 als Lösungsm. u. in verdünnterer Lsg. als N_4S_4 . Beide Verb., N_4S_4 u. N_4Se_4 , wurden durch kryoskop. Mol.-Gew.-Best. identifiziert. Mit NH_3 reagieren beide Verb. unter B. beständiger Verb. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2134—37. Boulder [Col.], Univ.)

JOSEPHY.

R. Leonard Hasche, *Ein neues Oxyd des Stickstoffs, Nitrosostickstofftrioxyd und sein Verhalten bei der Oxydation von Stickoxyd*. In der Unters. über die Oxydation von NO (vgl. HASCHE u. PATRICK, S. 633) wurde der negative Temperaturkoeffizient der Rk. von NO mit O_2 auf die B. eines Zwischenprod. zurückgeführt, welches in vorliegender Arbeit näher untersucht wird. Die Darst. dieses Prod. erfolgt durch Einleiten von NO in fl. O_2 bei der Temp. von fl. Luft, dabei bildet sich ein hellgrüner Körper, der durch vorsichtiges Abpumpen des O_2 isoliert wird. Oberhalb des Kp. des O_2 zers. sich der Körper unter B. der blauen, pulverförmigen Verb. N_2O_3 . Die Analyse der grünen Verb. ergab die Formel N_5O_4 . Diese Verb. ließ sich auch durch Einw. von Luft auf festes NO bei der Temp. von fl. Luft darstellen, beim Erwärmen tritt sofort Zers. ein. Wenn O_2 unter Druck auf gefrorenes NO einwirkt, wurde ein Gemisch von grünen, blauen u. braunen festen Körpern erhalten. Die Rk. $\text{N}_5\text{O}_4 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + \text{NO}$ ist irreversibel. Man kann N_5O_4 als Deriv. von N_2O_3 ansehen u. es daher *Nitrosostickstofftrioxyd* nennen, andererseits erweist es sich als polymerisiertes Peroxyd des NO, als *Ditritrosylperoxyd* (nebenstehende Formel). (Journ.



Americ. Chem. Soc. 47. 2143—48. Berkeley [Cal.], Univ.)

JOSEPHY.

W. A. Noyes, *Die Darstellung von Stickoxyd aus Natriumnitrit*. NO kann schnell u. fast rein dargestellt werden, indem man konz. H_2SO_4 in ein Gefäß tropfen läßt, das $NaNO_2$, das mit seiner 2- oder 3-fachen Gewichtsmenge W. bedeckt ist, enthält. Die in Freiheit gesetzte salpetrige Säure zers. sich fast quantitativ nach: $3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$. Die geringe Menge NO_2 , die das Gas enthält, kann durch Waschen mit H_2SO_4 oder durch Auffangen über W. entfernt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2170. Urbana [Ill.], Univ.) JOSEPHY.

W. A. Noyes, *Ein Versuch zur Darstellung von Nitrostickstofftrichlorid*. III. *Das Mifflingen, aus Oxyden des Stickstoffs eine Verbindung zu erhalten, die nur Stickstoff und Chlor enthält*. (II. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1774; C. 1922. I. 1268.) Zahlreiche Verss. wurden ausgeführt, den Sauerstoff in den Oxyden des Stickstoffs durch Chlor zu ersetzen, aber alle schlugen fehl, so daß Vf. sich zu folgendem Schluß gezwungen sieht: wenn N- u. O-Atome getrennt werden, ist die Affinität eines N- zu einem 2. N-Atom größer als die zum Cl. Untersucht wurde: die Einw. von PCl_5 auf NO bei gewöhnlicher Temp., die Einw. von $CaCl_2$ oder PCl_5 auf ein Gemisch von NO u. HCl unter einem Druck von 30–50 at. mit u. ohne Katalysatoren, u. die Einw. von PCl_5 auf $NO + HCl$, wenn die Gase durch PCl_5 geleitet werden, das auf 140 oder 160° erhitzt ist; ferner die Rkk. von NO mit S u. Cl_2 ; mit $AlCl_3$; mit $FeCl_3$ u. PCl_5 ; mit PCl_3 , Fe, magnet. Fe-Oxyd oder Al_2O_3 ; die Rkk. von N_2O_5 oder NO_2 oder Gemische beider mit PCl_3 bei -78° , -18° u. bei gewöhnlicher Temp.; die Rkk. von NOCl mit PCl_3 , $AsCl_3$, $AlCl_3$, S u. PCl_5 , As_2O_3 u. Oxalsäurechlorid; die Rkk. von $NaNO_2$ mit $AsCl_3$, $SnCl_4$, PCl_5 , $AlCl_3$ u. $PCl_3 + AlCl_3$. Bei fast allen Verss. wurde NOCl gebildet, aber es scheint unmöglich zu sein, den O des NOCl durch Cl zu ersetzen. Dieser Befund steht im Gegensatz zu dem leichten Ersatz der H-Atome durch Cl im NH_3 . Qualitativ läßt sich dieses Verh. durch Vergleich der Bildungswärmen von Oxyden u. Chloriden erklären. Es scheint mehr Wärme entwickelt zu werden bei der B. von Verbb., in denen Cl negativ geladen ist, als bei der B. solcher, in denen Cl positiv ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2159–64. Urbana [Ill.], Univ.) JOSEPHY.

G. R. Fondam, F. W. Reynolds und S. Robinson, *Konzentration von Argon aus Luft durch fraktionierte Verflüssigung*. Wurde Luft zu 5% verflüssigt, so enthielt die Fl. 40% O_2 u. 2,35% Ar, bei einer Verflüssigung zu 80% sank der Gehalt an Ar auf 1,6%. (Ind. and Engin. Chem. 17. 676–78. Schenectady [N. Y.]) GRI.

Kurt Peters, *Zur Frage der Heliumbeschaffung in Deutschland*. Eine wichtige Quelle für He sind radioakt. Mineralien, so z. B. der Monazitsand. Aus 1 kg Monazitsand mit einem ThO_2 -Gehalt von 5–7% kann man durch einfaches Ausglühen bei etwa 1000° 1 l He gewinnen. Das zurückbleibende Mineral behält für die Gewinnung von Th u. den seltenen Erden seinen Wert, wird nur schwerer aufschmelzbar. Bisher ließ man bei der Aufarbeitung des Minerals das He in die Atmosphäre entweichen. Die deutschen Thoriumfabriken könnten nach Angaben des Vf. jährlich 250–500 cbm He als Nebenprod. gewinnen. Gegenüber dem aus der Luft gewonnenen He, das 75% Ne enthält, enthält das aus radioakt. Mineral gewonnene He höchstens 0,0001% Ne. (Naturwissenschaften 13. 746–47. Berlin, Univ.) JOSEPHY.

Wilhelm Biltz, *Berichtigung zu einer Abhandlung über Aluminiumsulfid*. Eine früher als Aluminiumsulfid angesprochene Verb. (vgl. BILTZ u. CASPARI, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 71. 182; C. 1911. II. 430) ist, worauf TIEDE aufmerksam macht u. vom Vf. bestätigt wird, Siliciumdisulfid. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 289–90. Hannover, Techn. Hochsch.) ULMANN.

G. v. Hevesy, *Entdeckung und Eigenschaften des Hafniums*. Zusammenfassende Darst. mit Literaturübersicht. (Chem. Rev. 2. 1–41. Kopenhagen.) JUNG.

Walter Noddack und Ida Tacke, *Zur Auffindung der Elemente Masurium und Rhenium*. (Vgl. S. 796.) Vff. machen einige nähere Angaben über Voraussagen u. Verff., die zur Auffindung der neuen Elemente 43 u. 75 führten. (Metallbörse 15. 1597—99.) JOSEPHY.

J. Gróh, *Über die Ursachen der Farbenänderung der Kobaltchloridlösungen*. Vf. untersucht vermittelt eines Spektralphotometers die Lsg. von CoCl_2 in Propylalkohol, A., Methylalkohol u. W. Werden die erhaltenen Extinktionskoeffizienten als Ordinaten u. die entsprechenden Wellenlängen als Abszissen aufgetragen, so erhält man bei allen Lsgg. ein ziemlich steiles Maximum, welches bei ca. 667 bis 675 μ liegt. Trotz kleiner Abweichungen der verschiedenen Kurven glaubt Vf. doch auf eine einzige, die Extinktion verursachende, Molekularart schließen zu dürfen, welche in jedem Lösungsm. ident. ist. Vf. setzt das Gleichgewicht: $\text{CoCl}_2 + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CoCl}_4^{--}$ voraus, worin CoCl_4^{--} für die Blaufärbung bestimmend ist, u. kommt zum Schluß, daß in propylalkoh. Medium die Dissoziation der blauen CoCl_4^{--} -Komplexe verschwindend gering ist, im äthylalkoh. Medium bemerkbar, im Methylalkohol wesentlich u. im W. (in nicht allzu konz. Lsgg.) vollständig. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 305—14. Budapest, Tierärztl. Hochschule.) ULMANN.

J. Arvid Hedvall, *Beitrag zur Kenntnis der komplexen Uranylcarbonate*. Vf. prüft eine Reihe von Metallionen hinsichtlich ihres Vermögens *Kaliumuranylcarbonat*, $\text{K}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$, zu fällen. Die wss. Uranyllsg. wurde mit der betreffenden Metallsalzlsg. im Überschuß gefällt, der Nd. schnell abgesaugt, mit W. gewaschen u. an der Luft getrocknet. Es ergaben: Ag^+ gleich gelben Nd.; Hg^+ gleich weißen, in gelb u. orangegelb übergehenden Nd.; Hg^{++} gleich, anfänglich ziegelroten, dann roten Nd.; Cu^{++} gleich, erst apfelgrünen, dann gelbgrünen Nd.; Pb^{++} gleich, weißen, gelblich werdenden Nd.; Cd^{++} u. Zn^{++} gleich, hellgelben Nd.; Mn^{++} u. Al^{+++} keinen Nd.; Fe^{++} gleich, dunkelgrünen Nd.; Ni^{+++} allmählich, hellgelben, bräunlich werdenden geringen Nd.; Co^{++} ebenso; Ba^{++} gleich, hellgelben Nd.; Sr^{++} allmählich, hellgelben geringen Nd.; Ca^{++} u. Mg^{++} keinen Nd. Die erhaltenen Prodd. sind nicht einheitlich, nur das Ag -u. das Ba -Salz gelang es rein zu isolieren. — *Silberuranylcarbonat*, $\text{Ag}_1\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$, deutlich kristallines (regulär?) Pulver, wird schon im Dunkeln allmählich geschwärzt, gibt oberhalb 165° in wachsenden Mengen CO_2 ab. — *Bariumuranylcarbonat*, $\text{Ba}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mkr. stark doppelbrechende Täfelchen, verliert H_2O schon bei Zimmertemp., rasch oberhalb 50°, die Farbe geht dabei von hellgelb in citronengelb über, oberhalb 350° beginnt CO_2 zu entweichen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 225—29. Örebro, Techn. Schule.) ULMANN.

A. J. Jones, *Wismutcarbonat: einige Faktoren, die seinen physikalischen Zustand beeinflussen*. Die Konz. der Na_2CO_3 -Lsg., die am Ende der Rk. zurückbleibt, u. die Temp. der Rk. spielen die Hauptrolle bei der Darst. von Bi-Carbonat. (Pharmaceutical Journ. 115. 143—44. Liverpool, Lab. of EVANS SONS, LESCHER & WEBB.) DT.

J. G. F. Druce, *Die Darstellung und Eigenschaften von organischen Stanno- und Stannichloriden*. VII. *Einige gemischte Verbindungen*. (VI. vgl. Chem. News 128. 33; C. 1924. I. 1019.) *Piperidinstannichlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{SnCl}_6$, aus Piperidin u. SnCl_4 in verd. HCl -Lsg., prismat. Krystalle, F. 230°, l. in W. mit stark saurer Rk.; dieselbe Verb. wurde auch aus Piperidin u. SnCl_2 + Chlorwasser erhalten. — *Chininstannochlorid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SnCl}_6$, körnige Krystalle, F. 120°. — *Chininstannichlorid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SnCl}_6$, aus Chinin u. SnCl_2 + Chlorwasser. — γ -*Picolinstannochlorid*, aus γ -Picolin (Kp. 144—145°) u. SnCl_2 in verd. HCl , prismat. Krystalle (Chem. News 130. 385—86.) ZANDER.

D. Organische Chemie.

John Read und Ann Mortimer Mc Math, *Neue Methode zur Erkennung von potentieller optischer Aktivität. I. Optische Aktivität der Chlorbrommethansulfonsäure.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 105. 811; C. 1914. II. 2169.) Wird das Salz des l-Oxyhydrindamins u. der Chlorbrommethansulfonsäure aus Aceton umkrystallisiert, so erhält man glitzernde Platten u. aus der Mutterlauge lange, seidenglänzende Nadeln. In W. zeigen beide Formen nur die Drehung der Base allein, dagegen in absol. organ. Lösungsm. davon stark verschiedene Werte u. zwar die Platten den absol. höheren Wert. Vff. nehmen für die Platten die Formel $lBIS$ für die Nadeln die Formel $lBdIS$ an. Folgende Gleichungen zeigen den Unterschied in Verh. einer gewöhnlichen, aktiven Säure u. der Chlorbrommethansulfonsäure, in Aceton gegen aktive Basen.

$$I. 2lB + dSIS = 50\% lBIS + 50\% lBdS.$$

$$II. 2lB + dSIS = 81\% lBIS \rightleftharpoons 19\% lBdS.$$

Die opt.-akt. Salze racemisieren sich in W. sofort, in organ. Lösungsm. langsam, indem der absol. Wert der $lBIS$ -Verb. fällt, derjenige der $lBdIS$ -Verb. steigt, in Aceton beträgt der Endwert $M[\alpha]_D = -187^\circ$. Verss., die aktive Base in absol. Lösungsm. durch eine inaktive (Benzidin, β -Naphthylamin) zu ersetzen, führten zu inaktiven Salzen. Vff. fassen die Verss. dahin zusammen, daß kleine, aktive Molekeln sich außerordentlich leicht racemisieren, andererseits sich auch wieder sehr leicht „deracemisieren“ lassen, jedoch nur solange, als das deracemisierende Agens anwesend ist, bei seiner Entfernung erfolgt sofort Autoracemisation. — Dagegen läßt sich durch die Kombination $dBdS + lBdIS$ eine, im Laufe von 32 Stdn. verschwindende Drehung erreichen. Das Brucinsalz der *d,l*-Chlorbrommethansulfonsäure zeigt F. 275° , das NH_4 -Salz aus Eg. F. 205° (Zers.). Das Salz des l-Oxyhydrindamins u. der l-Chlorbrommethansulfonsäure zeigt Zers. bei 183° , bei 160° wird der Capillareninhalt durchsichtig. Das Salz des l-Oxyhydrindamins u. der *d,l*-Chlorbrommethansulfonsäure zeigt Zers. 187° . Ferner noch *d*-Oxyhydrindamin-*d*-chlorbrommethansulfonat, l-Oxyhydrindamin-*d,l*-chlorbrommethansulfonat u. *d,l*-Oxyhydrindamin-*d,l*-chlorbrommethansulfonat, F. 175° , Sinterung 155° . Eine Mischung von $dBdS$ u. $lBIS$ liefert aus Aceton ein Racemat vom F. 160° . β -Naphthylamin-*d,l*-chlorbrommethansulfonat, F. 240° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 127. 1572—99. St. ANDREWS UNIV.) TAUBE.

M. Améras, *Über den Zustand des Wassergehalts von Calciumoxalat.* Es wurde das Calciumoxalat bis zur Gewichtskonstanz bei den einzelnen Temp. entwässert. Bei 20° besteht ein Pseudohydrat mit 1,2 Mol. W. Das bei gewöhnlicher Temp. beständige Oxalat hat die Zus. $CaC_2O_4 \cdot 1H_2O$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 214—15.) ENSZLIN.

Leslie Henry Alfred Holmes und Eustace Ebenezer Turner, *Kaliumantimonoxalat.* Für das K-Antimonoxalat werden in der Literatur Krystallwassergehalte von 2—6 H_2O angegeben. Aus Antimonoxyd u. saurem K-Oxalat hergestelltes u. aus W. von 50° umkrystallisiertes Salz zeigt die Formel $K_3Sb(C_2H_3)_3 \cdot 2H_2O$. Die schlechte Übereinstimmung der Literaturangaben ist auf Hydrolyse des Salzes in W. oberhalb 50° zurückzuführen. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1753—54. London, Univ.) TAUBE.

C. S. Hudson und Alfons Kunz, *Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und Struktur in der Zuckergruppe. X. Die Chlor-, Brom- und Jodacetyl-derivate der Lactose.* (IX. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 872; C. 1925. I. 2547.) Neue Best. der Drehungen von Chlor- u. Bromheptacetyllactose haben jetzt mit der Theorie übereinstimmende Werte geliefert. Aus Chlorheptacetyllactose $A_{Cl} = +38,100$, aus der Bromverb. $A_{Br} = +59,300$, aus der entsprechenden Jodverb. $A_J = +85,300$.

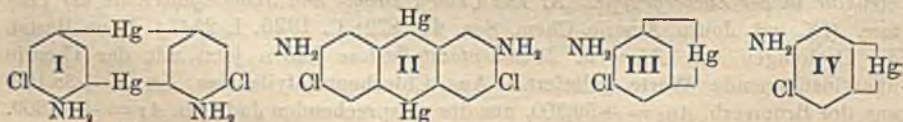
Auf Grund des positiven Vorzeichens dieser A -Werte sind sie als Derivv. der α -Form der Lactose aufzufassen. Aus dem nunmehr vorliegenden Zahlenmaterial berechnet sich die Drehung der bisher unbekanntenen α -Fluorheptacetylactose zu $+42^\circ$ ($B_{\text{Lactose}} = 16,900$, $AF = +9,800$) u. der β -Chlorheptacetylactose zu -32° . Alle Drehungen beziehen sich dabei wie stets auf Chlf. als Lösungsm. — α -Chlorheptacetylactose, $C_{26}H_{35}O_{11}Cl$, aus rohem Lactoseoctacetat in Chlf. mit PCl_5 u. $AlCl_3$ durch 1,5-std. Kochen. Wiederholt aus Chlf. mit Ä. umgelöst, Nadeln vom F. 120 bis 121° , $[\alpha]_D^{20-25} = +83,9^\circ$ ($c = \text{ca. } 1$; Mittel aus 2 Bestst. in Chlf.), $[\alpha]_D^{23} = +68,2^\circ$ (Bzl., $c = \text{ca. } 1$). Das von FISCHER u. ARMSTRONG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 833 [1902]) erwähnte Isomere vom F. 57–59° u. $[\alpha]_D^{20} = +76^\circ$ haben Vf. nicht erhalten. Dagegen sind sie einmal auf ein anderes Isomeres vom F. 160° u. $[\alpha]_D^{25} = +71,7^\circ$ (Chlf.) gestoßen. — α -Bromheptacetylactose, $C_{26}H_{35}O_{11}Br$, aus rohem Lactoseoctacetat mit HBr-Eg. Mehrmals aus Chlf. + Ä. umgelöst, F. 145° (Zers.), $[\alpha]_D^{23} = +108,7^\circ$ (Chlf.; $c = \text{ca. } 1$). — α -Jodheptacetylactose, $C_{26}H_{35}O_{11}J$, der Br-Verb. analog dargestellt u. gereinigt, F. 145° (Zers.), $[\alpha]_D^{23} = +136,9^\circ$ (Chlf.; $c = \text{ca. } 1$). (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2052–55. Washington, Bureau of Standards.)

OHLE.

Samuel Sugden, John Brent Reed und Henry Wilkins, *Parachor und chemische Konstitution. I. Polare und nichtpolare Valenzen in ungesättigten Verbindungen.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 1177; C. 1924. II. 1899.) Vf. teilt nach der Oktettheorie von LEWIS, LANGMUIR u. LOWERY die Doppelbindungen in nichtpolare u. semipolare ein. Die nichtpolare Bindung erhöht den Parachor (l. c.) um 23,2, die semipolare erniedrigt denselben um 1,6. Es werden eine Reihe von C-, N-, P- u. S-Verbb. daraufhin untersucht u. die Doppelbindungen nach der Oktettheorie diskutiert. Semipolare Doppelbindungen entstehen, wenn jedes Atom, mit Ausnahme von H, ein vollkommenes Oktet gebildet hat. Die Oktettheorie ist nicht auf die beiden ersten Perioden des period. Systems beschränkt, sondern kann auch auf höhere Ordnungszahlen übertragen werden. Neue Bestst. des Parachors ergeben für: Äthylcarbonat = 277,4, Phenylcarbonat = 467,4, *n*-Butylnitrit = 251,8, *i*-Amylnitrit = 287,4, Azoxybenzol = 444,7, *o*-Azocytoluoel = 528,6, *O*-Methyläther des Benzantialdoxims = 324,2, *N*-Methyläther des Benzantialdoxims = 325,9, $PBr_3 = 242,9$, $POCl_3 = 217,6$, Triäthylphosphat = 399,1, Triphenylphosphat = 686,5, Thionylchlorid = 174,5, Sulfurylchlorid = 193,3, Dimethylsulfat = 238,9, Diäthylsulfat = 313,8. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1525–40. London, Univ.)

TAUBE.

L. Vecchiotti und A. Michetti, *Einwirkung von Mercuriacetat auf o-Chloranilin.* Bei der Einw. von Mercuriacetat auf *o*-Chloranilin wurden vier mercurierte Chloraniline erhalten; von einem konnte die Konst. nicht festgestellt werden, da die Ausbeute zu gering war. Bei der Rk. äquimol. Mengen beider Komponenten wurde 4-Mercuriacetat-2-chloranilin neben einem Isomeren erhalten; die Konst. des ersteren wurde durch Acetylierung u. Chlorierung festgestellt, wobei 2,4-Dichloracetanilid erhalten wurde. — Bei der Einw. von 2 oder 3 Moll. Mercuriacetat auf *o*-Chloranilin wurden 2-Chlor-4,6-dimercuriacetat-anilin u. 2-Chlor-4,5-dimercuriacetat-anilin erhalten, deren Konstst. ebenfalls durch Acetylierung u. Chlorierung bewiesen wurden, wobei 2,4,6-Trichlor- u. 2,4,5-Trichloracetanilid erhalten wurden. Durch Einw. von Thiosulfat wurden aus den beiden Dimerecuriverbb. die Verb. I u. II erhalten, denen aber, da wegen ihrer zu geringen Löslichkeit die Mol.-Gew.



nicht bestimmt werden konnten, auch die monomol. Formeln III u. IV zukommen können.

Versuchsteil. *4-Mercuriacetat-2-chloranilin*, $C_6H_5O_2NClHg$, aus 13 g o-Chloranilin u. 32 g Hg-Acetat in wss. alkoh. Lsg. (+ etwas Essigsäure) (24 Stdn. stehen lassen), Nadeln aus A., F. 134°, l. in Ä., Bzl., Chlf. u. A., wl. in W. — *4-Oxymercuri-2-chloranilin*, $C_6H_5ONClHg$, aus vorigem durch Alkali, zers. sich bei 205°. — *Chlorid*, $C_6H_5NCl_2Hg$, aus dem Acetat durch HCl, weiße M., die sich bei 174° zers. — *Acetylderiv. des 4-Mercuriacetat-2-chloranilins*, $C_{10}H_{10}NClHg$, weiße Nadeln, F. 238—239°. — *4-Monomercuri-bis-o-chloranilin*, $C_8H_8(NH_2)(Cl)^3 \cdot Hg^{4,4'} \cdot C_6H_5(Cl)^{2'}$. $(NH_2)^{1'}$, aus dem Monomercurichloranilin u. 50%ig. Na-Thiosulfat, F. 138°. — *2,4-Dichloracetanilid*, $C_8H_7ONCl_2$, aus dem Acetylderiv. des Mercurichloranilins u. Cl in Eg. (+ $CaCl_2$), Nadeln aus A., F. 143°. — *Isomeres Monomercuriacetat-o-chloranilin*, $C_8H_8O_2NClHg$, aus den Mutterlaugen der isomeren Verb., gelbliche Nadeln aus A., F. 143°; die Stellung des Hg-Substituenten konnte wegen Materialmangels nicht bestimmt werden. — *4,6-Bismercuriacetat-2-chloranilin*, $C_{10}H_{10}O_4NClHg_2$ (von den Vf. α -Form genannt), aus 13 g o-Chloranilin u. 32 g Hg-Acetat in wss. Lsg.; von dem sich zunächst ausscheidenden Harz wird abfiltriert, aus dem Filtrat scheidet sich nach kurzer Zeit eine gelatinöse M. ab, die sich beim Erhitzen in Kristalle verwandelt, Nadeln, die sich bei 220° zers., l. in h. Essigsäure, unl. in W. u. den üblichen organ. Lösungsm. — *4,6-Bishydroxymercuri-2-chloranilin*, $C_6H_5O_2NClHg_2$, aus vorigem durch Alkali, gelbe M., die sich bei 250° zers., unl. in W., swl. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm. — *Dichlorid*, $C_6H_4NCl_2Hg_2$, aus dem Diacetat durch HCl, weiße M., die sich bei 190° zers. — *Acetylderiv. des 4,6-Bismercuriacetat-2-chloranilins*, $C_{12}H_{12}O_6NClHg_2$, F. 230°. — *Acetylderiv. des 4,6-Bismercurichlorid-2-chloranilins*, $C_8H_5ONCl_3Hg_2$, aus vorigem in Eg.-Lsg. u. $CaCl_2$ in alkoh. Lsg., weiß, zers. sich bei 276°. — *4,6-Monomercuri-2-chloranilin*, C_6H_4NClHg (III), bzw. *4,6-Dimercuri-bis-2-chloranilin*, $C_{12}H_8N_2Cl_2Hg_2$ (I), aus 4,6-Bismercuriacetat-2-chloranilin durch Digerieren mit 50%ig. Na-Thiosulfatlsg. in der Kälte; die sich zunächst ausscheidende gelatinöse weiße M. wird getrocknet, in W. suspendiert u. durch Auskochen gereinigt, zers. sich bei 200°, unl. in allen Lösungsm., aus diesem Grunde konnte das Mol.-Gew. nicht bestimmt werden. — *2,4,6-Trichloracetanilid*, $C_8H_5ONCl_3$, aus dem Acetylderiv. des 4,6-Bismercuriacetat-2-chloranilins durch Chlorierung in Eg.-Lsg. (+ $CaCl_2$), weiße Nadeln aus A., F. 204°. — *4,5-Bismercuriacetat-2-chloranilin*, $C_{10}H_{10}O_4NClHg_2$ (β -Form genannt), aus 13 g o-Chloranilin (1 Mol.) u. 96 g Hg-Acetat (3 Moll.) in wss. alkoh. Lsg., Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 232°, l. in Eg., NH_3 , wl. in W., A., Ä., Bzl. — *Acetylderiv.*, $C_{12}H_{12}O_6NClHg_2$, F. 230°. — *4,5-Monomercuri-2-chloranilin*, C_6H_4NClHg (IV), bzw. *4,5-Dimercuri-bis-2-chloranilin*, $C_{12}H_8N_2Cl_2Hg_2$ (II), aus 4,5-Bismercuriacetat-2-chloranilin durch Digerieren mit 50%ig. Na-Thiosulfatlsg. (24 Stdn.), weiße M. nach dem Auswaschen mit W. u. dann mit A., die sich bei 160° zers., in allen Lösungsm. unl.; aus diesem Grunde konnte das Mol.-Gew. nicht bestimmt werden. — *2,4,5-Trichloracetanilid*, $C_8H_5ONCl_3$, aus dem Acetylderiv. des 4,5-Bismercuriacetat-2-chloranilins durch Chlorierung in Eg. (+ $CaCl_2$), weiße Nadeln, F. 185°. (Gazz. chim. ital. 55. 372—84. Bologna, Univ.) ZANDER.

J. V. E. Dickson, *Abspaltung von Wasserstoff aus Kohlenstoffverbindungen*. Zu den Mitteilungen von FRY, SCHULZE u. WEITKAMP (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2268; C. 1924. II. 2828) teilt Vf. mit, daß er schon früher (vgl. BOSWELL u. DICKSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 1773. 1779. 1786; C. 1919. I. 995. 1006. 1008) über die Einw. von geschm. Alkali auf eine große Reihe von anorgan. u. organ. Verbb. berichtet hat. *Resorcin* gab bei dieser Rk., wie auch verschiedene andere organ. Verbb., keinen H ab; erst nach Oxydation durch Luftsauerstoff trat es in Rk. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2061—62. New York [N. Y.]) ZANDER.

Johei Ichikawa, *Die Kondensation von Vanillin mit Methyläthylketon*. Durch Kondensation von Vanillin mit Methyläthylketon in alkal. bzw. saurem Mittel wollte Vf. 4-Oxy-3-methoxystyryläthylketon, $C_9H_9(OH)(OCH_3)CH : CHCOCH_2CH_3$ bzw. α -Methylvanillalacetone, $C_9H_9(OH)(OCH_3)CH : C(CH_3)COCH_3$, darstellen. Statt letzterem erhielt er jedoch α, α' -Divanillalmethyläthylketon. Das Red.-Prod. des ersteren schmeckte beißend wie sein niederes Homologe, Zingeron. — [4-Oxy-3-methoxystyryl]-äthylketon, $C_{12}H_{14}O_3$. 21 g Vanillin u. 10 g Methyläthylketon werden mit 41 ccm W. u. 58 ccm einer 10%ig. NaOH-Lsg. 6 Tage stehen gelassen. Nach dem Ansäuern wird ein braunes, allmählich festwerdendes Öl erhalten. Aus A. F. 91—92°. — [β -(4-Oxy-3-methoxyphenyl)-äthyl]-äthylketon, $C_{12}H_{16}O_3$. Durch Red. der vorigen Verb. in absol. Ä. in Ggw. von Pt-Schwarz. Kp.₁₁₅ 187—188°. — α, α' -Divanillalmethyläthylketon, $C_{20}H_{20}O_5$. Gut gekühlte Mischung von 5 g Vanillin u. 3 g Methyläthylketon wird mit trockenem HCl-Gas gesättigt; den anderen Tag wird das erhaltene blaue Prod. mit W. verrieben, gut gewaschen, getrocknet, aus Bzl. + PAe. umkrystallisiert. Ziegelroter Nd., entfärbt sich bei etwa 223°, wird dunkel bei 255°; ll. in A. u. Chlf., weniger in Bzl., wl. in anderen gebräuchlichen Lösungsm. (The science reports of the Tōhoku imp. univ. 14. 127—29.) SCHUSTER.

Hiroshi Nomura und Seinosuke Hotta, *Synthese der Homologen des Zingerons*. (Vgl. auch nachst. Ref.). Durch Kondensation von Vanillin mit Methylketonen in Ggw. von NaOH u. Red. mittels Na-Amalgam wurden die Homologen des Zingerons aufgebaut. Je höher das Mol.-Gew. der Methylketone war, desto schwieriger ging die Kondensation vor sich. Die Redd. verliefen glatt. In bezug auf Löslichkeit u. beißenden Geschmack ähnelten die Red.-Prodd. dem Zingeron.

Versuche. [4-Oxy-3-methoxystyryl]-äthylketon, $C_{12}H_{14}O_3$. (Vgl. vorst. Ref.) Gelbe Krystalle aus A. F. 91—92°. — [β -(4-Oxy-3-methoxyphenyläthyl)-äthylketon, $C_{12}H_{16}O_3$. 15 g des vorigen Prod. werden in 300 ccm W. mit 130 g Na-Amalgam (3%) reduziert. Kp.₂₈ 201—204°. Aus Ä. + PAe. Krystalle. F. 36—37°. — Benzoylverb., $C_{10}H_{20}O_4$. Aus absol. A. F. 118—119°. — [β -(3,4-Dimethoxyphenyl)-äthyl]-äthylketon, $C_{13}H_{18}O_3$. Kp.₁₂ 183—184°; F. 26,5—27,5°. — Oxim, $C_{13}H_{19}O_3N$, Krystalle aus verd. A. F. 120—120,5°. — Semicarbazon, $C_{14}H_{21}O_3N_3$, Krystalle aus verd. A. F. 143—144°. — [4-Oxy-3-methoxystyryl]-n-propylketon, $C_{15}H_{16}O_3$, aus Vanillin u. Methyl-n-propylketon in 5%ig. NaOH (50 Stdn. Schütteln). Schwach gelbe Krystalle aus verd. A. F. 82—83,5°. — [β -(4-Oxy-3-methoxyphenyl)-äthyl]-n-propylketon, $C_{13}H_{18}O_3$. Kp.₁₄ 198°. Krystalle aus Ä. u. PAe. F. 44,5—45°. — Benzoylverb., $C_{20}H_{22}O_4$. Krystalle aus absol. A. F. 107,5—108,5°. — [β -(3,4-Dimethoxyphenyl)-äthyl]-n-propylketon, $C_{14}H_{20}O_3$. Öl. Kp.₁₇ 198—199°. — Oxim, $C_{14}H_{21}O_3N$. Krystalle aus Ä. u. PAe. F. 94,5—95,5°. — [4-Oxy-3-methoxystyryl]-n-butylketon, $C_{18}H_{20}O_3 \cdot H_2O$. Aus Vanillin u. Methyl-n-butylketon in 5%ig. NaOH (73½ Stdn. Schütteln). Reinigung durch Umkrystallisieren aus verd. A., dann aus verd. CH_3OH . Gelbe Krystalle, die unbestimmt zwischen 66 u. 100° schmelzen, unter vermindertem Druck 1 Mol. H_2O verlieren. [β -(4-Oxy-3-methoxyphenyl)-äthyl]-n-butylketon, $C_{14}H_{20}O_3$. Kp.₂₃ 213—214°. Aus Ä. + PAe. F. 47,5—48°. — Benzoylverb., $C_{21}H_{24}O_4$. Aus absol. A. F. 91—91,5°. [β -(3,4-Dimethoxyphenyl)-äthyl]-n-butylketon, $C_{15}H_{22}O_3$. Kp.₂₀ 205—206°. Oxim, $C_{15}H_{23}O_3N$. Krystalle aus verd. A. F. 111—112°. — [4-Oxy-3-methoxystyryl]-i-butylketon, $C_{14}H_{18}O_3$. Mit Methyl-i-butylketon (42 Stdn. Schütteln). Kp.₂₀ 233—234,5°. Aus verd. A. schwach gelbe Krystalle vom F. 78—79°. — [β -(4-Oxy-3-methoxyphenyl)-äthyl]-i-butylketon, $C_{14}H_{20}O_3$. Kp.₁₀ 204,5—206°. Hat beißenden Geschmack. — Benzoylverb. $C_{21}H_{24}O_4$. F. 81,5—82,5°. — [β -(3,4-Dimethoxyphenyl)-äthyl]-i-butylketon, $C_{15}H_{22}O_3$. Kp.₁₇ 202°. — Oxim, $C_{15}H_{23}O_3N$. Aus verd. A. F. 114—114,5°. — Semicarbazon, $C_{16}H_{25}O_3N_3$. Aus verd. A., dann aus Ä. + PAe. F. 123,5—124,5°. — [4-Oxy-3-methoxystyryl]-tert.-butylketon, $C_{14}H_{18}O_3$. Aus Vanillin u. Pinakolin in wss. NaOH (116 Stdn.

Schütteln). Kp.₁₉ des öligen Ätherrückstandes 220—221°. — [β -(4-Oxy-3-methoxyphenyl)-äthyl]-tert.-butylketon, C₁₄H₂₀O₃. Kp.₁₆ 196,5—198°. Aus absol. Ä. F. 76 bis 80°. Von beißendem Geschmack wie die Isomeren. — Benzoylverb., C₂₁H₂₄O₄. Aus absol. A. F. 57,5—58°. — [β -(3,4-Dimethoxyphenyl)-äthyl]-tert.-butylketon, C₁₅H₂₁O₃. Aus verd. A. F. 46,5—47,5°. — Oxim, C₁₅H₂₃O₃N. Aus verd. A. F. 114,5—115,5°. — Semicarbazon, C₁₆H₂₅O₃N₃. Aus Ä., dann aus verd. A. F. zwischen 108 u. 126°, nach dem Trocknen bei 100° F. 127—128°. (The science reports of the Tōhoku imp. univ. 14. 131—42). SCHUSTER.

Hiroshi Nomura, Darstellung von Zingeron, 4-Oxy-3-methoxyphenyläthylmethylketon. Zingeron wurde analog seinen Homologen durch Red. des Kondensationsprod. von Vanillin u. Aceton mittels W. u. Na-Amalgam dargestellt. — Zingeron [β -(4-Oxy-3-methoxyphenyl)-äthyl]-methylketon, C₁₁H₁₄O₃. 50 g Vanillalaceton in 1 l W. werden allmählich mit 420 g 3%ig. Na-Amalgam unter häufigem Schütteln versetzt. Wenn sich keine Gasblasen mehr bilden, wird die Lsg. vom Hg getrennt, mit konz. HCl angesäuert, mit Ä. extrahiert, die Ä.-Lsg. mit NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet, verdampft, Kp._{15,5} des öligen Rückstandes 190,5—191,5°. Aus Ä. + PAc. Krystalle F. 40—41°. Durch Aussalzen mit NaCl erhält man noch eine kleine Menge Zingeron aus der mit Ä. extrahierten wss. Lsg. (The science reports of the Tōhoku imp. univ. 14. 143—44.) SCHUSTER.

Hiroshi Nomura und Seinosuke Hotta, Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und beißendem Geschmack. Synthese der Reduktionsprodukte von Zingeron und von Di-4-oxy-3-methoxyphenyläthylketon. (Vgl. The science reports of the Tōhoku imp. univ. 7. 67; C. 1921. I. 1016.) Vf. untersuchten einerseits die Wrkg. der CO-Gruppe, andererseits die doppelte Wrkg. der 4-Oxy-3-methoxyphenyläthyl-Gruppe des Zingerons, C₆H₅(OH)¹(OCH₃)²(CH₂CH₂COCH₃)¹ auf den beißenden Geschmack u. stellten deshalb 4-Oxy-3-methoxyphenyläthylmethylcarbinol, 4-Oxy-3-methoxyphenylbutan u. Di-4-oxy-3-methoxyphenyläthylketon dar. Die beiden ersten hatten einen beißenden Geschmack, ähnlich dem des Zingerons, aber weniger angenehm, der 3. Körper ist in festem Zustand fast geschmacklos, schmeckt etwas beißend in alkoh. Lsg. Es scheint also, daß die CO-Gruppe in der Seitenkette des Zingerons, trotzdem sie eine gewisse Wrkg. hat, nicht wesentlich für den beißenden Geschmack ist. — [β -(4-Oxy-3-methoxyphenyl)-äthyl]-methylcarbinol, C₁₁H₁₆O₃. Aus 18 g Zingeron durch Red. mit 6 g Na in 90 ccm absol. A. bei Wasserbadtemp. Nach dem Ansäuern mit HCl wird mit Ä. ausgezogen, die Ä.-Lsg. gewaschen, mit Bisulfit geschüttelt, davon getrennt, nacheinander mit W., Na₂CO₃-Lsg., W. gewaschen, getrocknet, verdampft, der ölige Rückstand im Vakuum dest. Farbloses zähes Öl, Kp.₁₇ 196—197°. — Diacetylverb., C₁₅H₂₀O₅. Öl, Kp._{15,5} 209,5—210,5°. — α -[4-Oxy-3-methoxyphenyl-n-butan, C₁₁H₁₆O₂. Aus 10 g Zingeron durch Red. mittels 35 g gekörntem, amalgamiertem Zn in verd. HCl (1:1). Nach 5std. Erhitzen auf dem Sandbad wird mit W.-Dampf dest., das Destillat mit Ä. extrahiert. Aus dem Ä.-Rückstand wird durch Dest. ein farbloses Öl erhalten. Kp._{13,5} 141—142°. — Benzoylverb., C₁₈H₂₀O₃. Aus absol. A. F. 92,5—93°. — Di-[4-oxy-3-methoxystyryl]-keton, C₁₆H₁₈O₅ bzw. C₁₆H₁₈O₅·H₂O. Aus 15 g Vanillin u. 4 ccm Aceton bei Ggw. von 30 ccm HCl (D. 1,18). Nach 6tägigem Stehen wird mit 200 ccm W. verdünnt, der grüne Nd. in einer 2%ig. NaOH-Lsg. aufgelöst, mit verd. HCl ausgefällt, rasch mit W. gewaschen, aus verd. A. umkrystallisiert. Ziegelrote Krystalle vom F. (wenn lufttrocken) 115,5—119,5°. F. nach dem Trocknen bei 78° u. 10,5—12 mm (Verlust von 1 Mol. H₂O) 141,5—142,5°. Gelb, Lsg. in NaOH rot. — Di-[β -(4-oxy-3-methoxyphenyl)-äthyl]-keton, C₁₆H₂₂O₅. Aus dem vorigen Körper mit H₂ in Ggw. von Pt-Schwarz oder mit 3%ig. Na-Amalgam u. W. Aus CH₃OH bezw. A. F. 89,5—90,5 bzw. 89—90°. — Dibenzoylverb., C₂₃H₃₀O₇, Krystalle aus CH₃OH oder A. F. 129 bis 130°. — Di-[β -(3,4-dimethoxyphenyl)-äthyl]-keton, C₂₁H₂₈O₆. Aus verd. A. F. 83,5

bis 84,5°. — Oxim, $C_{21}H_{27}O_5N$. Aus verd. A. F. 138,5—139,5°. (The science reports of the Tōhoku imp. univ. 14. 119—25.) SCHUSTER.

Junkichi Murai, *Synthese eines Homologen des Zingerons, des 4-Oxy-3-methoxyphenyläthyl-n-pentylketons*. Die Darst. dieses Körpers erfolgt analog der des niederen Homologen. — [4-Oxy-3-methoxystyryl]-n-pentylketon, $C_{15}H_{20}O_3$. Aus Vanillin u. Methyl-n-pentylketon in 5%ig. NaOH (70 Stdn. Schütteln), Krystallisieren des Rückstandes aus Ä. + PAe. Schwachgelbe Krystalle vom F. 50—50,5°. — [β-(4-Oxy-3-methoxyphenyl)-äthyl]-n-pentylketon, $C_{16}H_{22}O_3$. Kp._{5,5} 196—197°. Krystalle aus Ä. + PAe. F. 37,5—38°. Die Verb. schmeckt beißend wie Zingeron. — Benzoylverb., $C_{22}H_{28}O_4$. Aus absol. A. F. 79,5—80°. — [β-(3,4-Dimethoxyphenyl)-äthyl]-n-pentylketon, $C_{16}H_{24}O_3$. Kp.₅ 192°. — Oxim, $C_{16}H_{26}O_3N$. Aus verd. CH_3OH , F. 97,5—98°. (The science reports of the Tōhoku imp. univ. 14. 145—47.) SCHU.

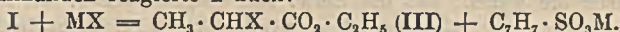
Junkichi Murai, *Synthese von m-Oxyphenyläthylmethylketon und von 3-Oxy-4-methoxyphenyläthylketon (i-Zingeron)*. Die beiden Körper wurden dargestellt, um ihren Geschmack mit dem des Zingerons zu vergleichen. Die OCH_3 -Gruppe in p-Stellung zur Seitenkette erhöht den beißenden Geschmack, denn m-Oxyphenyläthylmethylketon zeigt ihn weniger als i-Zingeron, das seinerseits ebenso beißend ist wie Zingeron. — m-Nitrostyrylmethylketon, $C_{10}H_9O_3N$. Aus 20 g m-Nitrobenzaldehyd in 200 g Aceton u. einer allmählich zugegebenen Mischung von 20 g 10%ig. NaOH u. 800 g W. Am andern Tag wird das spezif. leichtere von den beiden gebildeten festen Prodd. mit der Mutterlauge abgesehen, gewaschen, getrocknet. Schwachgelbe Krystalle aus verd. CH_3OH , F. 94—95°. — m-Aminostyrylmethylketon, $C_{10}H_{11}ON$. Durch Red. mittels Ferrosulfat nach MILLER u. RHODE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1885). Das Hydrochlorid wurde diazotiert u. verkocht zu m-Oxystyrylmethylketon, $C_{10}H_{10}O_2$. Schwachgelbe Krystalle aus Bzl., F. 95—97°. — [β-(m-Oxy-phenyl)-äthyl]-methylketon, $C_{10}H_{12}O_2$. Aus der vorst. Verb. mit 2,5%ig. Na-Amalgam. Krystalle aus Ä. + PAe., F. 85,5—86°. — Benzoylverb., $C_{17}H_{16}O_3$. Kp._{4,5} 222—223°. — Semicarbazon der Benzoylverb., $C_{18}H_{19}O_3N_3$. Krystalle aus Bzl. F. 162—162,5°. — Protocatechualdehyd, $C_7H_6O_3$. Durch Abänderung der Wegscheiderschen Darst. (Monatshefte f. Chemie 14. 382). 56 g Piperonal wurden mit 240 g PCl_5 3 Stdn. auf dem Salzbad erhitzt, am nächsten Tag 1500 ccm W. zugefügt, die Mischung 1½ Stdn. gekocht, mit Ä. extrahiert, wie üblich verarbeitet. Graue Krystalle aus Bzl. vom F. 152—153° (WEGSCHEIDER gibt an: F. 153—154°). — i-Vanillin, $C_8H_8O_3$. Durch Methylieren des Protocatechualdehyds nach BERTRAM (D. R. P. 63007). — [3-Oxy-4-methoxystyryl]-methylketon, $C_{11}H_{12}O_3$. Aus i-Vanillin u. Aceton. — Red. mit 2,5%ig. Na-Amalgam führte zu i-Zingeron [β-(3-Oxy-4-methoxyphenyl)-äthyl]-methylketon, $C_{11}H_{14}O_3$. Kp.₄ 159—160°. — Benzoyl-i-zingeron, $C_{18}H_{18}O_4$, Kp.₄ 235—236°. — Semicarbazon des Benzoyl-i-zingerons, $C_{19}H_{20}O_7N_3$. Krystalle aus Bzl. Nach dem Trocknen bei 100° u. 20 mm F. 140—140,5°. (The science reports of the Tōhoku imp. univ. 14. 149—54.) SCHUSTER.

Joseph Kenyon, Henry Phillips und Harold George Turley, *Untersuchungen über die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution*. Teil XXIV. Weitere Versuche über die Waldensche Umkehrung. (XXIII. vgl. KENYON u. BARNES, Journ. Chem. Soc. London 125. 1395; C. 1924. II. 1564.) Zur Vervollständigung des im XVII. Teil (PHILLIPS, Journ. Chem. Soc. London 123. 44; C. 1923. III. 541) gebrachten Materials studieren Vf. das opt. Verh. von „d^α-p-Tolylsulfonyloxypropionsäureäthylester, $CH_3 \cdot CH(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (I), bei verschiedenen Umsetzungen. (Es wird angenommen, daß linksdrehende Milchsäure d-Konfiguration besitzt, die Zeichen „d“ u. „l“ bezeichnen diese Konfigurationen.) Bei der Einw. der K-Salze von Carbonsäuren auf I entstanden die Carboxylderiv. des „d^α-Milchsäureesters (II) mit entgegengesetztem Drehsinn wie bei der Einw. von Acylchlorid auf den Ester. Im Falle des Benzoylderiv. war die Umkehrung

100%ig, bei $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ u. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ trat, wie in Teil XVII, teilweise Racemisation ein. Man kann nun annehmen, daß die B. von I aus II u. $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2\text{C}$ u. ebenso die B. der Acylderivv. aus II u. z. B. CH_3COCl ohne Änderung der Konfiguration stattfindet. Diese tritt also während der Einw. der K-Salze auf I ein, u. Vf. legen Wert auf die Feststellung, daß im Fall des Benzoylderiv. zum ersten Male eine „anormale“ Rk. ohne jede Nebenrk., d. h. zu 100% verlaufen ist. Die erhaltenen Resultate sind:

Acylprod.	$[\alpha]_D^{20}$ des Prod., dargestellt aus Acylchlorid u. II	K-Salz u. I	Umkehrung
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (IX)	-24,60°	+24,56°	100%
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (X)	+38,54°	-37,61°	99%
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (XI)	+51,54°	-47,63°	96%

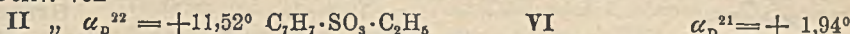
Mit Alkalihaliden reagierte I nach:



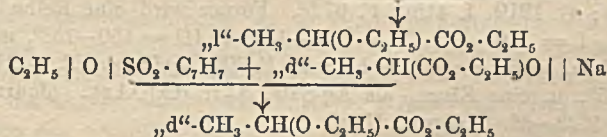
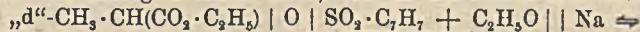
Es trat Umkehrung der opt. Drehung ein, jedoch unter erheblicher Racemisierung. Das Reaktionsschema dürfte in beiden Gruppen dem in Teil XVII (l. c.) angegebenen entsprechen. — Mit Grignardverb. entstanden nicht die erwarteten Alkylderivv., sondern Halogenderiv. nach $\text{I} + \text{MgR} \cdot \text{X} = \text{III} + \text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{Mg} \cdot \text{R}$. — Mit alkylierenden Agenzien lieferte I Alkylderivv. von entgegengesetztem Drehsinn. Mit Ausnahme von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{Na}$ fand stets beträchtliche Racemisierung statt. Die genauen Ergebnisse sind (alle Drehungen auf $l = 100$ mm bezogen):

Ausgangsmaterial	Reagens in A.	gebildete Verb.	deren Drehung
I aus II von $[\alpha]_D^{20} = -7,26^\circ$	LiCl	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (VIII)	$\alpha_D^{25} = +3,02^\circ$
I „ II „ $[\alpha]_D^{26} = +11,29^\circ$	NaBr	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (IV)	$\alpha_D^{16} = -0,80^\circ$
I „ II „ $[\alpha]_D^{20} = +11,29^\circ$	KJ	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (V)	$\alpha_D^{20} = -0,20^\circ$
I aus II von $\alpha_D^{25} = -6,94^\circ$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OMgJ}$	V	$\alpha_D^{22} = +1,88^\circ$
I „ II „ $\alpha_D^{25} = -6,94^\circ$	$\text{MgC}_2\text{H}_5\text{Br}$	IV	$\alpha_D^{30} = +17,80^\circ$
I „ II „ $\alpha_D^{25} = -6,94^\circ$	$\text{MgC}_6\text{H}_5\text{Br}$	IV	$\alpha_D^{20} = +15,84^\circ$
II „ $\alpha_D^{25} = -6,94^\circ$	PBr_5	IV	$\alpha_D^{30} = +20,6^\circ$
I aus II von $\alpha_D^{22} = +11,52^\circ$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (VI)	$\pm 0^\circ$
I „ II „ $\alpha_D^{25} = -6,94^\circ$	K_2CO_3	„	$\alpha_D^{20} = -8,7^\circ$
I „ II „ $\alpha_D^{22} = +11,52^\circ$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{ONa}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{ (VII)} \end{array} \right\}$	$[\alpha]_D^{23} = -14,56^\circ$

Na-Deriv. von



Es wird angenommen, daß die B. von VI von einer doppelten Umsetzung begleitet ist, gemäß nachstehendem Schema, wobei die punktierten Linien die Dissoziation bei der doppelten Umsetzung, die ausgezogenen Linien die Dissoziation bei der direkten B. von VI anzeigen. Man sieht, daß an der linken Seite der Gleichung



Umkehrung des Drehsinns eintreten kann, nicht jedoch auf der rechten Seite, worauf die stark verminderte Drehung von VI zurückzuführen ist. Für die B. von VII gilt das gleiche Schema, doch ist unter den gewählten Bedingungen die Sprengung von $\text{C}_6\text{H}_5 \mid \text{O} \mid \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ nur nach der punktierten Linie, nicht nach der ausgezogenen möglich, wodurch die B. von „d^c-Verb. ausgeschlossen u. ein stark drehendes Prod. erhalten wird. — Bei der Spaltung von I durch NaOH u.

Ag₂O in W. entsteht II, durch KOH u. K₂CO₃ in A. nebeneinander II u. VI. Da die genannten Agenzien I sicher an der O-S-Bindung u. nicht an der C-O-Bindung spalten, können sie keine Änderung der Konfiguration bewirken. Die Verringerung der Drehung um 20–90% weist aber auf eine solche hin; wahrscheinlich erfolgt sie in dem von SENTER u. Mitarbeitern (Journ. Chem. Soc. London 101. 2528. 2534 [1912]) angegebenen Sinne. — Vff. weisen auf Ähnlichkeiten im Verh. von I u. halogenierten Carbonsäuren hin u. erweitern das im XVII. Teil gegebene Restvalenztheorem auf diese. Aus den Verss. folgt, daß „l^{IV}-IV dieselbe Konfiguration wie „l^{IV}-I u. damit wie rechtsdrehende („l^{IV}-)Milchsäure hat. Auch aus den Verss. der Vff. u. anderer Autoren über Drehsinn der freien Säuren, ihrer Ester u. Amide sowie über die Komplexität der Rotationsdispersion muß geschlossen werden, daß linksdrehende Milchsäure zur d-Reihe der Oxycarbonsäuren gehört u. umgekehrt. Weiter beweisen die Verss., daß die Einw. von Grignardverbb. mit Änderung der Konfiguration verbunden, also komplexer Natur ist. Das steht in Einklang mit der vor der Rk. erfolgenden Addition der Verb. an das as. C-Atom von I.

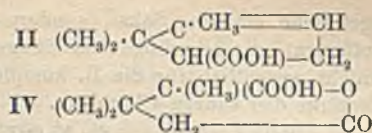
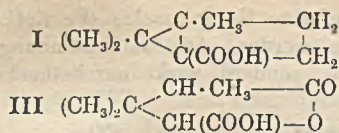
Experimentelles. d,l-Milchsäure wurde mit Morphin gespalten, das Morphin-salz der „d^{IV}-Säure über das NH₄- in das Na-Salz verwandelt. Daraus wurde durch Kochen in absol. A. mit C₇H₇·SO₃·C₂H₅ reines „d^{IV}-II, Kp.₁₀ 50°, D.₂₀²³ 1,0345, n_D¹⁹₂₀ 1,4157, n_D¹⁹₂₀ 1,4176, [α]_D²³ = +11,29° erhalten. — I aus II u. C₂H₅·SO₂Cl in Pyridin, schweres stark lichtbrechendes, farbloses Öl, Kp._{0,5} 164–166°. Angaben über [α] bei verschiedenem λ, D. u. α₄₃₅₉: α₅₄₀₁ bei Temp. von 20–100° im Original. Wurde die Rk. nicht unter sorgfältiger Kühlung ausgeführt oder ließ man I länger als 12 Stdn. mit dem salzsauren Pyridin in Kontakt, so entstanden größere Mengen VIII, Kp.₁₄ 41°, D.₂₀²⁰ 1,072, n_D¹⁸ 1,4166, α_D¹⁷ = –15,04°. Ähnlich wurde aus I von [α]_D²⁰ = –7,26° VIII von α_D¹⁷ = –10,10° erhalten. — „d^{IV}-α-p-Tolylsulfonyloxypropionsäure aus I durch Baryt u. W. u. Zers. des Ba-Salzes mit Säure, Krystalle aus einem Gemisch von Bzl. u. Bzn., bei 105° erweichend, F. 108°. Tabelle über [α]²⁵ für verschiedene λ in mehreren Lösungsm. im Original, desgl. für das Amid in A. Amid aus I u. wss. NH₃, seidige weiße Nadeln, F. 105–106°. — IX Kp.₁₂ 153°, D.₂₄²⁴ 1,112, n_D¹³₁₆ 1,5006. — X, Kp.₁₄ 160–162°, D.₁₀¹⁴ 1,001, n_D¹⁰ 1,4920. — XI, Kp.₁₀ 71–72°, D.₁₈¹⁸ 1,0442, n_D¹⁰ 1,4096. — VIII, Kp.₁₈ 48–49°, D.₂₄²⁴ 1,0720, n_D²⁰ 1,4166. — IV, Kp.₁₀ 55–56°, D.₁₀¹⁰ 1,3841, n_D¹⁰ 1,4450. — V, Kp.₁₀ 74–75°, D.₂₀²⁰ 1,6637, n_D²⁰ 1,4985. — VII, Kp.₁₀ 125–127°, D.₂₂²² 1,0620, n_D²¹ 1,4946. — VI, Kp.₁₈ 54–55°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 399–417. London, Battersea Polytechn.)

IIERTER.

James Sword, *Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Limonen*. Limonen, Kp. 175,5–176,5°, n_D¹⁵ = 1,4759, [α]_D¹⁵ = +96,89°, wird 14–18 Tage in Eg. mit Perhydrol geschüttelt. (Vf. nimmt an, daß die Essigsäure unter B. von Peressigsäure an der Rk. beteiligt ist.) Es entsteht in geringen Mengen *Terpinhydrat*, F. 116–117°, u. *Δ⁸⁽¹⁰⁾-p-Menthen-1,2-diol* (vgl. PRILESCHAJEW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4814; C. 1910. I. 418), F. 67,5°. Ferner wird eine Reihe von ungesätt. Verbb., Kpp.₁₀ I = 110–112°, II = 140–143° u. III = 150–153°, isoliert, welche Na-Verbb. geben, sowie ein *p-Nitrobenzoat*, F. 79°, *Hydrobromid*, C₁₀H₁₀·2HBr, aus A., F. 44–45°, u. eine *Säure*, als Ag-Salz, C₁₀H₁₂(COOAg)₂. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1632–33. Glasgow, Univ.)

TAUBE.

Juan Pedigo Charles Chandrasena, Christopher Kelk Ingold und Jocelyn Field Thorpe, *Die Struktur der α-Campholytsäure. Eine Berichtigung*. Für die α-Campholytsäure kommen Formeln I u. II in Betracht. In einer früheren Arbeit (Journ. Chem. Soc. London 121. 1542; C. 1923. I. 1121) haben Vff. sich für Formel I entschieden, indem sie die α-Campholytsäure zu der Lactonsäure III oxydiert haben. Es stellt sich nun heraus, daß der Lactonsäure nicht Formel III, sondern

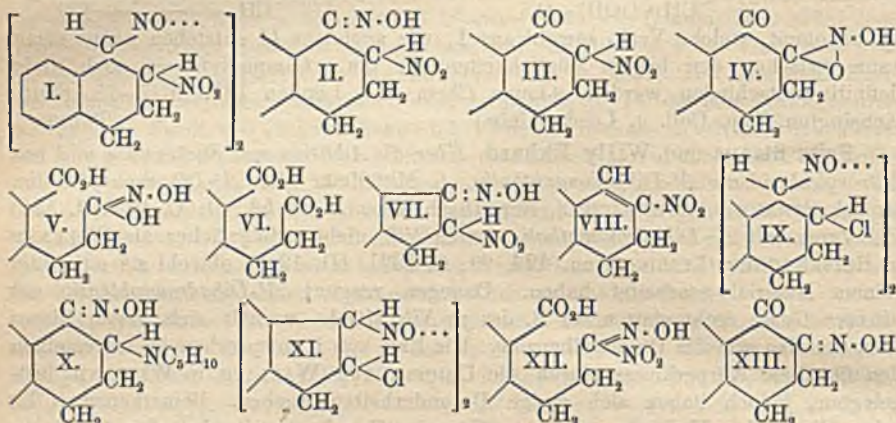


IV zukommt, welche Verb. sowohl aus I, wie auch aus II entstehen kann, somit kann zwischen den beiden Möglichkeiten für die α Campholytsäure noch nicht definitiv entschieden werden. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1677—78. South Kensington, Imp. Coll. u. Leeds, Univ.)

TAUBE.

Fritz Straus und Willy Ekhard, *Über die Addition von Stickoxyden und von Nitrosylchlorid an Δ^1 -Dihydronaphthalin*. 5. Mitteilung über Δ^1 -Dihydronaphthalin. (4. vgl. STRAUS u. ROHRBACHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 40; C. 1921. I. 534.) Bei Verss. mit Δ^2 -Dihydronaphthalin waren Vf. nicht erfolgreicher als WIELAND u. REISENEGGER (LIEBIGS Ann. 424. 89; C. 1921. III. 1243), obwohl sie mit völlig reinem Material gearbeitet haben. Dagegen reagiert Δ^1 -Dihydronaphthalin mit nitrosen Gasen recht glatt unter B. des *ps*-Nitrosits I., verhält sich gegen dieses Reagens also wie die Propenylbenzole. Die Rkk. von I. entsprechen im allgemeinen den für diese Körperklasse durch die Unterss. von WALLACH u. WIELAND festgelegten, jedoch haben sich einige Besonderheiten ergeben. Bemerkenswert ist schon die leichte Umlagerung in das Nitroxim II., die bereits bei der trockenen Substanz bald einsetzt u. zur Folge hat, daß II. zum Hauptprod. wird, wenn man die Rk. mit N_2O_3 in Eg. vornimmt. Dabei dissoziiert I. keineswegs leicht in das Monomere, u. auch der Übergang in II. ist nicht von Grünfärbung begleitet, so daß die Sprengung der $(\text{NO})_2$ -Gruppe wahrscheinlich erst durch den H erfolgt. — II. wird von verd. H_2SO_4 äußerst glatt zu 2 Moll. NH_2OH u. *Hydrozimt-o-carbonsäure* (VI.) aufgespalten, ohne daß sich als Zwischenprod. eine Nitroverb. nachweisen ließe. Hier ist besonders bemerkenswert die Ablösung auch des zweiten N-At. als NH_2OH u. zweifellos auf besondere Verhältnisse im partiell hydrierten Sechsring zurückzuführen. Denn aacyl. Nitroxime werden glatt zu Nitroketonen verseift, während beim nächst niederen Ringhomologen, dem *1-Oximino-2-nitrohydrinden* (VII.) von DENNSTEDT u. AHRENS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 1332 [1895]), unter denselben Bedingungen der N nur teilweise als NH_2OH austritt, ein stark kuppelndes Nitroprod. nachweisbar u. die VI. analoge Phenyllessig-o-carbonsäure nicht auffindbar ist. Die Aufspaltung von II. zu VI. verläuft wahrscheinlich über die Zwischenstufen III., IV. u. V. — Von KOH wird I. ebenso glatt wie die *ps*-Nitrosite der Propenylbenzole in untersalpetrige Säure u. VIII. gespalten, verhält sich dagegen abweichend gegen Piperidin, das es ebenfalls in VIII. überführt, u. Anilin, das es in II. umlagert. Red. von VIII. zu β -Tetralonoxim beweist die Stellung des NO_2 u. damit auch die Konst. von I. — Viel weniger glatt bildet sich aus Δ^1 -Dihydronaphthalin u. Nitrosylchlorid das *Bisnitrosochlorid*, für welches Formel IX., entsprechend I. u. den Propenylbenzolderivv. von WALLACH (LIEBIGS Ann. 332. 330 [1904], angenommen wird. Es ist allerdings auffallend, daß es von Piperidin nicht analog I. gespalten wird, sondern mit demselben das *Nitrolamin* X. bildet. Gleiche Bedenken gelten für das Indenanalogen XI. von DENNSTEDT u. AHRENS (l. c.). — Die Darst. des aus II. nicht erhältlichen *ac*-2-Nitro- α -tetralons (III.) wurde auch vom α -Tetralon aus versucht, doch konnte nur ein labiles K-Salz der aci-Form von III. erhalten werden, während die freie Verb. ungemein zersetzlich ist. Als Zers.-Prod. wurde die *Nitrolsäure* XII. gefaßt, offenbar entstanden durch die Wrkg. abgespaltener HNO_3 . — Keine Schwierigkeit bietet die Darst. des 2-Oximino- α -tetralons (XIII.) aus α -Tetralon, doch konnte es weder in 1,2-Diketotetralin noch in dessen Dioxim übergeführt werden. Es unterscheidet sich vom β -Nitroso- α -naphthol (β -Naphthochinon-2-oxim) nur durch ein Mehr von 2H u. bildet wie letzteres nicht

nur gelbliche einfache Salze, sondern auch gefärbte Komplexsalze (Fe tiefblau, Co rotbraun), die allerdings von Essigsäure zers. werden. Die Lückenbindung ist also nicht wesentlich für die B. komplexer Salze, sondern wirkt nur bathochrom u. verstärkt den sauren Charakter.

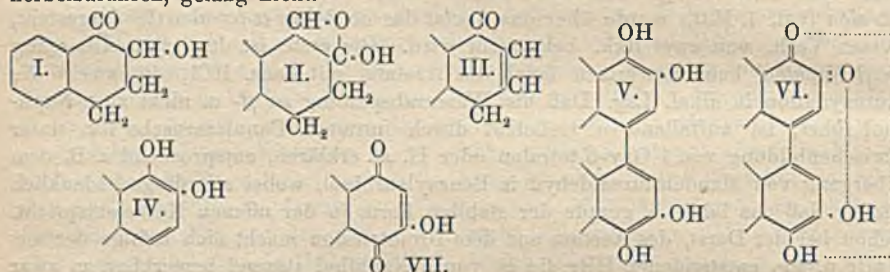


Δ¹-Dihydronaphthalin. Nach v. BRAUN u. KIRSCHBAUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 601; C. 1921. I. 899) bromiertes Tetralin wird nach Erstarren unter Eiswasser abgesaugt, abgepreßt, aus PAe. umkristallisiert u. das Dibromtetralin in sd. Ä. + etwas A. mit verkupfertem Zn-Staub entbromt. — *Δ¹-Dihydronaphthalin-ps-nitrosit*, (C₁₀H₁₀O₃N₂) (I). Das vorige wird in PAe. mit verd. H₂SO₄ unterschichtet u. tropfenweise mit 4 Moll. NaNO₂ versetzt. Sofort reines Krystallpulver, Zers.-Punkt 95–96°, ll. in Tetrachloräthan, aus dem es mit PAe. unverändert ausfällt, zl. in Chlf., Aceton, sonst unl. Ist im Vakuum nach 2½ Monaten völlig in II. übergegangen. Durch Eintragen in sd. alkoh. Anilinlsg. entsteht ebenfalls II., mit Piperidinlsg. VIII. — Leitet man N₂O₃ in die äth. Lsg. des KW-stoffs, so erhält man höchstens 20% I., ferner eine Verb. vom F. 171–172° (Zers.), die auch bei der Einw. von NO₂ in den KW-stoff entsteht (vgl. unten), u. VIII. — *ac. 2-Nitro-Δ¹-dihydronaphthalin*, C₁₀H₉O₂N (VIII). Durch Eintragen von I. in eisk. 10%ig. alkoh. KOH, mit W. verd. u. ansäuern. Citronengelbe, zimmtähnlich riechende Spieße aus verd. CH₃OH, F. 52°, addiert sehr langsam Br. Liefert bei der Red. mit Zn-Staub u. Eg. hauptsächlich β-Tetralonoxim (vgl. 4. Mitt.), daneben eine in CH₃OH unl. Verb. vom F. 206° (Zers.). — *ac. 1-Oximino-2-nitrotetralin*, C₁₀H₁₀O₃N₂ (II.). 1. Aus dem KW-stoff in Eg. mit 4 Moll. NaNO₂ bei 0°. Dabei fällt I. (16–17%) aus, das Filtrat wird mit W. gefällt. 2. Durch Eintragen von I. in sd. A. u. Füllen mit W. Pyramiden aus Bzl., F. 136,5° (Zers.), ll. in A., Ä., Aceton, Eg. — *Δ¹-Dihydronaphthalinbisnitrosochlorid*, (C₁₀H₁₀ONCl)₂ (IX). Das stark gekühlte Gemisch von KW-stoff u. Amylnitrit wird tropfenweise mit eisk. konz. HCl versetzt, nach Zusatz von etwas CH₃OH dekantiert u. mit Ä. verrieben. Ausbeute höchstens 15%. Krystallmehl, l. in k. Clf., aus diesem + CH₃OH oder aus sd. Bzl. umkristallisierbar, Zers.-Punkt 128–129° (von der Art des Erhitzens abhängig). — *Nitrolamin* C₁₅H₂₀ON₂ (X). Mit Piperidin in sd. A., vorsichtig W. zusetzen. Nadelchen aus A., F. 171–172°, sll. in Ä., Aceton, wl. in Bzl., unverändert l. in verd. Säuren. — *Indenbisnitrosochlorid*, (C₉H₉ONCl)₂ (XI). Durch Zutropfen von konz. HCl zu Inden + Äthylnitrit in Eg. (Kühlung), Öl mit Ä. verreiben. Ausbeute 30%. Rötliches Krystallpulver, aus Chlf. + Ä. unter Verlust umkristallisierbar, dann Sternchen, Schwarzfärbung gegen 180°. — *Nitrolamin* C₁₄H₁₈ON₂. Mit Piperidin. Nach Umfällen aus verd. Essigsäure + NH₄OH Spieße aus CH₃OH, F. 155–156°. —

Durch Einleiten von NO_2 in eine Acetonlsg. des KW-stoffs erhält man dieselbe Verb. wie mit N_2O_5 in Ä. (vgl. oben). Krystallmehl aus Bzl., F. 172—173° (Zers.). Gibt mit methylalkoh. KOH oder Piperidin 30—40% VIII. — 2-Oximino- α -tetralon, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ (XIII). Man setzt unter Eiskühlung mol. Mengen α -Tetralon + Amylnitrit in Ä. zur Lsg. von 1 Mol. K + 2 Moll. A. in Ä., saugt nach 12 Stdn. das K-Salz (rotbraunes Pulver, helle Nadeln aus A., ll. in W., CH_3OH) ab u. zerlegt es mit stark verd. HCl. Nadeln aus Bzl., F. 140° (Zers.), ll. in CH_3OH , h. Bzl., sd. W., wl. in Ä., unl. in PAe. u. Soda, recht beständig. — Ersetzt man im vorigen Vers. das Amylnitrit durch Äthylnitrat, so erhält man *aci-Nitro- α -tetralonkalium* (nach III.) als bräunlichrotes krystallin. Pulver. Kuppelt in ätzalkal. Lsg. mit Diazobenzolsulfosäure blautichig rot. Beim Umkrystallisieren aus A. entsteht KNO_3 . Bei der Zerlegung der wss. Lsg. mit 5% ig. H_2SO_4 wurde gelegentlich das freie III. (vermutlich *aci-Form*) als grünlicher Nd., F. 71° (Zers.), erhalten, der wie das K-Salz kuppelte, sich nur in k. Tetrachloräthan löste u. sich beim Umkrystallisieren zersetzte. Bei anderen Verss. blieb beim Lösen des Rohprod. in Bzl. nur wenig γ -Phenylpropyl- α -nitrolsäure-*o*-carbonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$ (XII.), zurück, seidige Nadelchen aus CH_3OH , Zers.-Punkt 104—106° (je nach Art des Erhitzens), alkal. Lsgg. gelb, kuppeln nicht. (LIEBIGS Ann. 444. 146—64.) LINDENBAUM.

Fritz Straus, Otto Bernouly und Paul Mautner, Über alicyclisches 2-Oxy- α -tetralon und β -Naphthohydrochinon; ein Beitrag zur Autoxydation mehrwertiger Phenole. 6. Mitt. über Abkömmlinge hydrierter Naphthaline. (5. vgl. vorst. Ref.) [Im Original befinden sich durchweg die falschen Benennungen 1-Oxy- u. 1-Brom- α -tetralon statt 2-Oxy- u. 2-Brom- α -tetralon. D. Ref.] Aus dem *ac. 2-Brom- α -tetralon* (vgl. 4. Mitt.) wurde über das Acetat das *ac. 2-Oxy- α -tetralon* (I.) dargestellt, dessen Verh. von zwei Rkk. beherrscht wird. Die erste ist der glatte Übergang in β -Naphthol beim Erwärmen (auch des Acetats) mit konz. HCl, die zweite die Autoxydation in alkal. Lsg. Daß die Wasserabspaltung zu β - u. nicht zu α -Naphthol führt, ist auffallend u. vielleicht durch intramol. Cannizzarorsche Rk. unter Zwischenbildung von 1-Oxy- β -tetralon oder II. zu erklären, entsprechend z. B. dem Übergang von Mandelsäurealdehyd in Benzoylcarbinol, wobei allerdings bedenklich bleibt, daß das labile I. gerade der stabilen Form in der offenen Kette entspricht. Schon bei der Darst. des Acetats aus dem Bromtetralon macht sich infolge der aus NaBr u. Eg. entstandenen HBr die B. von β -Naphthol störend bemerkbar, u. zwar ist es hier (u. nur hier) stets von etwas α -Naphthol begleitet. Dieses entsteht durch HBr-Abspaltung aus dem Bromtetralon (Zwischenprod. III.), u. zwar ausschließlich, wenn man das Alkaliacetat in alkoh. Lsg. zur Einw. bringt, in der die B. von HBr unmöglich ist. — Die Autoxydation von I. in ätzalkal. Lsg. setzt unter Selbsterwärmung ein u. durchläuft die Farben Gelb, Braun, Grün u. Orange. Jede derselben entspricht einer bestimmten Oxydationsstufe, u. der ganze Vorgang läßt sich stufenweise verfolgen, wenn man die Umsetzungen mit auf stochiometr. O-Mengen abgemessenen Luftmengen vornimmt. Mit 1 At. O liefert I. (bez. das Acetat, das vom Alkali sofort verseift wird) über 60% β -Naphthohydrochinon (IV.), dieses mit $\frac{1}{2}$ At. O 80% 3,4,3',4'-Tetraoxy-1,1'-dinaphthyl (V.) u. dieses mit 1 At. O fast quantitativ 1,1'-Dinaphthylchinhydron (VI.), wobei auffällt, daß unter gleichen Bedingungen einmal Kernkondensation, das andere Mal Chinonbildung stattfindet. Das Endprod. der Oxydation ist Naphthalinsäure (VII.), deren B. aber ein noch recht undurchsichtiger Vorgang ist. Denn bei der Autoxydation von VI. erhält man sie neben unaufgeklärten Prodd. mit höchstens 10% Ausbeute, die um so besser wird, je weiter man mit der Einw. von überschüssigem O gegen den Anfang der Reihe zurückgeht (aus V. 15—20%, aus IV. u. I. 50—60%). Offenbar führt von den Anfangsstufen zu VII. unter Umgehung von VI. ein zweiter Weg, dessen Geschwindigkeit vom O-Überschuß zu Beginn abhängt. — Weiter wurde die Frage geprüft, ob

u. wieweit bei entsprechender O-Dosierung V. u. VI. unter Überspringen der vorangehenden Stufen erhältlich sind. Dazu wurden die Geschwindigkeiten der Aufnahme abgemessener O-Mengen am Unterdruck eines Manometers gemessen u. graph. dargestellt. Die Übergänge IV. \rightarrow V. u. V. \rightarrow VI. verlaufen gleich schnell, die Weiteroxydation von VI. viel langsamer. Damit stimmt gut überein, daß aus IV. mit 1—2 Att. O Gemische von V. u. VI. (Höchstausbeute an VI. 55% bei 1,5 Att. O) entstehen, u. daß es gleich ist, ob man diese O-Mengen auf einmal oder in mehreren Portionen zugibt. Daß IV. mit $\frac{1}{2}$ O quantitativ V. liefert ohne Beimengung von VI. u. entsprechend unverändertem IV., liegt daran, daß IV. von VI. zu V. dehydriert wird, wie durch Umsetzung mol. Mengen in alkal. Lsg. in II-Atm. festgestellt wurde. Was die Autoxydation von I. betrifft, so verläuft die Stufe I. \rightarrow IV. viel langsamer als IV. \rightarrow V. u. V. \rightarrow VI. Noch langsamer wird der O aufgenommen, wenn er gleich im Überschuß zur Verfügung steht, wodurch die oben gemachte Annahme eines zweiten Oxydationsvorganges gestützt wird. Tatsächlich ließen sich mit 4 Att. O schon 10% VII. isolieren, während VI. bei Überschuß von O überhaupt nicht zu fassen war. Auch ist es bei I. nicht gleichgültig, ob der O im ganzen oder stufenweise zur Wrkg. gelangt, denn in letzterem Falle verlaufen die Kurven anders, u. es bildet sich auch VI. — Für das Chinhydron wäre außer VI. auch die aus je 1 Mol. 1,1'-Dinaphthylidichinon u. V. bestehende dimol. Formel denkbar. Tatsächlich bildet es sich auch aus diesen Komponenten in Eg., aber in einer Art, die mehr für wechselseitige Oxydation u. Red. als für Addition spricht. Eine Entscheidung durch Methylierung herbeizuführen, gelang nicht.



2-Brom- α -tetralon, $C_{10}H_8OBr$. 1. Aus 1-Oxy-2-bromtetralin (vgl. 4. Mitt.) mit 4—5 Moll. Bichromat, 1 Stde. bei 60°, 2 Stdn. bei 80°, mit Bicarbonat entsäuern. 2. Durch Bromieren von α -Tetralon in Eg. bei Zimmertemp. $Kp_{0,5-1}$ 124°, Nadeln aus wenig CH_3OH , F. 40°, ll. in CS_2 , Bzl., wl. in PAe. Verss., das Br direkt gegen OH auszutauschen, führten nicht zum Ziel; sd. W. oder Ag_2O greifen nicht an; methylalkoh. KOH (langsamer CH_3ONa -Lsg.) nimmt zwar das Br quantitativ heraus, aber es bildet sich viel α -Tetralon, u. in der Lsg. befindet sich Hypobromit. — *2-Acetoxy- α -tetralon*, $C_{12}H_{12}O_3$. Aus dem vorigen mit 3 Moll. wasserfreiem Na-Acetat in sd. Eg. (3 Stdn.), auf Eis, ausäthern, mit Bicarbonat entsäuern, aus CH_3OH umkrystallisieren. Ausbeute ca. 35%, die Mutterlauge enthalten α - u. β -Naphthol. Prismen, F. 74,5—75°, Kp_{20} 180° (Zers.), ll. in k. Ä., Eg., Bzl., w. A., PAe. H_2SO_4 -Lsg. farblos. Die hellgelbe Lsg. in KOH autoxydiert sich an der Luft. Reduziert Fehlingsche Lsg. momentan. Bleibt beim Kochen mit Na-Acetat in Eg. unverändert, bei Zusatz von KBr bildet sich β -Naphthol, frei von α -Naphthol. Wird von sd. W. nicht, wohl aber unter Druck bei 150° verseift. — *ac. 2-Oxy- α -tetralon*, $C_{10}H_8O_2$ (I). Zur im H-Strom ausgekochten u. erkalteten Lsg. von 2 Moll. K_2CO_3 in verd. CH_3OH gibt man eine Lsg. des vorigen in CH_3OH , säuert nach 2 Stdn. mit 10%ig. H_2SO_4 an, gibt NaCl zu u. äthert aus. $Kp_{0,1}$ 93°, Krystalldrusen, F. 36—36,5°, sl. außer in PAe., färbt sich allmählich bräunlich u. zerfließt, kann

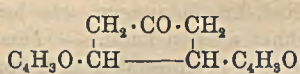
dann aber durch Dest. wiedergewonnen werden. Red.-Erscheinungen wie beim Acetat, in das es mit Acetanhydrid- H_2SO_4 zurückgeführt werden kann. — *Dimol. 2-Piperido- α -tetralon* (?), $C_{30}H_{38}O_2N_2$ oder $C_{30}H_{36}O_2N_2$. Aus Bromtetralon u. 2 Moll. Piperidin in CH_3OH bei Zimmertemp. unter Luftzutritt (auch hier entsteht wie mit KOH reichlich α -Tetralon). In H-Atm. tritt keine Rk. ein. Nadelchen aus CCl_4 - CH_3OH , F. 242,5—243° (Zers.), ll. in Ä., Bzl., CCl_4 , Essigester, wl. in CH_3OH , PAe., l. in verd. HCl. Mit KOH entsteht eine grasgrüne, in Ä. l. Substanz, mit mehr KOH Umschlag in Orange. — Für die Autoxydationsverss. wurde die Substanz in wenig CH_3OH gel., mit einem großen Überschuß wss.-alkoh. KOH versetzt u. mit Luft geschüttelt (meist genügen 5 Min). Zur Dosierung des O wurden Gefäße von 200—250 ccm Fassungsraum benutzt u. die Substanz so bemessen, daß die im freien Vol. enthaltene O-Menge dem gewünschten Verhältnis entsprach. Zur stufenweisen Oxydation diente ein geeigneter Hahnverschluß. Schließlich wurde im CO_2 -Strom mit verd. H_2SO_4 angesäuert. — Die Literaturangaben über β -Naphthohydrochinon (IV.) sind dahin zu ergänzen, daß die von LIEBERMANN u. JACOBSON (LIEBIGS Ann. 211. 58) beschriebene Form von F. 58—60° ein *Monohydrat*, $C_{10}H_8O_2 + H_2O$, ist, das leicht in die von BAMBERGER, BAUM u. SCHLEIN (Journ. f. prakt. Ch. 105. 274; C. 1923. III. 141) beschriebene wasserfreie Form überführbar ist. Letztere gibt beim Umkrystallisieren aus SO_2 -haltigem W. wieder das Hydrat, dieses aus Lg. oder besser CS_2 die wasserfreie Form, Nadeln, F. 103—104° nach Beschlagen der Röhrenwand bei ca. 95°. — *3,4,3',4'-Tetraoxy-1,1'-dinaphthyl*, $C_{20}H_{14}O_4$ (V.). Außer durch Autoxydation von IV. auch durch Red. von VI. mit gesätt. wss. SO_2 -Lsg. Fleischfarbige Nadelchen aus SO_2 -haltiger 30%ig. Essigsäure, F. 205—210° (Zers.) (nicht 176—178°, wie nach STENHOUSE u. GROVES, LIEBIGS Ann. 194. 208 [1878]). Wird von HNO_3 glatt zu *1,1'-Dinaphthylidichinon*, orangefarbene Nadelchen, F. 300° (Zers. bei 305°), oxydiert. — *Tetraacetylverb.*, $C_{28}H_{22}O_8$, Nadelchen aus Eg., wl. in A., Ä., Aceton, unl. in Bzl. Wird bei 137° weich u. schm. bei 140—141° zu einem zähen, von Luftbläschen getriebten Glase (den von KORN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 3025 [1884], angegebenen u. von BAMBERGER u. Mitarbeitern (l. c.) bestätigten F. 165—166° haben Vf. nicht beobachtet). — *Tetramethyläther*, $C_{24}H_{22}O_4$. Mit $(CH_3)_2SO_4$ in H-Atm. Kp._{0,07} 200—220°, Blättchen aus A., F. 145—147°, ll. außer in A., PAe. H_2SO_4 -Lsg. blauviolett. — *1,1'-Dinaphthylchinhydron*, $C_{20}H_{12}O_4$ (VI.), schwarzblaue, metallglänzende Blättchen aus sd. Eg. + h. W., F. 250—252° (Zers. bei 255°) nach Sintern bei 245°. Die B. aus Dinaphthylidichinon u. Alkali nach KORN (l. c.; vgl. auch HOOKER u. WALSH, Journ. Chem. Soc. London 65. 323 [1894]) tritt auch unter H ein. (LIEBIGS Ann. 444. 165—94. Berlin, Handelshochsch. u. Breslau, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

A. Fujita, *Kondensation von β -Ketonsäureestern mit Dichloräther*. *Acetondicarbonsäureester* kondensiert sich mit *Dichloräthyläther* in Ggw. von NH_4OH zu *Furan-2-essig-3-carbonsäureester*. *Freie Säure*, Krystalle, F. 208°. — *Benzoylessigester* liefert in Ggw. von 10%ig. NH_4OH *2-Phenylfuran-3-carbonsäureester*. *Freie Säure*, Schuppen, F. 163°. Mit 25%ig. NH_4OH entsteht hauptsächlich *2-Phenylpyrrol-3-carbonsäureester*. Da die freie Säure nicht rein erhalten werden konnte, wurde sie durch Sublimation in das bekannte *2-Phenylpyrrol*, Blättchen, F. 129°, übergeführt. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. Nr. 519. 4—5.)

LINDENBAUM.

A. Fujita, *Über einige Furan-derivate*. Bei der Red. von *Furfuralaceton* mit Na-Amalgam entsteht *Furfurylaceton*, $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (daneben etwas hohsd. dimol. Prod.). *Oxim*, Öl, Kp.₃ 119°, Kp.₁₁ 130—131°. Wird von Na-Amalgam u. Essigsäure reduziert zu β -Amino- δ -furylbutan, $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, Kp.₁₉ 86—87°; Chlorhydrat, hygroskop., mydriat. wirkende Krystalle, F. 80—81°; Benzoylverb., Nadeln, F. 115°. — Bei der Red. von *Difurfuralaceton* mit Na-Amalgam entsteht hauptsächlich *Difurfurylaceton*, $C_{13}H_{14}O_3$, Kp.₃ 148—149°, da-

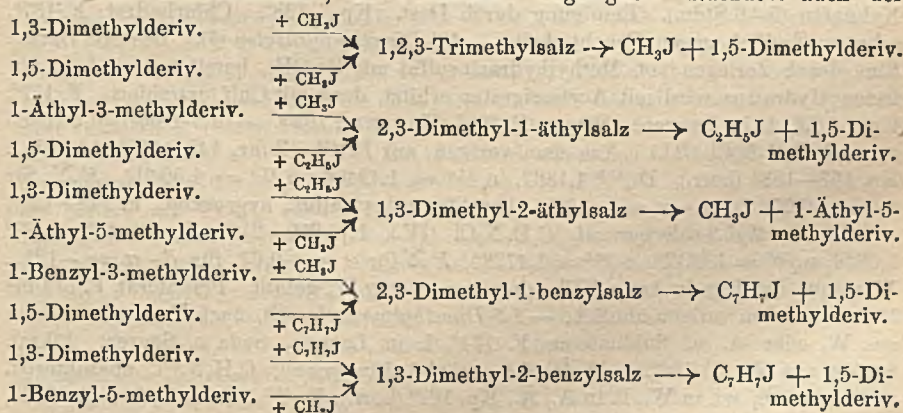


neben Verb. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3$, vielleicht *Difurylpentanon* (nebensteh.), hellgelbe Nadeln, F. 188°, wl. in Ä. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. Nr. 519. 5.) LB.

K. v. Auwers, *Über die Isomerieverhältnisse in der Pyrazolreihe*. III.—V. Mitt. (II. vgl. v. AUWERS u. SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 528; C. 1925. I. 1989.) III. **K. v. Auwers** und **F. Niemeyer**, *Über das 3,5-Methylchlorpyrazol und seine Alkylderivate*. Während v. AUWERS und BROCHE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3880; C. 1923. I. 436) festgestellt hatten, daß 1,5-Dimethylpyrazol nicht existenzfähig ist, erhielt ROJAHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2959; C. 1923. I. 439) aus dem Na-Salz des 3-Methyl-5-chlorpyrazols (I.) u. CH_3J nicht das von HADANK (Dissert. Rostock [1908]) dargestellte 1,3-Dimethyl-5-chlorpyrazol (III.), sondern nur das isomere 1,5-Dimethyl-3-chlorpyrazol (IV.) u. analog das Äthyl- u. Benzylderiv. Das Cl würde demnach die Stabilitätsverhältnisse der Alkylpyrazole tiefgreifend verändern. Diese Tatsachen erforderten die Feststellung der von ROJAHN nicht bewiesenen Konst. seiner Dialkylchlorpyrazole, umso mehr, als Raumisomerie nicht von vornherein auszuschließen war. Nachdem Verss. zur direkten Synthese von IV. gescheitert waren, wurde der indirekte Weg über die quartären Salze eingeschlagen. Wenn der Rojahn'schen Verb. Formel IV. zukommt, so mußte sie mit CH_3J sehr wahrscheinlich dasselbe 1,2,3-Trimethyl-5-chlorpyrazoliumjodid (V., R u. R' = CH_3) geben wie III., was auch der Fall ist. Ebenso sind die Bromide u. die durch Umsetzung der Jodide mit AgCl erhaltenen Chloride ident. Diese Salze wurden bereits von MICHAELIS u. LACHWITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2106 [1910]) beschrieben. Das Jodid liefert mit w. wss. oder alkoh. KOH das lange bekannte 1,2,3-Trimethylpyrazolon-(5) (1-Methylantipyryn), das zum Vergleich durch Methylieren von 3-Methyl- u. 1,3-Dimethylpyrazolon-(5) dargestellt wurde. Um aber die Konst. dieser Verb. u. obiger quartärer Salze ganz sicher zu stellen, wurde sie durch Erhitzen von Acetessigester u. s. Dimethylhydrazin auf 100° synthetisiert u. dann mit POCl_3 bei 140° in obiges Trimethylchlorpyrazoliumchlorid (1-Methylantipyrynchlorid) übergeführt. Damit ist die Strukturisomerie der beiden Dimethylchlorpyrazole im Sinne der Formeln III. u. IV. erwiesen. — Weniger geklärt ist die Konst. des Methylchlorpyrazols, da es nach I. u. II. formuliert werden kann. Methyliert man es nach ROJAHN (Na-Salz + CH_3J in absol. Ä.), so entsteht allerdings ausschließlich IV., aber schon in feuchtem Ä. daneben auch etwas III. Noch mehr III. erhält man nach anderen Methylierungsverf.: $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ + Alkali, Na-Salz + Toluol-p-sulfosäuremethylester, Ag-Salz (enthält freies I.) + CH_3J , Diazomethan. Freies I. (II.) liefert demnach III. u. IV., Salz bei Ausschluß von W. nur IV. Trennung der Isomeren zunächst durch Dest., schließlich durch die Perchlorate, indem man zur Lsg. in viel Chlf. HClO_4 + Acetanhydrid gibt u. mit Ä. verd.; das Salz von III. fällt aus, das andere wird aus Aceton + Ä. gefällt. Pikrate bilden III. u. IV. nicht. Verss., das Cl in III. u. IV. durch H zu ersetzen, schlugen fehl. — Auch die Methylierung des 3-Methylpyrazolons-(5) verläuft je nach den Arbeitsbedingungen verschieden. Mit CH_3J allein bei 100° entstehen 1,3-Dimethyl- u. 1,2,3-Trimethylpyrazolon-(5), in Ggw. von Alkali nach ROJAHN letzteres u. 1,5-Dimethylpyrazolon-(3). Alkali begünstigt auch hier die B. von 1,5-Deriv. Der von ROJAHN einmal erhaltenen Substanz vom F. 181—182° sind Vf. nicht begegnet. Äthylierung von I. (II.) mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ in Ggw. wss. Lauge oder in $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ -Lsg. liefert 1,3- u. 1,5-Deriv. nebeneinander. Trennung wie oben. Die hochsd. Verb. ist zweifellos das 1,5-Deriv., da sie ROJAHN aus dem Na-Salz bei Ausschluß von W. erhalten hat. Ein Gemisch der Äthylderiv. entsteht auch aus III. oder IV. u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (100°, 12 Stdn.) unter Verdrängung von CH_3 durch C_2H_5 ; letztere tritt mit A. allein oder mit A. + HJ nicht ein. — Bei der Benzylierung entstehen sowohl aus freiem I. (II.) u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (erst kochen, dann $\frac{1}{2}$ Tag bei 180°) als aus

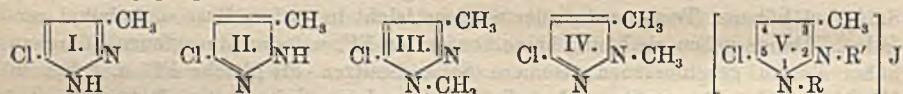
dem Na-Salz in Ä. (ROJAHN) Gemische beider Benzylderiv., aber nach dem ersten Verf. überwiegt das tiefsd., nach dem zweiten das hochsd. Trennung durch Dest., dann durch die Chlorhydrate in Ä. + HCl-Gas, da die Basen weder Pikrate noch Perchlorate bilden. Das hochsd. Deriv. ist ident. mit der von BOSZ (Dissert. Rostock [1909]) beschriebenen Verb., aber zweifellos nicht das 1,3-, sondern das 1,5-Deriv. Denn wie ein Vergleich der Konstanten der 3 Paare isomerer Dialkylchlorpyrazole zeigt, scheinen die 1,3-Deriv. immer die niedrigeren, die 1,5-Deriv. die höheren Kpp., D.D. u. Indices zu besitzen. Dagegen lassen sich aus den E_{Σ} -Werten keine Schlüsse auf die Konst. ziehen, was den Erfahrungen von v. AUWERS u. KOHLHAAS (LIEBIGS Ann. 437. 54; C. 1924. II. 2257) entspricht. Zu aller Sicherheit wurde noch die Synthese der beiden Benzylderiv. versucht. Aus 3-Methylpyrazolon-(5), Na u. C_7H_7Cl (Wasserbad) entsteht ein Gemisch, das sich mit A. in das bekannte 1-Benzyl-3-methylpyrazolon-(6) u. das isomere 1-Benzyl-5-methylpyrazolon-(3) (von BOSZ unrein erhalten) trennen läßt. Ersteres liefert mit $POCl_3$ (Rohr, 140°) das obige niedrigsd. Benzylderiv., dessen Konst. als 1,3-Deriv. damit bewiesen ist, letzteres reagiert bei derselben Temp. nicht mit $POCl_3$ u. verkohlt bei höherer. Bei der Einw. von C_7H_7Cl ohne Alkali auf 3-Methylpyrazolon-(5) entstehen zwei andersartige Verbb., Stäbchen aus verd. CH_3OH , F. 142—143°, unl. in NaOH, mit scheinbar 3 Benzylgruppen, u. Nadelchen aus verd. A., F. 154—155°, l. in NaOH, NH_4OH u. Mineralsäuren, unl. in Soda.

Zur Ergänzung dieser Unterss. u. zur Ermittlung der Haftfestigkeit der Alkyle wurden die aus den tertiären Basen hervorgehenden quartären Jodide untersucht. Nimmt man an, daß das J ionogen an den ganzen Komplex gebunden ist, so entsprechen die Salze der allgemeinen Formel V. Danach sollten im Sinne von III. u. IV. strukturisomere Pyrazole mit dem gleichen Jodalkyl strukturverschiedene, mit passend ungleichen Jodalkylen „über Kreuz“ ident. Jodide liefern (vgl. v. AUWERS u. DÜESBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1186; C. 1920. III. 345). Erhebliche experimentelle Schwierigkeiten waren zu überwinden. CH_3J lagert sich an die Methyl- u. Äthylderiv. glatt, an die Benzylderiv. unvollkommen an; für die Addition von C_2H_5J u. C_7H_7J an III. u. IV. muß jeweils die passende Temp. ermittelt werden, bei der die Rk. ohne Verdrängung von CH_3 erfolgt. Bei der Entscheidung über Identität oder Isomerie versagt die übliche F.-Methode, weil diese Salze bei höherer Temp. mehr oder weniger leicht in tertiäre Base u. Jodalkyl zerfallen. Daher geben sie häufig keine konstanten FF. u. schm. im offenen Röhrchen höher als im geschlossenen; isomere Salze besitzen oft gleiche FF. u. geben in Mischung keine Depression, oder die FF. homologer Salze fallen fast zusammen. Pikrate sind nicht erhältlich, die Perchlorate ungeeignet. Nachdem auch der



krystallograph. Weg versagt hatte, führte endlich die Spaltung der Salze in Jodalkyl u. tertiäre Base zum Ziel, denn dieselbe erfolgt beim Erhitzen unter Atm.-Druck glatt u. nur nach einer Richtung. Die Zusammenstellung auf S. 1755 läßt B. u. Zerfall der Salze erkennen.

Der Verlauf der Spaltung ergibt ohne weiteres, ob zwei quartäre Salze ident. oder isomer sind, u. die Richtigkeit der obigen Hypothese über die Salzbildung ist damit ebenfalls bewiesen. Die Tatsache, daß aus dem 1,2,3-Trimethylsalz das neben dem Cl befindliche CH_3 austritt, das neben dem Kern- CH_3 stehende bleibt, zeigt, daß der elektrochem. Charakter der Substituenten ohne Einfluß auf die Isomerieverhältnisse dieser Verbb. ist. Folgende Erklärung macht den Spaltungsverlauf verständlich: Die Pyrazole sind einsäurige Basen, Träger des bas. Charakters ist also die stärker bas. N-Gruppe. Da das Chlorhydrat von IV. leichter hydrolysiert wird als das von III., der neben dem Cl befindliche Imid-H also lockerer sitzt, so wird dasselbe für das N-Methyl des 1,3-Dimethylderiv. gelten u. dieses demnach aus den quartären Salzen austreten. Die tiefere Ursache der ganzen Erscheinung ist die, daß Cl von der Affinität des mit ihm verbundenen C weniger verbraucht als H oder Alkyl, der C infolgedessen den benachbarten N fester bindet u. an diesem weniger Valenz übrig bleibt. Daher muß von den beiden Formen I. u. II. letztere die begünstigtere sein, u. der Verlauf der Alkylierungen wird verständlich. Ist II. festgelegt (Na-Salz), so entstehen unter „normalem“ Austausch nur 1,5-Derivv.; die Alkylierung ohne Alkali besteht in Anlagerung von Halogenalkyl in wechselndem Betrag an den einen oder anderen N; im fl. Zustand liegt vielleicht ein Gleichgewicht von I. u. II. vor. — Für die Spaltung der quartären Jodide mit verschiedenen Alkylen sind zwei Faktoren maßgebend: die verschiedene Bindekraft der beiden N-Atome u. die ungleiche Affinitätsbeanspruchung der Radikale in der abnehmenden Reihenfolge C_2H_5 , CH_3 , C_2H_7 . Der Zerfall des zweiten obiger Salze zeigt, daß der erste Faktor überwiegt. Bemerkenswert ist der Zerfall des letzten Salzes, indem nach Abspaltung des locker haftenden C_2H_7 das CH_3 vom Nachbar-N an seine Stelle rückt, obwohl III. eine ganz beständige Verb. ist. Es liegt also eine Umlagerung im Entstehungszustand vor. — Es wird noch auf den Zusammenhang dieser Unterss. mit denen von SARASIN (Helv. chim. Acta 7. 723; C. 1924. II. 972) eingegangen; auch die Imidazoliumsalze werden besser wie V. formuliert.

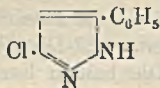


3-Methyl-5-chlorpyrazol (I.). Aus 3-Methylpyrazolon-(5) u. 1,5 Moll. POCl_3 im Xylolofen (5–6 Stdn.). Reinigung durch Dest. Kp.₁₅ 138°. Chlorhydrat, F. 137°, sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. — 1,3-Dimethylpyrazolon-(5). Bessere Darst.: Eine durch Zerlegen von Methylhydrazinsulfat mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bereitete wss. Lsg. des freien Hydrazins wird mit Acetessigester erhitzt, dann mit Chlf. extrahiert. F. 117°, Kp.₁₉ 130°, l. in Laugen. Pikrat, F. 206° (HADANK: 198°). — 1,3-Dimethyl-5-chlorpyrazol, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}$ (III.). Aus dem vorigen mit POCl_3 (Rohr, 140–150°, 10 Stdn.). Kp. 157–158° (korr.), $D_4^{17.0}$ 1,1367, $n_D^{17.0}$ = 1,48406, $n_D^{17.0}$ = 1,50402, E_Σ für α = -0,27, für γ - α = -13%. Perchlorat, kristallin., hygroskop., F. 148–149°. — 1,5-Dimethyl-3-chlorpyrazol, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}$ (IV.), Kp. 210–212°, F. 46–47°, $D_4^{00.2}$ 1,0823, $n_D^{00.0}$ = 1,46128, $n_D^{00.0}$ = 1,47285, E_Σ für α = -0,07, für β - α = -12%. Wird aus der Lsg. in konz. HCl schon von wenig W. gefällt. Perchlorat, F. 173 bis 174°, sonst dem vorigen ähnlich. — 1,5-Dimethylpyrazolon-(3), nach Umkristallisieren aus W. oder A. u. Sublimieren F. 174°, l. in Laugen, Soda u. Säuren. Pikrat, Säulen aus W., F. 192°. — 1-Äthyl-3-methyl-5-chlorpyrazol, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}$, charakterist. riechendes Öl, wl. in W., ll. in A., Ä., Kp. 167° (korr.), $D_4^{17.2}$ 1,0934, $n_D^{17.2}$ = 1,47923,

$n_D^{17.2} = 1,49804$, $E \Sigma$ für $\alpha = -0,21$, für $\gamma - \alpha = -13\%$. Perchlorat, aus Chlf. oder Bzl. + Ä., F. 99°, ll. in Aceton, Chlf., zl. in Bzl., wl. in Bzn., äußerst hygroskop. — *1-Äthyl-5-methyl-3-chlorpyrazol*, $C_6H_9N_2Cl$, Kp. 217° (korr.), $D_4^{17.0} 1,1201$, $n_D^{17.0} = 1,49093$, $n_D^{17.0} = 1,51020$, $E \Sigma$ für $\alpha = -0,30$, für $\gamma - \alpha = -13\%$. Perchlorat, aus Aceton + Ä., F. 138—139°, l. in Aceton, unl. in Bzl., Bzn., Lg. — *1-Benzyl-3-methyl-5-chlorpyrazol*, $C_{11}H_{11}N_2Cl$, dickliches Öl, Kp.₁₃ 146°, $D_4^{21.1} 1,1597$, $n_D^{21.1} = 1,55026$, $n_D^{21.1} = 1,57782$, $E \Sigma$ für $\alpha = -0,16$, für $\gamma - \alpha = -2\%$. Chlorhydrat, Krystallmasse, F. 106—107°. — *4-Bromderiv.*, $C_{11}H_{10}N_2ClBr$. In Eg. Schweres, hellgelbes Öl, Kp.₁₃ 183°. — *1-Benzyl-5-methyl-3-chlorpyrazol*, $C_{11}H_{11}N_2Cl$, Kp.₁₃ 177 bis 180° (korr.), $D_4^{21.4} 1,1716$, $n_D^{21.4} = 1,55674$, $n_D^{21.4} = 1,58466$, $E \Sigma$ für $\alpha = -0,18$, für $\gamma - \alpha = -2\%$. Chlorhydrat ölig. — *4-Bromderiv.*, Kp.₁₃ 195°, aus A., F. 62—63° (Bosz: 60,5°). — *1-Benzyl-5-methylpyrazolon-(3)*, $C_{11}H_{12}ON_2$, F. 224 bis 226°, wl. in A., l. in Laugen, Soda u. Säuren, gibt eine grünlichgelbe Nitrosoverb. — Quartäre Salze: *1,2,3-Trimethyl-5-chlorpyrazoliumjodid*, $C_6H_9N_2ClJ$. Darst. vgl. MICHAELIS u. LACHWITZ (l. c.). Aus A., F. im offenen Röhrrchen 235—236° oder 243—247° (je nach Art des Erhitzens), im geschlossenen 208—210° oder ca. 10° höher. — *Bromid*, aus A. + Ä., F. etwas unter oder über 240° (nicht 276° wie bei MICHAELIS u. LACHWITZ). — *Chlorid* (1-Methylantipyrinchlorid), F. 225—230°, wasserfrei 252°. — *4-Brom-1,2,3-trimethyl-5-chlorpyrazoliumbromid*, F. 201—203°. — *2,3-Dimethyl-1-äthyl-5-chlorpyrazoliumjodid*, $C_7H_{12}N_2ClJ$, Nadelchen aus A. + Ä., F. im offenen Röhrrchen 184—185°, 187—188°, im geschlossenen 182—183°, 184—185°. — *Perchlorat*, F. 191—194°. — *1,3-Dimethyl-2-äthyl-5-chlorpyrazoliumjodid*, $C_7H_{12}N_2ClJ$, Nadelchen, F. 184—186°. — *Perchlorat*, F. 208—213°. — *1,2-Diäthyl-3-methyl-5-chlorpyrazoliumjodid*, $C_8H_{11}N_2ClJ$. Aus III. oder IV. mit C_2H_5J + etwas A. bei 140—150°. F. 184—185°, 187—191°. Von MICHAELIS u. LACHWITZ auf anderem Wege erhalten. Bromid vgl. ROJAHN. — *2,3-Dimethyl-1-benzyl-5-chlorpyrazoliumjodid*, $C_{12}H_{14}N_2ClJ$, F. 212—214°, 215—216°. — *1,3-Dimethyl-2-benzyl-5-chlorpyrazoliumjodid*, $C_{12}H_{14}N_2ClJ$, F. 214—215°. — Die beiden letzten Salze werden aus III. u. IV. + C_2H_5J leichter erhalten als aus den Benzylderiv. + CH_3J .

IV. K. v. Auwers und H. Mauss, *Über Alkylderivate des 3-Phenylpyrazolons-(5) und des 3(5)-Phenyl-5(3)-chlorpyrazols, sowie über Acyllderivate des 3(5)-Phenyl- und 3(5)-Methyl-5(3)-chlorpyrazols*. 1. Alkylderivate. Im Anschluß an die vorst. Arbeit wurden die Isomerie- u. Beständigkeitsverhältnisse für den Fall geprüft, daß in den Dialkylchlorpyrazolen das Kern- CH_2 durch C_6H_5 ersetzt ist. Diese Unters. war auch aus folgenden Gründen erforderlich: MICHAELIS u. DORN (LIEBIGS Ann. 352. 169 [1907]) erhielten bei der Methylierung von 3(5)-Phenyl-5(3)-chlorpyrazol (I) zwei Prodd.: *1-Methyl-3-phenyl-5-chlorpyrazol* (II) vom F. 62°, das auch aus *1-Methyl-3-phenylpyrazolon-(5)* vom F. 207° gewonnen werden kann, u. ein Isomeres vom F. 76°, das auch durch Abspaltung von CH_3Cl aus „i-Antipyrinchlorid“ (1,2-Dimethyl-3-phenyl-5-chlorpyrazoliumchlorid) entsteht u. in dem sie das *1-Methyl-5-phenyl-3-chlorpyrazol* (III) vermuteten. Nach ROJAHN (l. c., vgl. III. Mitt.) müßte nun noch ein drittes Methylierungsprod. von I vom F. 43° existieren, außerdem beschreibt er zwei neue Methylierungsprodd. des 3-Phenylpyrazolons-(5) von FF. 165 u. 96°, von denen er das erstere mit $POCl_3$ ebenfalls in II übergeführt hat. Die Nachprüfung der Rojahn'schen Methylierung des Phenylpyrazolons ergab, daß dabei eine alkaliunl. u. zwei alkalil. Verb. entstehen. Erstere ist *3-Phenyl-5-methoxyypyrazol*, letztere sind *1-Methyl-3-phenylpyrazolon-(5)* vom F. 207° u. das noch unbekannt *1-Methyl-5-phenylpyrazolon-(3)*, welches mit CH_3J u. etwas CH_3OH auf 100° erhitzt, darauf mit sd. W. zerlegt, in dasselbe „i-Antipyrin“ übergeht wie das Isomere u. eine grünlichgelbe Nitrosoverb. gibt. Beim Erhitzen mit $POCl_3$ liefert es das Methylphenylchlorpyrazol vom F. 76°, dessen Formel III damit erwiesen ist. Zur Sicher-

heit wurden auch das 3-Phenyl-4-methylpyrazolon-(5) u. 3-Phenyl-4-methyl-5-chlorpyrazol dargestellt. Das Rojahn'sche Pyrazolon vom F. 165° war offenbar ein Gemisch der beiden Isomeren (hauptsächlich das vom F. 207°) u. das vom F. 96° wahrscheinlich unreines 3-Phenyl-5-methoxy-pyrazol. — Die Nachprüfung der Methylierung von I ergab, daß nur II u. III erhalten werden u. das Rojahn'sche Prod. vom F. 43° ein Gemisch beider ist, dessen Zerlegung mit physikal. Mitteln sehr schwierig ist, aber leicht gelingt, wenn man in die äth. Lsg. HCl-Gas einleitet. Nur das Chlorhydrat von II fällt aus u. wird bereits von k. W. zerlegt, während III kein Chlorhydrat bildet. Der Unterschied in der Basizität der beiden Isomeren ist also hier infolge des C₆H₅ noch ausgeprägter als bei den Dimethylechlorpyrazolen. Methyliert man I mit CH₃J bei 100° oder (CH₃)₂SO₄ (Wasserbad) ohne Alkali, so entsteht nur II; umgekehrt bildet sich nur III, wenn man das Na-Salz in sd. Toluol mit CH₃J umsetzt. Gemische beider erhält man mit CH₃J oder Toluol-p-sulfosäure-ester u. CH₃ONa, (CH₃)₂SO₄ u. wss. Alkali, aus dem Ag-Salz u. CH₃J, mit Diazomethan. Ganz analog verlaufen die Äthylierung u. Benzylierung, auch hier können die Isomeren mit HCl getrennt werden. — Die Beobachtung von MICHAELIS u. DORN, daß II bei der Dest. ein Prod. vom F. 47° gibt u. dieses nach dem Umkrystallisieren aus Lg. wieder den F. 62° zeigt, haben Vf. bestätigt. Entweder handelt es sich um geringe Zers. oder um eine allotrope Form, denn von einer Umlagerung von II in III oder umgekehrt kann keine Rede sein, wie Verss. lehrten. — Die quartären Salze dieser Basen sind schwer oder nicht zugänglich. II u. III addieren zwar CH₃J bei 100° zu 1,2-Dimethyl-3-phenyl-5-chlorpyrazoliumjodid (MICHAELIS u. DORN), aber das C₆H₅ erschwert sichtlich die Anlagerung, die bei III in 2, bei II noch nicht in 4 Tagen vollständig ist, u. die Homologen versagen fast ganz. Das Jodid zerfällt beim Erhitzen glatt in CH₃J u. III (Erklärung vgl. vorst. Arbeit). — Daß von den beiden tautomeren Formeln für I nebenst. die begünstigte ist, ist hier noch wahrscheinlicher als beim CH₃-Analogon, da bei der Alkylierung ohne Alkali nur 1,3-Derivv. entstehen. Im fl. Zustand können wieder beide Formen nebeneinander vorliegen (Verh. gegen Diazomethan).



2. Acylderivate. Weiter wurde untersucht, ob sich bei der Acylierung von 3(5)-Methyl- u. 3(5)-Phenyl-5(3)-chlorpyrazol ebenfalls Isomere bilden. MICHAELIS u. ROJAHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 752; C. 1917. II. 17) haben aus dem Na-Salz der Methylverb. u. CH₃COCl in Ä. + Bzl. bei 100° ein *N*-Acetyl-3(5)-methyl-5(3)-chlorpyrazol erhalten. Dieselbe Verb. entsteht unter den gleichen Bedingungen aus der freien Base, ferner aus dem Ag-Salz oder in Pyridin. Vf. fanden Kp. 198—200°, aus PAc., F. 20—21°. Als jedoch die Base mit CH₃COCl ohne Verdünnungsm. gekocht wurde, ging das Prod. beim ersten Vers. unter Atm.-Druck schon bei 135—136° über, bei der Rektifikation aber wieder bei 198—200°. Der nächste Vers. lieferte ein in weiten Grenzen sd., alle folgenden Verss. nur noch das hochsd. Prod. Vielleicht lag in dem tiefsd. Prod. ein labiles Acetylurv. vor. — Die Benzoylierung lieferte nur das von MICHAELIS u. ROJAHN beschriebene *N*-Benzoyl-3(5)-methyl-5(3)-chlorpyrazol, Kp. 300—302°, F. 36—37°. Ebenso verliefen Verss. mit *m*- u. *o*-Nitrobenzoylchlorid. — Erfolgreicher waren dagegen die Verss. mit dem Phenylchlorpyrazol. Mit CH₃COCl entstehen unter allen Bedingungen (freie Base bei 100° oder in Pyridin, Ag-Salz, Na-Salz in Toluol) zwei Isomere, die durch häufiges Umkrystallisieren aus PAc. getrennt werden können. Kocht man jedes für sich in Xylol, so bleibt der F. des höher schm. Isomeren unverändert, während der des anderen allmählich sinkt, wahrscheinlich infolge Umlagerung. — Bei der Benzoylierung bildet sich wieder nur eine Verb., hingegen mit *o*-Nitrobenzoylchlorid aus der freien Base bei 130—170° ein Gemisch von zwei Isomeren, die sich mit A.

trennen lassen. Das Na-Salz der Base liefert ebenfalls beide Verb., hauptsächlich die niedrig schm., das Ag-Salz nur diese. Beide bleiben bei 200° unverändert. — Auf die Formulierung dieser Acylverb. wird noch nicht eingegangen. Da bei den Carbonamiden des Methylpyrazols (nachst. Arbeit) Strukturisomerie als festgestellt gelten darf, liegt es nahe, die gleiche Ursache auch für die Acylverb. anzunehmen. Bis auf weiteres wird das weniger beständige bzw. niedriger schm. Isomere als 1,3-Deriv. angesehen; wo nur eine Form erhalten wurde, bleibt die Konst. offen.

Versuche. Methyliert man das 3-Phenylpyrazolon-(5) nach ROJAHN, verdampft den CH_3OH , behandelt den Rückstand mit NaOH u. schüttelt mit Ä. , so erhält man aus der äth. Lsg. 3-Phenyl-5-methoxyppyrazol, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$, Kp.₁₈ 185—190°, Nadeln aus W., F. 106—106,5°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in PAe. Liefert mit konz. HCl u. etwas A. bei 150—160° das Phenylpyrazolon zurück. — Die oben erhaltene NaOH -Lsg. wird neutralisiert u. mit Chlf. geschüttelt. Ungel. bleibt 1-Methyl-3-phenylpyrazolon-(5), gel. wird 1-Methyl-5-phenylpyrazolon-(3), $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ON}_2$, aus W., F. 161°. — 3-Phenyl-4-methylpyrazolon-(5), $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$. Aus Methylbenzoyl-essiger u. $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in A. (Wasserbad). Krystalle aus W., F. 213—214,5°, ll. in A., Ä., Chlf., Xylol, wl. in Bzl., l. in Laugen, Soda u. verd. HCl . — Größere Mengen 3(5)-Phenyl-5(3)-chlorpyrazol (I) werden am besten durch Dest. gereinigt. Kp.₁₂ 183—186°, dann F. ca. 140°. — 1,2-Dimethyl-3-phenyl-5-jodpyrazoliumjodid, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{J}_2$. Aus II mit CH_3J bei ca. 140°. Gelbliche Krystalle, F. 180—190°. — 3-Phenyl-4-methyl-5-chlorpyrazol, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}$. Aus 3-Phenyl-4-methylpyrazolon-(5) mit POCl_3 + wenig Bzl. (Rohr, 200—210°, 10 Stdn.). Krystallpulver aus Lg., F. 115 bis 116°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in Lg., NaOH , HCl . Chlorhydrat, F. 140—150°, zersetzlich. — 1-Äthyl-3-phenyl-5-chlorpyrazol, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}$, Öl, Kp.₁₈ 160—161°, ll. A., Ä., Bzl., unl. in W., NaOH . Chlorhydrat, F. 88—92°. — 1-Äthyl-5-phenyl-3-chlorpyrazol, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}$, dem vorigen gleich. Jodmethylat, Zers. bei 194—195°. — 1-Benzyl-3-phenyl-5-chlorpyrazol, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}$. Mit $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$ bei 140—170°. Es entstehen nur Spuren des Isomeren. Nadelchen aus PAe., F. 53—54°, ll., unl. in Laugen. Chlorhydrat, F. 107—108°. — 1-Benzyl-5-phenyl-3-chlorpyrazol, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}$, perlmutterglänzende Blättchen aus PAe., F. 67—68°, sonst dem vorigen gleich. — 1-Acetyl-3-phenyl-5-chlorpyrazol, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}$, rhomb. Plättchen, F. 69—70°, ll. außer in W., leicht verseifbar. — 1-Acetyl-5-phenyl-3-chlorpyrazol, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}$, Nadeln, F. 75—76°, sonst dem vorigen gleich. — N-Benzoyl-3(5)-phenyl-5(3)-chlorpyrazol, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Cl}$, aus CH_3OH , F. 89—90°, meist ll. — 1-o-Nitrobenzoyl-3-phenyl-5-chlorpyrazol, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}$, Krystalle aus A., dann Lg.-Bzl., F. 111—113°, sl. in Chlf., ll. in A., Ä., Bzl. — 1-o-Nitrobenzoyl-5-phenyl-3-chlorpyrazol, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}$, Nadelchen aus Aceton, F. 188—189°, ll. in Chlf., Bzl., wl. in A., Ä., Eg., Lg. — N-m-Nitrobenzoyl-3(5)-methyl-5(3)-chlorpyrazol, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}$. Aus dem Na-Salz des Pyrazols in sd. Ä. Nadeln aus A., F. 125—125,5°, ll. in Chlf., weniger in A., Ä., Bzl. — N-o-Nitrobenzoyl-3(5)-methyl-5(3)-chlorpyrazol, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}$. Ebenso oder aus dem freien Pyrazol bei 130—160°. Krystalle aus A., F. 139—140°, sonst dem vorigen ähnlich.

V. K. v. Auwers und W. Daniel, Über N-Alkyl- und N-Acylderivate von Methylpyrazolen. 1. Alkylderivate. Die Richtigkeit der neueren Auffassung der quartären Salze (vgl. III. Mitt.) wurde auch wie folgt experimentell bewiesen: Anlagerung von $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ an 1-Äthyl-3,5-dimethylpyrazol einerseits, von $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ an 1-Propyl-3,5-dimethylpyrazol andererseits liefert dasselbe quartäre Salz, d. h. die Reihenfolge der Einführung der Alkyle an die N-Atome ist ohne Einfluß. Die Identität der Salze erstreckt sich nicht nur auf F. u. Misch.-F., sondern auch auf das Perjodid u. das Ergebnis der Spaltung beim Erhitzen im Vakuum, wobei entsprechend der fast gleichen Haftfestigkeit von C_2H_5 u. C_3H_7 ein Gemisch der beiden Ausgangsbasen entsteht (überwiegend C_3H_7 -Deriv.). — In Ergänzung der

Unterss. von V. AUWERS u. BROCHE (l. c., vgl. III. Mitt.) am 1-Benzyl-2,3-dimethylpyrazoliumjodid wurde in üblicher Weise das 1-Allyl-2,3-dimethylpyrazoliumjodid hergestellt u., da es nicht krystallisierte, als Rohprod. der Dest. unter Atm.-Druck unterworfen. Dabei wird ausschließlich 1,3-Dimethylpyrazol erhalten wie aus dem Benzylderiv. — Zum Vergleich der Haftfestigkeit von Allyl u. Benzyl wurde das 1-Benzyl-2-allyl-3-methylpyrazoliumjodid dargestellt u. unter Atm.-Druck gespalten. Dabei entstehen viel 3-Methylpyrazol u. wenig 1-Allyl-3-methylpyrazol. Der größte Teil des Salzes verliert also beide Radikale (das eine vermutlich in Form eines KW-stoffs), bei einem kleinen Teil wandert das Allyl zum anderen N. Einen Schluß betreffs der Haftfestigkeit der beiden Radikale kann man daraus noch nicht ziehen. — Verss., Pyrazole mit verschiedenen Alkylen in 3 u. 5 auf ihre Fähigkeit zur B. isomerer N-Alkylderivv. zu prüfen, hatten noch keinen Erfolg. Dargestellt wurden 3-Methyl- u. 1,3-Dimethyl-5-n-pentylpyrazol, aber es gelang nicht, zur Identifizierung geeignete Derivv. dieser Basen zu gewinnen.

2. Acylderivate. Vff. haben untersucht, ob sich N-Carbonsäureester von Pyrazolen bei der Spaltung ebenso verhalten wie die von Indazolen. Der 3-Methylpyrazolcarbonsäureäthylester liefert unter Atm.-Druck 3-Methylpyrazol u. dessen 1-Äthylderiv., der *i*-Amylester nur erstere Base. Die B. von N-Alkylderivv. beim Zerfall scheint hier weniger leicht einzutreten wie in der Indazolreihe. — Diese N-Carbonsäureester treten auch hier nur in je einer Form auf. Ebenso ergibt die Acetylierung, Benzoylierung u. o-Nitrobenzoylierung des 3(5)-Methylpyrazols nur je ein Acylderiv. Scheinbar ist wie bei den Dialkylpyrazolen nur eine Form existenzfähig, u. es fragte sich nun, ob es sich wie dort um die 1,3-Form handelt. Synthet. Verss. zwecks Aufbau von Acylderivv. bestimmter Konst. hatten zunächst wenig Erfolg. Zwar kondensiert sich Acetylaceton recht glatt mit Hydrazincarbonsäureäthylester zum betreffenden Pyrazol, aber das Na-Salz des Oxymethylenacetons gibt bei derselben Kondensation infolge Verseifung nur Methylpyrazol. Mit dem Benzoyloxymethylenaceton erhält man sofort Methylpyrazol-N-carbonsäureester, ohne daß das intermediäre Hydrazon faßbar ist. Der Ester ist daher nur wahrscheinlich das 1,3-Deriv., da immer mit der Möglichkeit einer Verschiebung des $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ zu rechnen ist. Die Synthese eines N-Benzoylderiv. scheiterte daran, daß Benzoylhydrazone von ungesätt. Aldehyden u. Ketonen keine Neigung zum Ringschluß zeigen. Aus Benzoyloxymethylenaceton u. Benzoylhydrazin wird zwar ein N-Benzoylmethylpyrazol, ident. mit dem Benzoylierungsprod. des 3(5)-Methylpyrazols, erhalten, doch ist ein sicherer Schluß auf dessen Struktur unmöglich, da außerdem eine unbekante Verb. vom F. 205—207° entsteht.

Erfolgreich waren schließlich die Verss. mit den 3(5)-Methylpyrazol-N-carbonamiden. Das eine Isomere vom F. 127—128° hat bereits VIGUIER (Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 494. 506; C. 1913. I. 1867) sowohl durch Umlagerung des Tetrolaldehydsemicarbazons, $\text{CH}_2\text{C}:\text{C}:\text{CH}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, als auch durch Kondensation des β -Äthoxycrotonaldehyddiäthylacetals, $\text{CH}_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, mit Semicarbazid erhalten. Danach sollte es das 1,5-Deriv. sein. Das 1,3-Isomere mußte vom Oxymethylenaceton aus zugänglich sein. Als Vff. jedoch das Dimericarbazon dieser Verb. (vgl. WALLACH, LIEBIGS Ann. 329. 131 [1903]) mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 in Eg. bei Zimmertemp. stehen ließen, erhielten sie ein Carbonamid vom F. der Vigiüerschen Verb. Dieses entstand auch, als sie Benzoyloxymethylenaceton mit Semicarbazid kondensierten u. das primär gebildete Semicarbazon mit A. + konz. H_2SO_4 schüttelten, obwohl das 1,3-Deriv. zu erwarten war. Daraufhin wurde die Vigiüersche Darst. nachgearbeitet. Als präparativ brauchbar erwies sich nur das zweite der oben angegebenen Verff. Das erhaltene Rohprod. schmolz schon bei 115—116°, änderte seinen F. bei weiterer Reinigung kaum, war schwerer l. in Chlf. u. sah auch äußerlich anders aus als die höher schm. Verb.,

besaß aber die gleiche Zus. Weiter ergab sich, daß das tiefer schm. Isomere leicht in das andere übergeht, wenn man seine Lsgg. in Toluol oder Xylol einige Min., in Bzl. längere Zeit kocht. Auch die von VIGUIER beschriebene Aufarbeitungsweise war geeignet, diese Umlagerung herbeizuführen. Diese niedrig schm. labile Verb. ist demnach als 1,5-, die andere als 1,3-Deriv. aufzufassen. Daß „chem.“ Isomerie vorliegt, zeigt die B. verschiedener 4-Bromderiv. Die Isomerie geht jedoch verloren, wenn man die Carbonamide mit alkoh.-ammoniakal. Ag-Lsg. behandelt u. das entstandene 3(5)-Methylpyrazolsilber mit Acylchloriden umsetzt; aus beiden Isomeren geht dasselbe Acylmethylpyrazol hervor. Das 1,3-Carbonamid wird auch erhalten, wenn man 3(5)-Methylpyrazol mit COCl_2 in das *N*-Carbonsäurechlorid überführt u. in dessen äth. Lsg. NH_3 einleitet. Da diese letztere Rk. zweifellos ohne mol. Umlagerung vor sich geht, ist auch das Säurechlorid ein 1,3-Deriv., u. man kann wohl ohne Bedenken alle nur in einer Form erhaltenen Acylmethylpyrazole als 1,3-Deriv. ansehen, um so eher, als, wie oben bemerkt, der Ringschluß bei ungesätt. Acylhydrazonen dann unterbleibt, wenn 1,5-Deriv. zu erwarten sind. — Die Unterss. zeigen von neuem, daß in der Pyrazolgruppe der elektrochem. Charakter der Substituenten eine untergeordnete Rolle spielt, denn sonst müßten die 1,5-Acylalkylpyrazole die begünstigten Formen sein. Ferner ist zum erstenmal die Verschiebung eines Säurerestes nachgewiesen worden.

Versuche. 1-Äthyl-3,5-dimethylpyrazol, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2$. Aus 3,5-Dimethylpyrazol (beste Darst. nach POSNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3980 [1901]) u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (100° , 10 Stdn.) oder in sd. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ -Lsg. Reinigung über das Pikrat. Öl, Kp. $172-173^\circ$, D. 1.167_4 , 0,9342, $n_D^{16.7} = 1,46808$, $n_D^{16.7} = 1,48639$, $E\Sigma$ für $\alpha = -0,50$, für $\gamma - \alpha = -12\%$. Pikrat, schwefelgelbe Nadelchen aus CH_3OH , F. $128-129^\circ$. — 1-Propyl-3,5-dimethylpyrazol, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2$. Analog bei 140° . Kp. $189-191^\circ$, D. 1.157_4 , 0,9276, $n_D^{15.7} = 1,47044$, $n_D^{15.7} = 1,48862$, $E\Sigma$ für $\alpha = -0,42$, für $\gamma - \alpha = -10\%$. Pikrat, hellgelbe Nadeln aus CH_3OH , F. $102-103^\circ$. — 1-Äthyl-2-propyl-3,5-dimethylpyrazoliumjodid, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{J}$. Nadelchen aus A. + Ä., F. 106° . Perjodid, dunkle Nadelchen, F. $70-71^\circ$, ll. in A., CH_3OH , wl. in Bzl. — 1-Allyl-3-methylpyrazol, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$. Aus Methylpyrazol u. $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ in sd. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ -Lsg. Reinigung des Rohprod. durch Kochen mit Acetanhydrid, Lösen in Ä. u. Schütteln mit eisk. verd. HCl . Öl, Kp. $174-175^\circ$. Pikrat, gelbe Nadeln aus CH_3OH , F. $106-108^\circ$. — 1-Benzyl-2-allyl-3-methylpyrazoliumjodid, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{J}$. Aus 1-Benzyl-3-methylpyrazol (v. AUWERS u. BROCHE, l. c.) u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ (100° , 7 Stdn.). Nadelchen aus A., F. 153 bis 154° , wl. in k. W., A. — *n*-Pentylacetylacetylen, $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2$. Verbesserte Darst.: Zur äth. Suspension von Heptinkalium gibt man CH_3COBr , läßt 4 Stdn. in Kältemischung, über Nacht bei Zimmertemp. stehen u. schüttelt 2 Stdn. Kp. $84-85^\circ$, D. 1.128_4 , 0,8789, $n_D^{12.8} = 1,44896$, $n_D^{12.8} = 1,46609$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,44$, für $\gamma - \alpha = +20\%$. Semicarbazon, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, Schuppen aus A. + W., F. $89-90^\circ$, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in PAe. — 3(5)-Methyl-5(3)-*n*-pentylpyrazol, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2$. Aus dem vorigen mit $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ in Ä. + etwas A. (Kühlung). Öl, Kp. 111 152° . — 1,3-Dimethyl-5-*n*-pentylpyrazol. Mit Methylhydrazin. Kp. $238-240^\circ$.

3-Methylpyrazol-1-carbonsäureäthylester, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Mit $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ im NaCl -Bad (3 Stdn.). Öl, Kp. $102-104^\circ$, gibt mit k. Alkali Methylpyrazol zurück, mit CH_3J (100° , 9 Stdn.) 1,2,3-Trimethylpyrazoliumjodid, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{J}$, F. $252-256^\circ$. — *i*-Amylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$, Kp. $135-137^\circ$. — 3,5-Dimethylpyrazol-1-carbonsäureäthylester, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. 1. Wie vorst. 2. Zur wss. Lsg. von Hydrazincarbonsäureäthylester + Na-Acetat gibt man Acetylaceton in Eg., läßt 2 Tage stehen u. macht mit Soda alkal. Kp. 111 $106-107^\circ$, Krystalle aus PAe., F. $36-38^\circ$, ll. in k. W., Ä., weniger in w. W. — Acetophenonhydrazon-*N*-carbonsäureäthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, Nadeln aus A., F. $120-120,5^\circ$, zl. in A., Ä., wl. in W. — 1-Acetyl-3-methylpyrazol, $\text{C}_8\text{H}_8\text{ON}_2$. Mit sd. Acetanhydrid oder besser CH_3COCl . Kp. $70-71^\circ$, Prismen

aus PAe., F. 29—30°, ll. in A., Ä., Chlf., wl. in W., Lg. — *1-Benzoyl-3-methylpyrazol*, $C_{11}H_{10}ON_2$. Mit C_6H_5COCl in Pyridin. Fl., Kp.₁₄ 155—157°, unl. in verd. Säuren. Perchlorat, F. 161—162°, hygroskop. — *o-Nitroderiv.*, $C_{11}H_9O_3N_3$. In sd. Ä. Nadeln aus A. oder CH_3OH , F. 120°, wl. in Ä. — *Crotonaldehydbenzoylhydrazon*, $C_{11}H_{12}ON_2$, Kryställchen aus verd. A., F. 158—159°, ll. in Eg., zl. in A., wl. in Ä. — *α-Bromderiv.*, $C_{11}H_{11}ON_2Br$. Aus Bromcrotonaldehyd. Nadelchen aus Essigester, F. 151°, zersetzlich, verharzt mit Na-Acetat in A. — *Zimtaldehydbenzoylhydrazon*, $C_{10}H_{14}ON_2$, Nadelchen aus A., F. 192—194°, zl. in h. A., wl. in Ä. — *Benzoyloxy-methylenacetonsenicarbazon*, $C_{12}H_{13}O_3N_3$, Nadeln aus A. + W., F. 178 bis 179°, zl. in A., CH_3OH , Bzl., wl. in W., Aceton, Lg. — *3-Methylpyrazol-1-carbonamid*, $C_8H_9ON_3$, Nadelchen aus Chlf. + PAe., F. 127—128°, sil. in Chlf., ll. in A., CH_3OH , wl. in PAe. — *4-Bromderiv.*, $C_8H_8ON_3Br$. In Chlf. Kryställchen aus Bzl., F. 146—147°, wl. in Ä., Lg. — *3-Methylpyrazol-1-carbonsäurechlorid*, $C_8H_9ON_2Cl$. Durch Einleiten von $COCl_2$ in die stark gekühlte äth. Lsg. von Methylpyrazol. Kryställchen aus Bzl. oder Aceton, F. 117—119° im geschlossenen Röhrchen, zl. in Ä., unl. in PAe. — *Tetrolaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{10}H_9O_2N_3$. Aus β-Äthoxycrotonaldehyddiäthylacetal u. p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat in h. verd. A. Gelbe Nadelchen aus verd. A., F. 157—158°. — *5-Methylpyrazol-1-carbonamid*, $C_8H_9ON_3$. Durch Schütteln des Acetals mit wss. Semicarbazidchlorhydratlsg. in Kältemischung. Blättchen aus Chlf. + PAe., F. 116—118°, zwl. in Chlf. — *4-Bromderiv.*, $C_8H_8ON_3Br$, perlmutterglänzende Schuppen aus Chlf. + PAe., F. 150 bis 151°, weniger l. in Chlf. als das Isomere. (Journ. f. prakt. Ch. 110. 153 bis 263.)

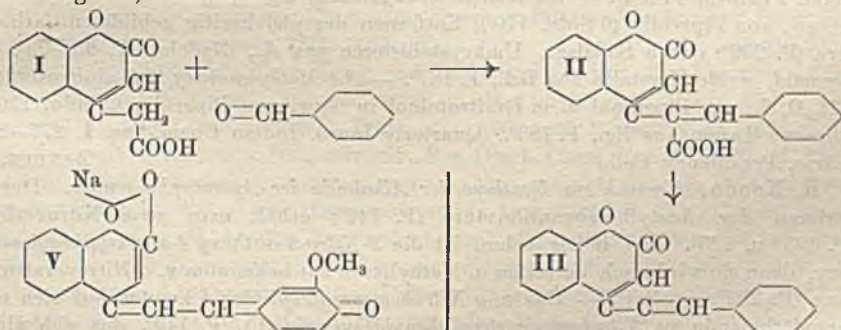
LINDENBAUM.

Raymond M. Hann, *Die Kondensation der isomeren Toly-2-thio-4-ketothiazolidine (Rhodaninsäuren) mit substituierten Vanillinen. 5-Jodvanillin* wurde nach einer Modifikation der Methode von CARLES (Bull. Soc. Chim. de France 17. 14 [1872]) dargestellt, F. 180°; monoklin domat., $a : b : c = 1,014 : 1 : 0,8161$, $\beta = 87^\circ 30'$. — *5-Chlorvanillin*, $C_8H_7O_3Cl$, aus Vanillin durch Chlorierung in Eg.-Lsg. (+ geschm. Na-Acetat), glänzende, farblose tetragonale Tafeln aus Essigsäure, F. 165°. — NH_4 -Salz der *o-Tolyldithiocarbaminsäure*, aus *o-Toluidin* u. CS_2 in konz. Ammoniakwasser (Kühlung), prismat. Krystalle, Rohausbeute 75%. — NH_4 -Salz der *m-Tolyldithiocarbaminsäure*, aus *m-Toluidin*, Ausbeute 95%. — NH_4 -Salz der *p-Tolyldithiocarbaminsäure*, aus *p-Toluidin*, Ausbeute quantitativ. — *2-Thio-3-o-tolyl-4-thiazolidon*, nach ANDREASCH (Monatshefte f. Chemie 29. 399; C. 1908. II. 1038) unter Verwendung von Äthylbromacetat (größere Reaktionsfähigkeit, weniger Nebenprodd.) statt Äthylchloracetat, Ausbeute 76%, wurde nicht weiter gereinigt, sondern ebenso wie die beiden anderen Isomeren direkt zur Kondensation verwandt. — *2-Thio-3-m-tolyl-4-thiazolidon*, Ausbeute 90%. — *2-Thio-3-p-tolyl-4-thiazolidon*, Ausbeute 96%. — Die Kondensationen der Thiazolidone mit den Vanillinen wurden in Eg.-Lsg. (+ geschm. Na-Acetat) vorgenommen (2½ Stdn. Rückfluß erhitzen), zu den abgekühlten Lsgg. wurde langsam viel W. zugesetzt u. der Nd. aus Eg. umkrystallisiert. Die Ausbeuten waren quantitativ. — *2-Thio-3-o-tolyl-4-keto-5-(5'-bromvanillyliden)-thiazolidin*, gelbbraune kub. Krystalle, F. 207°, korr. (Zers.). — *2-Thio-3-o-tolyl-4-keto-5-(5'-chlorvanillyliden)-thiazolidin*, glänzende gelbe Nadeln, F. 196°, korr. — *2-Thio-3-o-tolyl-4-keto-5-(5'-jodvanillyliden)-thiazolidin*, orangefarbenes mikrokrystallin. Pulver, F. 213°, korr. — *2-Thio-3-o-tolyl-4-keto-5-(5'-nitrovanillyliden)-thiazolidin*, goldbraune Blättchen, F. 205°, korr. (Zers.). — *2-Thio-3-m-tolyl-4-keto-5-vanillylidenthiazolidin*, dunkelgelbes mikrokrystallin. Pulver, F. 210°, korr. — *2-Thio-3-m-tolyl-4-keto-5-(5'-bromvanillyliden)-thiazolidin*, hellgelbe Nadeln, F. 201°, korr., wird danach fest u. schm. dann bei 223—224°, korr. — *2-Thio-3-m-tolyl-4-keto-5-(5'-chlorvanillyliden)-thiazolidin*, glänzende gelbe Nadeln, F. 210°, korr. — *2-Thio-3-m-tolyl-4-keto-5-(5'-jodvanillyliden)-thiazolidin*, gelbbraunes Pulver, F. 190—191°, korr. (Zers.). — *2-Thio-3-m-tolyl-4-keto-5-(5'-nitro-*

vanillyliden)-thiazolidin, braune krystallin. Aggregate, F. 220°, korr. (Zers.). — 2-Thio-3-p-tolyl-4-keto-5-(5'-bromvanillyliden)-thiazolidin, glänzende hellgelbe Nadeln, F. 223°, korr. — 2-Thio-3-p-tolyl-4-keto-5-(5'-chlorvanillyliden)-thiazolidin, glänzende gelbe Nadeln, F. 224°, korr. — 2-Thio-3-p-tolyl-4-keto-5-(5'-jodvanillyliden)-thiazolidin, dunkelgelbes krystallin. Pulver, F. 243°, korr. — 2-Thio-3-p-tolyl-4-keto-5-(5'-nitrovanillyliden)-thiazolidin, goldbraune Tafeln, F. 214—215°, korr. (Zers.). — Die so erhaltenen Vanillylidenthiazolidine sind unl. in W., wl. in A. u. den meisten organ. Lösungsm., die Lsgg. in konz. H₂SO₄ sind leuchtend rot. Direkte Absorptionsmessungen konnten nicht ausgeführt werden, da die Absorptionsmaxima zu weit im Rot lagen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1998—2002. Washington, D. C., GEORGE WASHINGTON Univ.)

ZANDER.

Biman Bihari Dey und Karnad Krishna Row, Die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe in Cumarin-4-essigsäuren. II. (I. vgl. Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. 1. 107; C. 1925. I. 521.) Eine Reihe von arom. Aldehyden wurden mit Cumarin-4-essigsäure (I) kondensiert; in einigen Fällen wurden auch die entsprechenden Kondensationen mit Phenylessigsäure (IV) untersucht. Die Reaktionsprodd. von I sind Stilbene, in denen ein Phenyl durch den Cumarinrest ersetzt ist. Durch CO₂-Abspaltung gehen die Carbonsäuren (II) in die freien Äthylenderivv. (III) über. Die Natur der Endreaktionsprodd. hängt wesentlich von der Stabilität der Carbonsäuren II ab; während aus IV u. Vanillin durch Erhitzen auf 140° in Ggw. von Piperidin als Hauptprod. das freie Äthylen erhalten wurde, ergab die Rk. mit Piperonal unter gleichen Bedingungen bei 170° hauptsächlich die entsprechende Carbonsäure u. nur wenig CO₂-freies Prod. Die Cumarin-4-essigsäuren ergeben wegen ihrer geringen Stabilität nur CO₂-freie Prodd.; Verss., die Carboxylgruppe durch Veresterung zu stabilisieren, führten nicht zum gewünschten Ziele, da sich die Ester gegen Aldehyde indifferent verhielten, nur mit Salicylaldehyd trat Rk. ein unter B. von 4,3'-Dicumaryl (vgl. I. Mitt.). Das Prod. aus Vanillin u. 7-Methylcumarin-4-essigsäure ist wegen seiner Farbänderungen interessant; die hellgelbe Verb. löst sich in Alkalien mit tieferer Farbe, beim Ansäuern fällt die Verb. unverändert wieder aus; beim Stehenlassen der alkal. Lsg. bei 30° verschwindet die Farbe nach 1/2 Stde., beim Erhitzen im Wasserbad erfolgt die Entfärbung augenblicklich. Beim Abkühlen u. Ansäuern dieser Lsg. entsteht eine milchige Emulsion, die nach längerem Stehen bei 0° die ursprüngliche Substanz wieder ausscheidet. Die Ursache dieser Farbänderungen ist noch nicht festgestellt; wahrscheinlich handelt es sich um chinoide Umlagerungen; der chinoiden Form könnte Konst. V (vierwertiger O) zukommen.

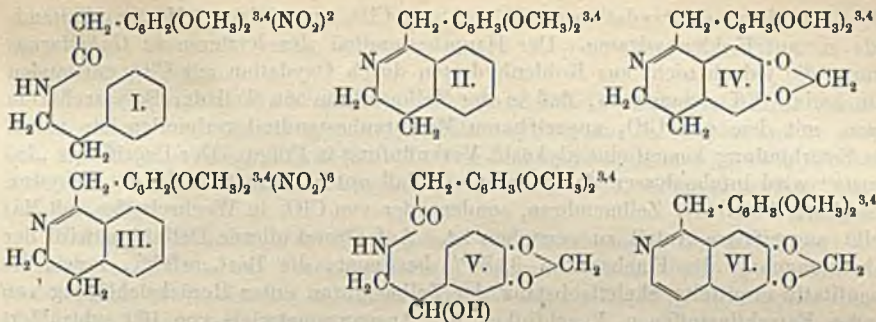


Versuchsteil. A. *Cumarylphenyläthylene* (analog III). 7-Methyl-4-cumaryl-*p*-methoxyphenyläthylene, C₁₈H₁₆O₃, aus 7-Methylcumarin-4-essigsäure u. Anisaldehyd in Ggw. von 8—10 Tropfen Piperidin (ohne Lösungsm.) (4 Stdn. Ölbad 130—135°, Rückfluß), Extraktion mit A., blaßgelbe Nadeln aus A., F. 180°, Lsg. in konz. H₂SO₄

ist tiefrot. — α -Naphthopyron-4-p-methoxyphenyläthylen, $C_{22}H_{16}O_3$, aus α -Naphthopyron-4-essigsäure u. Anisaldehyd (3 Stdn. 125—130°), hellgelbe, nadelähnliche Krystalle aus Eg., F. 182—183°, Lsg. in konz. H_2SO_4 ist rot; entfärbt Brom in Chlf. augenblicklich. — 7-Methyl-4-cumaryl-3'-methoxy-4'-oxyphenyläthylen, $C_{19}H_{16}O_4$, aus 7-Methylcumarin-4-essigsäure u. Vanillin (3—4 Stdn. 140°), goldgelbe Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, F. 222°; Verh. gegen Alkali s. oben. — 7-Methyl-4-cumaryl-p-(dimethylamino)-phenyläthylen, $C_{20}H_{16}O_2N$, aus 7-Methylcumarin-4-essigsäure u. p-(Dimethylamino)-benzaldehyd (4—5 Stdn. 140—150°), orangefarbene Nadeln aus A. oder Essigsäure, F. 190° (Schmelze ist rot); Lsg. in Mineralsäuren ist farblos. — Pikrat, F. 204°, darüber erfolgt Zers. unter Explosion. — Mercurichlorid, farblose Prismen. — Dichromat, schokoladenbraun. — Pt-Chlorid, hellgelb. — Ferrocyamid, hellgrünes, krystallines Pulver. — α -Naphthopyron-4-p-(dimethylamino)-phenyläthylen, $C_{23}H_{16}O_2N$, aus α -Naphthopyron-4-essigsäure u. p-(Dimethylamino)-benzaldehyd (einige Stdn. auf 140°), dunkelrote Prismen aus absol. A., F. 215—216°, geringe Ausbeute. — Hydrochlorid, farblose Nadeln, beim Verd. der Lsg. mit W. erfolgt Hydrolyse. — B. Substituierte Stilbene u. Stilbencarbonsäuren. — 4-Oxy-3-methoxystilben- α' -carbonsäure, $C_6H_5 \cdot C[COOH] : CH(1) \cdot C_6H_5 [(3)O \cdot CH_3] \cdot OH(4)$, aus IV (Na-Salz) u. Vanillin in Acetanhydrid (6 Stdn. Rückfluß), Eingießen in W. u. Erhitzen zur Zers. des überschüssigen Acetanhydrids, das abgeschiedene Öl wurde allmählich fest; durch Entacetylierung wurde die freie Säure erhalten, farblose Tafeln aus A., F. 186—187° nach vorherigem Sintern bei 181°; Lsg. in Alkali ist farblos. — 4-Oxy-3-methoxystilben, $C_{15}H_{12}O_2$, aus Vanillin, IV u. Piperidin (4 Stdn. 140—150°), glänzende Plättchen aus A., F. 143°; Lsg. in 2-n. NaOH ist blaßgelb, beim Verd. tritt blaue Fluorescenz auf. — 3,4-Dimethoxystilben, $C_{16}H_{16}O_2$, aus vorigem durch Methylierung, farblose Nadeln aus A., F. 111°. — 5-Brom-4-oxy-3-methoxystilben- α' -carbonsäure, $C_{10}H_{13}O_4Br$, aus IV (Na-Salz) u. 5-Bromvanillin (+ Acetanhydrid), farblose Blättchen aus A., F. 222°. — 4-Oxy-3-methoxy-2',4'-dinitrostilben, $C_{15}H_{12}O_6N_2$, aus Vanillin u. m-Dinitrotoluol (+ Piperidin) (2 Stdn. 150—160°), dunkelrote Tafeln aus Eg., F. 193°; Lsg. in Alkali ist dunkelbraun bis schwarz, beim Ansäuern kehrt die rote Farbe zurück. — p-(Dimethylamino)-stilben, $C_{16}H_{17}N$, aus IV u. p-(Dimethylamino)-benzaldehyd (+ Piperidin) (3 Stdn. 160°), farblose, glänzende Plättchen aus A., F. 150°. — Hydrochlorid, F. 174°, wl. in W. — 3,4-Methylendioxystilben- α' -carbonsäure, $C_{16}H_{12}O_4$, aus IV (Na-Salz) u. Piperonal in Acetanhydrid (6 Stdn. 150—160°), Eingießen in W., Extrahieren mit k. $NaHCO_3$ u. Wiederfällen mit Säure, farblose Prismen aus A., F. 231—232°. — Äthylester, aus dem Ag-Salz u. C_2H_5J , rhomb. Prismen, F. 104°. — 3,4-Methylendioxystilben, $C_{16}H_{12}O_3$, aus IV u. Piperonal in Ggw. von Piperidin (6 Stdn. 170°), Entfernen der gleichzeitig gebildeten Carbonsäure (F. 232°) durch Sodalsg., Umkrystallisieren aus A., Nadeln, F. 95—96°. — Dibromid, weiße Krystalle aus Bzl., F. 187°. — 3,4-Methylendioxy-2',4'-dinitrostilben, $C_{16}H_{10}O_6N_2$, aus Piperonal u. m-Dinitrotoluol in Ggw. von Piperidin (2 Stdn. 150°), rotbraune Tafeln aus Eg., F. 183°. (Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. 1. 277—87. Madras, Presidency Coll.)

ZANDER.

B. Kondo, Versuch zur Synthese der Alkaloide der Apomorphingruppe. Durch Nitrieren der Acetylhomovanillinsäure (F. 140°) erhält man zwei Nitroverb., FF. 195° u. 125°. Die höher schm. ist die 2-Nitro-3-methoxy-4-acetoxyphenyllessigsäure, denn sie wird nach Verseifen u. Methylieren zur bekannten v. o-Nitroveratrum-säure (F. 202°) oxydiert. — Das v. o-Nitrohomoveratroylchlorid kondensiert sich mit Phenyläthylamin zu Nitrohomoveratroylphenyläthylamin (I), F. 119°, das sich nicht zum Dihydro-i-chinolinderiv. anhydrieren ließ. Dagegen liefert das Homoveratroylphenyläthylamin selbst, F. 111,5°, mit $POCl_3$ in Xylol Homoveratroyldihydro-i-chinolin (II), F. 138° (Sulfat, F. 124°; Methylsulfat, F. 240°; Jodmethylat, F. 198°). II. wird zu III. nitriert, denn dieses gibt bei der Oxydation s. o-Nitroveratrum-säure (F. 192°).



— *Homoveratroylpiperonyläthylamin*, F. 136°, wird von POCl_3 in Bzl. zu *Homoveratrylnorhydrastinin* (IV.), F. 153°, anhydriert (Chlorhydrat, F. 207°; Jodmethylat, F. 225°; Chlormethylat, F. 137°). IV. wird zu einem untrennbaren Gemisch von isomeren Nitroverb. nitriert. — *Homoveratroylpiperonyläthanolamin* (V.), F. 91°, liefert mit POCl_3 *Homoveratryldehydnorhydrastinin* (VI.), F. 130° (Jodmethylat, F. 210°). VI. gibt eine *Mononitroverb.*, gelbe Nadeln, F. 228° (Chlorhydrat, F. 244°; Methylsulfat, F. 210°). (Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. Nr. 519. 2—4.) LINDENB.

Y. Asahina und N. Kutani, *Untersuchungen über Flechtenstoffe*. I. Über *Gyrophorsäure*. HESSE schloß aus der Mol.-Gew.-Best. in sd. Aceton, daß die *Gyrophorsäure* ein doppelt so großes Mol.-Gew. als die *Lecanorsäure* besitze. Vf. haben jedoch gefunden, daß ihr die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ zukommt. Sie enthält $1\text{H}_2\text{O}$, daß sie erst im Vakuum über P_2O_5 bei 100° abgibt, u. bildet dann ein krystallin. Pulver, F. 202—203°, wird von Chlorkalk rot gefärbt. Daß sie tatsächlich ein Tridepsid der *Orsellinsäure* ist, beweist die erschöpfende Methylierung mit Diazomethan in Ä., wobei 5 CH_3 -Gruppen eingeführt werden. Der *Tetramethyläthergyrophorsäuremethylester*, $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$, bildet ein krystallin. Pulver, F. 187°, das von FeCl_3 in A. nicht gefärbt wird. Die Mol.-Gew.-Best. in Phenol bestätigt die Formel. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. Nr. 519. 1—2.) LINDENBAUM.

E. Biochemie.

E₂. Pflanzenchemie.

C. Sauvageau, *Über die Einbürgerung einer australasischen Pflanze (Asparagopsis armata Harv.) in Frankreich und über ihre Joduques*. Eine Vacuole, die „Joduque“, in den Blättern von *Asparagopsis armata*, Harv., enthält wahrscheinlich freies Jod. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1887—90.) LOHMANN.

Erich Schmidt, Walther Haag und Ludwig Sperling, *Zur Kenntnis pflanzlicher Inkrusten*. (VI.) (V. vgl. SCHMIDT u. MALYOTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1834; C. 1925. I. 97.) Durch Einw. von ClO_2 auf Benzolderivv. mit freiem Hydroxyl (vgl. SCHMIDT u. BRAUNSDORF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1530; C. 1922. III. 520) erfolgt Oxydation unter Ringsprengung; erfolgt die Rk. in Ggw. von Vanadiumchlorid, treten als Hauptspaltprodd. hauptsächlich CO_2 , Oxalsäure u. Maleinsäure auf. ClO_2 ist dem Ag-Peroxyd durch allgemeinere Anwendbarkeit überlegen, da es z. B. Brenzcatechin u. Resorcin, die von Ag-Peroxyd nicht angegriffen werden, oxydiert. Auch partiell acylierte Polyoxybenzole werden oxydiert, dagegen nicht p-Benzochinon. Für die Aufspaltung von pflanzlichen Zellmembranen sind diese Rkk. von Wichtigkeit, da viele empfindliche Substanzen, z. B. Kohlenhydrate, von ClO_2 nicht angegriffen werden. — Ein ähnlicher Vorgang wie die Einw. von ClO_2 auf Phenole liegt auch der Einw. von ClO_2 auf pflanzliche Zellmembranen zugrunde, wobei wasserunl. Prodd. derselben in wasserl. Prodd. übergeführt werden.

Diese bestehen aus Oxydationsprodd. des von ClO_2 angreifbaren Membranbestandteils u. aus Kohlenhydraten. Der Hauptbestandteil der letzteren ist *Galakturonsäure*, die jedoch nicht aus Kohlenhydraten durch Oxydation mit ClO_2 entstanden sein kann. Vff. nehmen an, daß in der Zellmembran ein Teil der Polysaccharide chem. mit dem von ClO_2 angreifbaren Membranbestandteil verbunden ist; neben der Esterbindung kommt eine glykosid. Verknüpfung in Frage. Der Begriff der „Inkruste“ wird infolgedessen dahin erweitert, daß unter Inkruste nicht der unhydrolysierbare Anteil der Zellmembran, sondern der von ClO_2 in Wechselwrg. mit Na-Sulfit angreifbare Anteil zu verstehen ist. Auf Grund dieser Definition wird der Inkrustengehalt des Flachses zu 38,86% bestimmt; die Best. erfolgt, indem die quantitativ ermittelte Skelettsubstanz der Zellmembran unter Berücksichtigung von Asche, Extraktivstoffen u. Feuchtigkeit des Ausgangsmaterials von 100 subtrahiert wird. — Die an den von ClO_2 angreifbaren Membranbestandteil gebundenen Polysaccharide stehen im Gegensatz zu denjenigen, die mit Cellulose bzw. Chitin verbunden die Skelettsubstanz darstellen. Die bisher untersuchten Hemicellulosen, die an die Cellulose gebunden sind u. demnach am Aufbau der Skelettsubstanz beteiligt sind (H_8), tragen ebenfalls Carboxylgruppen, die der Glykuronsäure zukommen; die Galakturonsäure vermittelt die Bindung von Hemicellulosen mit der von ClO_2 angreifbaren Inkruste (H_1). Die gesamte pflanzliche Zellmembran ist als zweifacher Ester zu betrachten, dessen Alkohol in der Skelettsubstanz die Cellulose, bzw. das Chitin, in der Inkruste der von ClO_2 angreifbare Membranbestandteil ist. — Bei den Zellmembranen von luftgetrocknetem Flachs (*Linum usitatissimum*) u. Hanf (*Cannabis sativa*) ergab sich ein Gesamtwert für Säure von 6,3% aus den in den Polysacchariden H_1 u. H_8 gefundenen Säuremengen; an der ursprünglichen Membran gemessen, beträgt der Säurewert 6,8%. — Zum Schluß wenden sich die Vff. gegen die Äußerungen von HEUSER u. MERLAU (*Cellulosechemie* 4. 101; C. 1924. I. 1045); einer Polemik wird dadurch jede Grundlage entzogen, daß genannte Autoren von einer anderen Definition der „Skelettsubstanz“ ausgehen; da die Voraussetzungen auf beiden Seiten verschieden sind, müssen dementsprechend auch die Folgerungen verschieden sein.

Versuche. Bei der Einw. von ClO_2 auf *Phenole* (Dauer 72 Stdn.) wurden Oxalsäure, Maleinsäure u. eine Cl-Verb. vom F. 99° unbekannter Konst. erhalten. Zur Unters. gelangten o-Nitrophenol, Brenzcatechin, Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, Salicylsäure, m-Oxybenzoesäure, Gallussäure u. Furfurol. Die Höchstausbute an Oxalsäure betrug 31% (Gallussäure), an Maleinsäure 60% (o-Nitrophenol). — *Cysteinsäure*, Darst. aus Cystin durch Behandlung mit eiskalter wss. ClO_2 -Lsg., Eindampfen bei 12 mm Druck, Waschen mit sd. absol. A. (10 Min.), Lsg. des Rückstandes in h. W. u. Fällen der Säure mit Aceton, Ausbeute 95% der Theorie. — Die Aufspaltung der Zellmembranen von Flachs u. Hanf in Inkrusten u. Skelettsubstanzen geschah durch viermalige Behandlung mit $\frac{1}{5}$ -n. ClO_2 u. 2%ig. Na-Sulfit. Die an die Cellulose gebundenen Hemicellulosen wurden durch dreimalige Behandlung der Skelettsubstanz mit 5%ig. NaOH gewonnen u. nach jeder Behandlung durch A. gefällt. Flachs (lufttrocken): Feuchtigkeit 7,7%, Asche 3,51%, Skelettsubstanz 50,3% (Asche 0,87%), Inkruste 38,86%. Hanf (lufttrocken): Feuchtigkeit 7,72%, Asche 2,65%, Skelettsubstanz 50,61% (Asche 0,57%), Inkruste 29,31%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1394—1403. München, Bayer. Akad. d. Wissensch.) ZAN.

William A. Turner und Arthur M. Hartman, *Die nicht flüchtigen organischen Säuren aus Alfalfa*. In den grünen Teilen von Alfalfa (*Medicago Sativa*) wurden festgestellt: *Citronensäure*, *Apfelsäure* u. *Malonsäure*. Die Säuren wurden als Ester isoliert u. als Hydrazide identifiziert. Der F. der *Citronensäuretrihydrazids* wurde zu 103—104° gefunden, während NELSON (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 46. 2337; C. 1924. II. 2853) 145° angibt. Die Differenz beruht auf Krystallwasser-

gehalt, durch Animpfen mit NELSONS Hydrazid kann man Krystalle vom F. 149 bis 150° aus der Reaktionslsg. erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2044—47. Beltsville, Maryland.)

TAUBE.

Horace Finmore, *Westaustralisches Sandelholzöl*. Das westaustral. Sandelholzöl stammt von *Fusanus spicatus* (*Santalum cygnorum*); es hat eine andere chem. Zus. u. andere physikal. Eigenschaften. Das fraktionierte Öl enthält 90% Alkohol (*Fusanol*), die dem Santalol vielleicht gleichwertig sind. (Pharmaceutical Journ. 115. 168—69.)

DIETZE.

Walter L. Brooke, *Der Nicotiningehalt von Tabakstengeln aus den Philippinen*. 7 Proben enthielten auf Trockensubstanz bezogen 0,208 bis 0,625% *Nicotin*; der Wassergehalt schwankte bei 5 Proben zwischen 10,94 u. 22,53%. (Philippine Journ. of Science 26. 497—99. Manila.)

RÜHLE.

Josiah C. Peacock und **Bertha L. De G. Peacock**, *Das Tannin von Rhus glabra*. Die Früchte von *Rhus glabra* enthalten in frisch bereiteten Abkochungen nur Gallusgerbsäure, aber keine Gallussäure. Verschiedene Rkk. werden beschrieben. (Amer. Journ. Pharm. 97. 463—71.)

DIETZE.

Jatindra Nath Sen und **Tarak Prasad Ghose**, *Vasicin, ein in Adhatoda Vasica, Nees. vorkommendes Alkaloid*. Ein alkoh. Extrakt der Blätter von *Adhatoda Vasica*, Nees. wurde unter vermindertem Druck eingeeengt, bis die Hauptmenge des A. abdest. war. Danach wurde w. W. zugesetzt u. die wss. Lsg. mit Pb-Acetat gefällt. Aus dem Filtrat wurde der Pb-Überschuß mit H_2S gefällt, NH_3 zugesetzt u. das Alkaloid mit Chlf. extrahiert. Durch Verdampfen des Chlf. wurde das *Vasicin* erhalten, das durch Umkrystallisation aus A. + Ä. gereinigt wurde. Der Alkaloidgehalt schwankt zwischen 0,2 u. 0,4%, je nach der Jahreszeit. — *Vasicin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$, Nadeln, F. 190—191° (Zers.), bei 100° erfolgt geringe Verfärbung, aber keine Abgabe von W., ll. in Chlf., A., Methylalkohol u. Aceton, wl. in W., Ä. u. Bzl., bildet ein unl. Pikrolonat; Pikrat, Nadeln, F. 199° (Zers.); HgCl_2 gibt einen weißen Nd., WAGNERS Reagens (J in KJ) gibt einen roten Nd.; enthält offenbar keine Methoxygruppen (ZEISEL). Die Lsg. in Chlf. oder A. ist opt.-inakt. — *Vasicin* bildet eine Reihe von Salzen, in denen es sich wie eine einsäurige Base verhält. *Hydrochlorid*, feine weiße Nadeln aus A. u. Ä., enthält 2 Moll. Krystallwasser, die bei 110° abgegeben werden, F. 204° (wasserfrei), ll. in A. u. W., wl. in Ä. — *Aurichlorid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2 \cdot \text{HAuCl}_4$, orangefarbene Tafeln, wasserfrei. — *Platinchlorid*, $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$, gelbbraune Nadeln. — *Hydrojodid*, feine weiße Nadeln aus W., enthält 2 Moll. Krystallwasser; aus trockenem Methylalkohol wasserfrei, F. 195°. — *Sulfat*, Nadeln aus W., enthält 2 Moll. Krystallwasser. — *Methyljodid*, weiße Nadeln aus Methylalkohol (ohne Krystallwasser), F. 187°. — *Methylhydroxyd*, aus vorigem mit Barytwasser u. Extraktion mit h. Bzl., hellbraune prismat. Krystalle aus Bzl. + PAc., F. 100°. (Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. 1. 315—20. Forest Research Inst., Dehra Dun.)

ZANDER.

S. Palkin und **H. Wales**, *Azofarbstoffe aus Alkaloiden der Ipecawurzel (echte Brechwurzel) und ihre spektroskopische Identifizierung*. (Vgl. PALKIN u. WALES; Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1488; C. 1924. II. 1016.) Die Ipecawurzel enthält als Bestandteile die Alkaloide *Emetin*, *Cephaelin*, *Psychotrin*, *Methylpsychotrin* u. *Emetamin*. Vf. kuppelt diese Alkaloide mit p-Nitroazobenzol zu Azofarbstoffen u. untersucht dieselben spektr. Die Methode läßt sich zur Identifizierung von Ipeccalkaloiden in Gemischen verwenden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2005—10. Washington.)

TAUBE.

Dorothy Haynes, *Chemische Untersuchungen zur Physiologie der Äpfel. I. Änderungen des Säuregehalts bei lagernden Äpfeln und ihre physiologische Bedeutung*. Säuregehalt verschiedener Äpfelsorten schwankt zwischen 0,15—1,5%; er nimmt beim Lagern ab u. ist bei alten Äpfeln nicht über $\frac{1}{50}$ -n. Es handelt sich um

ausschließlich organ. Säuren (Äpfel- u. Citronensäure). Die Abnahme ist abhängig von der Temp. (logarithm. Funktion). (Ann. of botany 39. 77—96. London, Dep. of plant physiol. a. pathol. coll. of science; Ber. ges. Physiol. 31. 231. Ref. WALTER.)

OPPENHEIMER.

H. K. Archbold, *Chemische Untersuchungen zur Physiologie der Äpfel*. II. Der Stickstoffgehalt der lagernden Äpfel. III. Die Berechnung des Trockengewichts und die Menge der Zellwandsubstanz bei Äpfeln. (I. vgl. vorst. Ref.) N in den Äpfeln nach KJELDAHL. Nitrate fehlen. 0,02—0,08% N auf Frischgewicht berechnet. Beträchtliche Schwankungen bei einzelnen Sorten. Bei Lagerung Abnahme des N. Da Abnahme der Abbauprodd. vom Eiweiß im Preßsaft nicht nachweisbar, muß eine Oxydation angenommen werden. Zwischen N-Säuregehalt u. Atmungsintensität bestehen bestimmte Beziehungen. — Das durch Trocknung bei 100° (36 Stdn.) bestimmte Trockengewicht weicht von dem aus D. des Preßsaftes errechneten wesentlich ab. Die Differenz ist auf Ggw. eines flüchtigen Alkohols zurückzuführen, der bei Lagerung allmählich verschwindet. Methoden zur Best. der Zellwandsubstanzen im Original. (Ann. of botany 39. 97—107. 109—21. London, Dep. of plant physiol. a. pathol. coll. of science; Ber. ges. Physiol. 31. 232. Ref. WALTER.)

OPPENHEIMER.

Vizern und Guillot, *Unterscheidungsmerkmale der Körner von Carthamus Tinctorius (Carthame) und von Helianthus annuus (Tournesol) und deren Preßkuchen*. Die Körner der ersten Art kommen aus Indien u. Ägypten in die Ölfabriken Marseilles als „Tournesol blanc“ oder „Tournesol“ schlechthin. Es kommen aber auch aus Bombay als „Cartame gris“ im allgemeinen kleinere Körner als jene des einheimischen oder des russ. Tournesols, deren morpholog. u. histolog. Kennzeichen ident. mit denen der Körner von Helianthus annuus (Tournesol) sind. Die Zus. beiderlei Körner weicht nicht bedeutend voneinander ab; sie ist (%), Carthame außerhalb, Tournesol in Klammern): W. 7,00 (7,40), Fett 28,76 (34,40), Proteinstoffe 14,11 (11,91), Kohlenhydrate 16,82 (14,54), Asche 2,71 (2,35), Cellulose 30,60 (29,40). Auch die entsprechenden Öle haben ähnliche Kernzahlen: D.₁₅ 0,926 (0,925), VZ. 190 (190), Jodzahl 141 (129), Titer der Fettsäuren 16 (17). Da deshalb häufige Verwechslungen u. Unterschiebungen beiderlei Körner u. deren Preßkuchen möglich sind, geben Vff. eine genaue äußere Beschreibung der Körner u. ihrer morpholog. u. histolog. Unterscheidungsmerkmale. (Ann. des Falsifications 18. 284—86.)

RÜHLE.

F. S. Bukey, *Eine partielle Analyse der Frucht von Eupatorium urticaefolium*. Die Frucht enthält ein trocknendes Öl von D. 0,9116, E. —24°, n²⁰ = 1,475, Jodzahl 145,3—155,2, VZ. 157,3—163,2. — Die Frucht enthält 5,3% W., 8,82% Asche, 25,07% Rohprotein, 17,23% Rohfett, 20,37% Rohfaser, 23,21% Kohlenhydrate; in der Asche sind Al-Phosphate. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 595—99. Cleveland [Oh.], West. Res. Univ.)

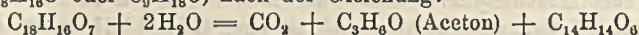
DIETZE.

K. Bullock, *Eine chemische Prüfung des Ölharzes von indischer Baldrianwurzel*. Das Muster von ind. Baldrian enthielt große Mengen freie Säuren, hauptsächlich Baldriansäure; die anderen Säuren waren eine komplexe Mischung von gesätt. u. ungesätt. Fettsäuren. Verharzung erfolgt leicht durch Einw. von Säuren, Alkalien u. Hitze; sie wird teilweise durch Oxydation der ungesätt. Fettsäuren verursacht. Der Fettstoff scheint nicht die Natur eines Glycerids zu haben. Das Unverseife scheint einen fl. KW-stoff u. einen halbfesten hochsd. A. zu enthalten. Da die Baldriansäure u. der niedrigsd. Anteil des Unverseiften mit Wasserdampf flüchtig sind, kommen diese in dem gewöhnlichen äth. Öl des ind. Baldrians vor. (Pharmaceutical Journ. 115. 122—25. Manchester, Univ.)

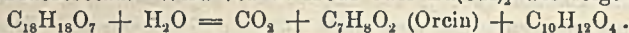
DIETZE.

Manzo Nakao, *Über die Bestandteile der chinesischen Droge „Shi-Hoa“*. Die Droge ist ein Gemisch verschiedener Flechten, der Hauptbestandteil ist Ramalina

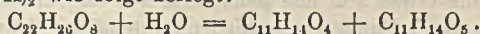
dilacerata. Aus diesem hat Vf. nachfolgende drei Säuren durch Extraktion mit Ä. isoliert. — 1. *Usninsäure*, $C_{18}H_{16}O_7$ (I.? nach WIDMAN, LIEBIGS Ann. 324. 139), Krystalle aus Bzl., F. 195—196°, $[\alpha]_D^{19} = +508,33^\circ$, ll. in h. Bzl., wl. in Ä. Bei der Behandlung mit KOH nach HESSE entsteht außer einer noch unbekanntem Substanz ($C_8H_{16}O$ oder $C_9H_{18}O$) nach der Gleichung:



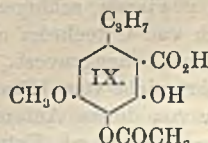
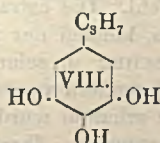
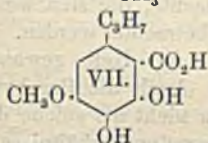
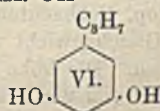
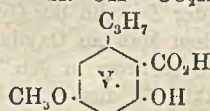
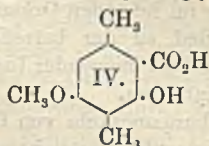
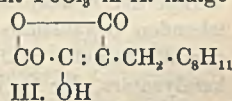
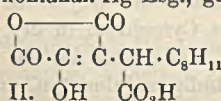
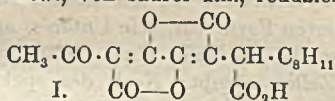
Usnidinsäure, $C_{14}H_{14}O_6$ (II.?), vielleicht ein Deriv. des Oxymaleinsäureanhydrids. Trennung von I. mit Chlf., Reinigung mit $NaHCO_3$. F. 197°, gibt mit $FeCl_3$ in A. tintenblaue Färbung. *Methylester*, F. 169°. Bei trockener Dest. unter 5 mm zerfällt II. in CO_2 u. *Usnidol*, $C_{13}H_{14}O_4$ (III.?), F. 176°, gibt mit $FeCl_3$ in W. schmutzigweißen Nd., in A. schwarz- oder grünlichbraune Färbung (abweichend von HESSE), mit verd. KOH in A. erst grüne, dann braune Färbung, wird von A. bei 180°, sd. $Ba(OH)_2$ oder CH_3ONa nicht verändert. *Methyläther*, ölig, keine Färbung mit $FeCl_3$. — 2. *Obtusinsäure*, $C_{18}H_{18}O_7$, Krystalle, F. 195°, swl. in Ä., wl. in h. Bzl., l. in h. Aceton, lackmussauer, einbas., enthält $1OCH_3$, gibt mit $FeCl_3$ in A. rotviolette, mit Chlorkalk vergängliche gelbe, mit w. Alkali rote Färbung, darauf mit Chlf. grüne Fluorescenz. Wird von h. KOH oder $Ba(OH)_2$ wie folgt zerlegt:



i-Rhizoninsäure, $C_{10}H_{12}O_4$ (IV.), Krystalle aus A. oder Eg., F. 210°, gibt mit $FeCl_3$ in A. violette, mit Chlorkalk vergängliche hellgelbe Färbung. Spaltet sich mit sd. konz. HJ in CO_2 , CH_3J u. β -Orcin, $C_8H_{10}O_2$, ebenso wie Rhizoninsäure (vgl. SONN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2589; C. 1917. I. 75). *Äthylester*, F. 76°. *Obtusinsäure* ist demnach ein Depsid von *Orsellinsäure* u. IV., für welches drei verschiedene Formeln denkbar sind. — 3. *Sekikasäure*, $C_{22}H_{20}O_8$, Prismen aus A., F. 137° unter Schäumen, ll. in Ä., A., Aceton mit saurer Rk., wl. in Bzl., PAe., einbas., enthält $2OH$ u. $2OCH_3$, gibt mit $FeCl_3$ in A. rotviolette, mit Chlorkalk vergängliche gelbe, mit sd. Alkali weinrote Färbung, darauf mit Chlf. keine Fluorescenz. Wird von h. KOH oder $Ba(OH)_2$ wie folgt zerlegt:



Divaricatsäure, $C_{11}H_{14}O_4$ (V.? nach HESSE), Prismen oder Nadeln aus A., F. 148° unter Gasentw., gibt mit w. Alkali rötliche Färbung, darauf mit Chlf. keine Fluorescenz. Spaltet sich beim Erhitzen in CO_2 u. *Divarinmethyläther*, $C_{10}H_{14}O_2$, mit sd. HJ in CO_2 , CH_3J u. *Divarin*, $C_9H_{12}O_2$, das sich als ident. mit dem *Propylresorcin* der Formel VI. erwies, wie HESSE (Journ. f. prakt. Ch. 83. 42) vermutet hatte. — *Oxydivaricatsäure*, $C_{11}H_{14}O_5$ (VII.?), Nadeln aus A., F. 151° unter Gasentw., von saurer Rk., reduziert ammoniakal. Ag-Lsg., gibt mit $FeCl_3$ in A. indigo-



blaue Färbung, mit $Ba(OH)_2$ oder Chlorkalk erst weißen, dann blauen Nd.; Salze sehr unbeständig. Spaltet sich beim Erhitzen in CO_2 u. *Oxydivarinmethyläther*,

$C_{10}H_{14}O_3$, mit sd. HJ in CO_2 , CH_3J u. *Oxydivarin*, $C_9H_{12}O_3$, F. 78°, gibt mit $FeCl_3$ in A. blaue, mit $Fe_2(SO_4)_3$ indigoblaue Färbung, mit Pb-Acetat weißen Nd. Da die Verb. zu einem *Trimethyläther* methyliert u. dieser zu *Gallussäuretrimethyläther* oxydiert wird, so ist sie ein *Propylpyrogallol* der Formel VIII. Durch Acetylieren liefert VII. eine *Monoacetylverb.*, sehr wahrscheinlich IX., denn sie wird von $FeCl_3$ violett gefärbt wie Salicylsäure. Dadurch ist auch Formel VII. gestützt. — Sekikensäure ist demnach ein Depsid von V. u. VII., für welches wieder drei Formeln denkbar sind. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1923. Nr. 496. 29—38.) LINDENBAUM.

E₄. Tierchemie.

E. S. West und G. H. Bishop, *Die Photochemie des Lebertrans.* Es wird gezeigt, daß fehlerhafte Versuchsordnung eine ultraviolette Strahlung des Lebertrans vortäuschen kann. (Science 62. 86—87. Washington, Med. School.) HÜCKEL.

D. Keilin, *Über Cytochrom, ein Atmungspigment, das Tieren, Hefe und höheren Pflanzen gemeinsam ist.* Vf. bezeichnet mit *Cytochrom* das von MACMUNN (Philos. Transact. Roy. Soc. London 177. 267 [1886]; Journ. of Physiol. 8. 57 [1887]; Ztschr. f. physiol. Ch. 13. 309 [1889]; 14. 328 [1890]) *Myohämatin* u. *Histohämatin* genannte Atmungspigment, das aber nicht mit dem Güntherschen (VIRCHOWS Arch. f. Pathol. 230. 146 [1921]) *Myochrom* ident. ist. Es findet sich in den Muskeln u. Geweben der verschiedensten Tierklassen, in Bakterien, Hefe u. höheren Pflanzen. Vom Blut- sowie vom Muskelhämoglobin unterscheidet es sich deutlich. Mit Hilfe mikrospektroskop. Beobachtungen wird es festgestellt u. untersucht.

Das Absorptionsspektrum des Cytochroms zeigt 4 Banden *a, b, c, d*, deren Maxima (bei Bienen) bei 6046 (*a*), 5665 (*b*), 5502 (*c*), 5210 (*d*) Å liegen; in mittleren Konz. ist die relative Breite der Banden ungefähr die folgende (in $\mu\mu$) 614 bis 593 (*a*), 567—561 (*b*), 554—546 (*c*), 531—513 (*d*); *d* setzt sich zusammen aus 3 Banden *x, y, z*, bei 5210, 5280, 5320. Bei anderen Organismen, z. B. Bäckerhefe, weicht die Lage der Maxima etwas von den genannten aus ungeklärten Gründen ab. Bei Bäckerhefe zeigen die 4 Banden verschiedene Intensität. Die 4 charakterist. Absorptionsbanden gehören dem Cytochrom im reduzierten Zustand an, verschwinden bei der Oxydation, die durch Luftsauerstoff, aber auch durch $K_3[Fe(CN)_6]$, H_2O_2 bewirkt wird. Die Red. erfolgt durch das Gewebe selbst oder durch etwas $Na_2S_2O_4$. Die Oxydation wird durch die Temp. nur wenig beeinflußt, die Red. dagegen sehr. KCN u. $Na_3P_2O_7$ hemmen die Oxydation des Cytochroms, aber nicht die Red. der oxydierten Verb. durch das Gewebe. Äthylurethan, Cl_2 u. CH_2O hemmen die Red.-Wrkg. der Zellen, aber nicht die Oxydation des Cytochroms. In der Natur, im lebenden Organismus liegt Cytochrom in der oxydierten Form vor, wie Unterr. an der Wachsmotte (*Galleria Mellonella*) dartun. Es spielt die Rolle eines Atmungskatalysators, der O_2 beständig aufnimmt u. an die Zellen abgibt. Nach den spektroskop. Beobachtungen zeigt der Zustand des Cytochroms im lebenden Organismus das Gleichgewicht zwischen dem Maß an Oxydation u. Red. zu der betreffenden Zeit an. Die hohe Konz. an Cytochrom in den Thoraxmuskeln fliegender Insekten scheint von der besonderen Aktivität dieser Muskeln herzurühren.

Verss., das Pigment unverändert aus Hefezellen oder Thoraxmuskeln von Bienen zu gewinnen, schlugen bis jetzt fehl. Die extrahierten Pigmente, die sich wesentlich von Cytochrom unterscheiden, können nur als Derivv. betrachtet werden. Die Hämochromogenverb., die H. FISCHER u. seine Mitarbeiter aus Hefe gewannen, rührt nicht vom Hämoglobin her, sondern vom Cytochrom. Auch die Porphyrine, die von diesen Autoren aus Hefe erhalten wurden, kommen nicht als solche darin vor. Die durch Extraktion gewonnenen, durch ihre Absorptionsverhältnisse als Derivv. des Cytochroms gekennzeichneten Substanzen haben Hämochromogencharakter. Sie werden bei Ggw. von KOH durch Luft oxydiert u. bilden lockere

CO-Verbb. 1. *Hämochromogen im W.-Extrakt von Hefe.* Gelbe opaleszierende Fl., die 2 Absorptionsbanden zeigt: bei 5485 (α) u. bei 5210 (β). Durch A., HgCl_2 u. Hitze wird der Körper gefällt. 2. *Hämochromogen im W.- oder KOH-Extrakt von Aceton-Hefe.* Hefe wird gründlich mit Aceton geschüttelt, 48 Stdn. stehen lassen, filtriert, mit frischem Aceton gewaschen, getrocknet, Das so erhaltene feine Pulver zeigt beim Befeuchten keine Banden, bei Zugabe von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 2, bei 5500 (α) u. bei 5220 (β). Die von der Hefe getrennte Aceton-Lsg. zeigt schwache Banden, die denen des Porphyrins ähneln. 3. *Hämochromogen im KOH-Extrakt von Bienensuskeln u. Hefe.* Wird Hefe mit einer konz. Lsg. von KOH geschüttelt u. dann stehen lassen, so trennt sich eine klare Fl. von der gallertartigen M. der Hefezellen. Letztere zeigte nach 24—48 std. Quellen in KOH 3 Banden bei 5760, 5540, 5245. Die gelbe Fl. über der Hefe hat 3 ähnliche Banden bei 5760, 5520, 5240, die bei der Oxydation verschwinden, bei Zugabe von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ wieder auftreten. Durchgeleitetes CO oder Kohlegas läßt sie verschwinden, statt ihrer treten ganz schwache bei 565 u. 528 auf; die früheren werden durch Zusatz eines Red.-Mittels nicht wieder erhalten, erst wenn ein starker Luftstrom CO durch O_2 ersetzt u. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zugefügt wird. — Cytochrom scheint sich also aus 3 Bestandteilen a' , b' , c' zusammensetzen. Die Banden a , b , c des Cytochroms würden mit den α -Banden der 3 Bestandteile übereinstimmen, x , y , z der Bande d mit den β -Banden. a' , b' u. c' erleiden durch die Extraktion eine Veränderung, die sich spektroskop. im Wechsel der Lage ihrer Banden auswirkt u. diese veränderten Prodd. $A B C$ reagieren wie Hämochromogene. Der W.-Extrakt der gewöhnlichen Hefe enthält C , der Extrakt aus Acetonhefe C u. etwas B , der KOH-Extrakt A , B , C . Alle Gewebe, die Cytochrom enthalten, zeigen Peroxydase-Rkk. — Durch das spektroskop. Verh. in oxydiertem u. reduziertem Zustand kann Cytochrom von Blut-Hämoglobin unterschieden werden. Fügt man einige Tropfen verd. Schafsblut zu 5 cem Hefeemulsion, so wird das Oxyhämoglobin zu Hämoglobin reduziert, das spektroskop. sehr schwach sichtbar wird. Bei Luftoxydation zeigen sich die Banden von Oxyhämoglobin, bei der Red., die dann eintritt, die des Cytochroms, die im oxydierten Zustand nicht sichtbar waren. Ebenso unterscheidet sich Cytochrom von dem Muskelhämoglobin, das seinerseits eine geringe Verschiebung der Absorption gegenüber dem Bluthämoglobin zeigt. (Beim Guineaschwein liegt z. B. die α -Bande des Bluthämoglobins bei 5765, die des Muskelhämoglobins bei 5800.) Der Muskel des lebenden Säugers, Vogels, wahrscheinlich Reptils, enthält also die 3 Atmungspigmente: Cytochrom, Muskel- u. Bluthämoglobin. Die O_2 -Übertragung kann schemat. wie folgt dargestellt werden: $\text{O}_2 \rightarrow \text{Bluthämoglobin} \rightarrow \text{Muskelhämoglobin} \rightarrow \text{Cytochrom} \rightarrow \text{R}$

(R = oxydierte Zellensubstanz). In nichtgefärbten Pflanzenteilen (Knollen, Körnern, Staubfäden) wurde eine hämochromogenartige Substanz („verändertes Cytochrom“) u. nach Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ Cytochrom festgestellt. Der KOH-Extrakt des Pflanzengewebes ergibt Hämochromogene, die denen aus Hefe gleichen. In aeroben Bakterien findet sich Cytochrom, nicht aber in Anaeroben, was die Ansicht bestätigt, daß es ein Atmungskatalysator ist. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 98. 312 bis 339. Cambridge, Univ.; Molteno Inst. for Research in Parasitology.) SCHUSTER.

A. Tschirch und H. Gfeller, *Über das Leichenwachs.* Vorl. Mitt. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 32. 181—83. — C. 1925. II. 1055.) DIETZE.

G. Hoppe-Seyler, *Die Bedeutung der chemischen Zusammensetzung der Organe bei pathologischen Veränderungen.* Durch Best. des koagulablen Organeißes, des Rest-N, des Trockengewichts, des Fett-, Lipoid- u. Salzgehalts der Organe unter Berücksichtigung u. Abzug des auf den Blutgehalt kommenden Anteils kann man sich ein Bild der Funktionsfähigkeit der Organe machen. So findet man Schwund

des koagulablen Eiweiß (Protoplasmaweiß) bei chron. Atrophie in Leber, Niere, Herz, Pankreas; Zunahme bei Hypertrophie u. Hyperplasie, bei der trüben Schwellung. — Das Verhältnis von Asche zu koagulablem Eiweiß bleibt bei Atrophie u. Hypertrophie ziemlich unverändert, während es bei Quellungserscheinungen (Ödem, Stauung) gestört ist. — Das histolog. u. chem. Bild müssen sich ergänzen. (Münch. med. Wechschr. 72. 1321—23. Kiel.) MÜLLER.

F. Pharmazie. Desinfektion.

A. Tschirch, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der Galenischen Pharmazie*. Vf. betont die Bedeutung der Bereitung von Extrakten aus frischen Pflanzen, als deren Grundlage die Kenntnis der Formen, in denen sich die wirksamen Bestandteile in jenen finden, u. die Notwendigkeit, sie möglichst in diesen Formen zu erhalten, dann aber auch die vielfach weit wirksameren Extrakte, wie sie nach den neuen Methoden gewonnen werden, von neuem pharmakolog.-klin. zu untersuchen. (Pharm. Weekblad 62. 829—35. Pharm. Zentralhalle 66. 549—52. Bern.) SPIEGEL.

Willy Wobbe, *Neue Apparate*. Ein Ampullenabfüllapparat (F. & M. LAUTENSCHLÄGER, Berlin N 39, Frankfurt a. M., München, Hannover, Reval) wird abgebildet u. beschrieben. (Arch. der Pharm. u. Ber. d. Pharm. Ges. 263. 477—78.) DIETZE.

F. J. Dyer und **B. Melville**, *Einige Versuche über Phosphorpillen B. P.* Die Vorschrift der B. P. gibt zu weiche Pillen; es wird eine bessere Vorschrift angegeben (10 g Phosphortalg, 56 g Süßholzpulver, 34 g Glucose u. 20 ccm CS₂), die nicht rauchende Pillen gibt, die bei Körpertemp. in 1 Stde. zerfallen. (Pharmaceutical Journ. 115. 146—47.) DIETZE.

F. Wratschko, *Zur Pharmakopöe. Über das spezifische Gewicht der Tinkturen*. (Vgl. S. 226.) *Tinctura Benzoës*, D. 0,884, Trockenrückstand 15%. Verhält sich rechner. wie eine n. Tinktur. — *Tinctura Guajaci*, D. 0,880, Trockenrückstand 16%. Verhält sich anormal. — *Tinctura Myrrhae*, D. 0,849, Trockenrückstand 5%. Verhält sich n. — *Tinctura Opii simplex*, D. 0,894, Trockenrückstand 4,5%. — *Tinctura Valerianae aetherea*, D. 0,8145, Trockenrückstand 1,2%. (Pharm. Post 30. 166—68.) DIETZE.

Chas. C. Haskell, *Die Wirkung des Alters auf die Wirksamkeit von Tinctura Digitalis*. Eine 5 Jahre alte Digitalistinktur zeigte bei der Prüfung nach der Froschmethode starke Verringerung der Wirksamkeit, bei der Prüfung an Katzen nicht. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 492—95. Richmond [Va.], Medic. College.) DIETZE.

Albert K. Epstein und **B. R. Harris**, *Lebertranextrakte*. I. *Chemische Zusammensetzung und Eigenschaften*. Das alkoh. Extrakt *Gaduol* soll dem 20—25-fachen seines Gewichts an Lebertran u. das äth. Extrakt *Jecorrol* dem 15—20-fachen entsprechen. Gefunden wurden in *Gaduol* (%): 3,18 N, 54,8 freie Fettsäuren im Verhältnis zu Ölsäure, 29,9 Unverseifbares, Spuren Gesamt-P u. 4,91% Asche; in *Jecorrol* entsprechend 0,439, 37,1, 42,5, 0,128 u. 0,238. — Die Extrakte sind vermutlich aus braunem Tran oder aus Leberückständen dargestellt. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 589—92. Chicago [Ill.], EPSTEIN & HARRIS.) DIETZE.

Stanley G. Willimott und **Frank Wokes**, *Der Vitamingehalt von Cortex Limonis B. P.* *Cortex Limonis B. P.* enthält bestimmbare Mengen von Vitamin. Die Vitamine A, B u. C sind ll. in starkem A. (75—90%). (Pharmaceutical Journ. 115. 164—68.) DIETZE.

Willy Peyer, *Beobachtungen bei der Untersuchung von Drogen und galenischen Präparaten und über den heutigen Stand der Untersuchung und Bewertung von Folia Digitalis*. Zusammenfassender Bericht über Prüfung von Traganth, Baldrian,

Süßholzsaft u. Digitalis. (Pharmazeutische Monatshefte 6. 97—105. 9 Seiten. Sep.) DIETZE.

L. Kofler und M. Brauner, *Über den unangenehmen Geschmack der Radix Primulae*. Die Primelwurzel hat sich als Expectorans bewährt, ist aber wegen eines unangenehmen, kratzenden Geschmackes nicht beliebt. Aus Verss. geht hervor, daß sich sowohl in den unterird. Teilen von *Primula veris* als auch von *Primula elatior* eine Substanz oder ein Substanzgemisch befindet, das die Ursache des unangenehmen, kratzenden Geschmackes ist. Sie ist nicht ident. mit dem Saponin u. läßt sich von ihm trennen; sie ist l. in n., alkal. u. saurem W. u. wird *Primelkratzstoff* genannt. Es läßt sich durch Extraktion mit sd. HCl-W. ein Decoct. *Primulae* herstellen, das kein Saponin, dagegen den Kratzstoff enthält; ferner läßt sich ein Decoct herstellen, welches das Saponin, nicht aber den Kratzstoff enthält, indem man zuerst mit salzsaurem u. dann mit alkalihaltigem W. extrahiert. (Arch. der Pharm. u. Ber. d. Pharm. Ges. 263. 424—30. Wien, Univ., Pharmakognost. Inst.) DIETZE.

J. J. L. Zwickler, *Besprechung von Erfindungen und Patenten auf pharmazeutischem und verwandtem Gebiete*. (Vgl. S. 99.) Besprochen wird weiterhin die Herst. von *Tulocain* u. von *Hg-Salbe*, besonders solcher, zu der Hg-Amalgame zwecks besserer Verteilung verwendet werden (vgl. A. P. 1494562; C. 1924. II. 1486). (Pharm. Weekblad. 62. 861—66.) GROSZFELD.

H. A. Langenhan, *Flüssige Arsenikalien*. III. *Arsenik-Quecksilberjodidlösung (Donovans Lösung)*. (II. vgl. S. 953.) Geschichtliches über die Zus. der Lsg. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 507—11. 579—87. Seattle [Wash.], Univ. of Washington.) DIETZE.

G. Malcolm Dyson, *Die Chemotherapie organischer Arsenverbindungen*. Vf. schildert die Herst. organ. Arsenverb., speziell des *Salvarsans* u. seiner Derivv. Von neuen Salvarsanpräparaten werden das *Neosalvarsan*, *Stabilarsan* u. *Galyl* (4,4'-Dioxyarsenobenzol-3,3'-phosphamsäure) besprochen. Erwähnt werden ferner noch *Tryparsamid* (N-Phenylglycinamid-4-arsonsäure), *Elarson* (Chlorarsinbehenolsaures Sr), *Solarson* (Ammoniumheptenylchlorarsinat) u. Sb-Derivv. wie *3,3'-Diamino-4,4'-dioxystibiobenzol* u. *3,3'-Diamino-4,4'-dichlorstibarsenobenzoldichlorhydrat*. (Chem. Age 13. 84—87.) TAUBE.

L. E. Warren, *Die Zusammensetzung einiger bei der Behandlung der Syphilis verwendeten Wismuttartrate*. Es besteht ein beträchtlicher Unterschied in der Zus. der Bi-Tartratverb., die in der Syphilotherapie gebraucht werden. Einige scheinen K-Na-Bi-Tartrat zu sein; diese haben verhältnismäßig geringen Bi-Gehalt, sie sind l. in W., u. die Lsgg. reagieren alkal. gegen Lackmus. Andere enthalten K-Bi-Tartrat, enthalten auch relativ wenig Bi u. sind l. in W. Wieder andere scheinen Na-Bi-Tartrat mit geringen Mengen von K-Salzen zu sein; sie sind auch l. in W. u. geben gegen Lackmus schwach alkal. Lsgg.; ihr Bi-Gehalt ist gering. Andere scheinen zum größten Teil bas. Bi-Tartrat zu sein von unbekannter Zus., sie enthalten geringe Mengen K- u. Na-Salze, wahrscheinlich als Verunreinigung; ihr Gehalt an Bi ist hoch; sie sind nicht l. in W. Es ist beachtenswert, daß der Irrtum von SAZERAC u. LEVADITI bei der Beschreibung des Trepols als K-Na-Bi-Tartrat jahrelang ohne Widerspruch geblieben ist; es sollte 64% Bi enthalten u. enthält tatsächlich 72,69% Bi. Vermutlich besteht es aus 36,7% Bi-Subcarbonat, 49,3% bas. Bi-Tartrat, 8% K-Na-Tartrat, 3,7% CaCO₃ u. 2,3% W. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 478—87. Chicago [Ill.], Amer. Medic. Assoc.) DIETZE.

—, *Neue Heilmittel*. *Aulin* (C. F. BOEBINGER, Mannheim-Waldhof), ein S-Präparat aus der Gruppe der Xanthogenate, in 10%ig. Lsg. in Vaselinöl, mit geringem Zusatz von Tetralin; Desinfektionsmittel gegen Staphylokokken, Läuse, Flöhe, Milben, Nissen. — *Candiolin*, Ca-Salz eines Kohlenhydratphosphorsäureesters

mit ca. 13% P u. 10% Ca; bei Sportübungen. — *Choleflavin* (LEOP. CASSELLA, Frankfurt a. M.), Trypaflavin, Papaverin, Podophyllin u. Ol. Menth. pip., bei Gallensteinkrankungen. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 65. 437—38.) DIETZE.

H. Mentzel, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Salicylperkutol* (Chem. Fbk. REISZKOLZ bei Düsseldorf), 5% krystallisierte Salicylsäure u. 95% Salicylsäureester (*Perkutol*), Einreibung bei rheumat. u. neuralg. Erkrankungen. (Pharm. Zentralhalle 66. 153.) DIETZE.

Willy Wobbe, *Neue Arzneimittel*. (Arch. der Pharm. u. Ber. d. Pharm. Ges. 263. 471—74.) DIETZE.

Willy Wobbe, *Spezialitäten und Geheimmittel. Colivo-Kakes* (C. G. SCHWEISING & Co., Hamburg), wohlgeschmeckendes Lebertranpräparat mit 11% Tran in Einbäck; ferner eine jodhaltige Zubereitung mit 0,025%. — *Fwalsam* (J. SCHULZ, Berlin SW 61), Salbe gegen Furunkel u. Geschwüre aller Art. — *Kalkkeks und Kalkschokolade* (Helfenberg A.-G., Helfenberg bei Dresden), enthalten je 1 g Ca-Citrat, als Kalkpräparat. — *Nujol* (Nujol-Laboratories Standard Oil Co., New Jersey), besonders reines fl. Paraffin von unveränderlichem Viscositätsgrad. — *Stuvkampsalz* (Stuvkamp-Salzwerk, G. m. b. H., Hamburg 22), angeblich Kal. Sulf. 3,75, Natr. Chlor. 15,0, Natr. Bicarb. 15,75, Natr. Sulf. 29,5, Magn. Sulf. 30,0, Lith. Carb. 0,95, Kal.-Jod. 0,05, Tart. dep. 5,0, Auflösungsmittel bei Harnsäuren im Blut. (Arch. der Pharm. u. Ber. d. Pharm. Ges. 263. 474—76.) DIETZE.

Otto Schöbl, *Die halbauswählende antiseptische Wirkung von Dämpfen vegetabilischer und ätherischer Öle, deren Bestandteilen und ähnlichen Verbindungen*. Es wurde die Einw. der flüchtigen Bestandteile der genannten Öle u. anderer Verbb. auf *B. tuberculosis*, *typhosus*, *coli*, *dysenteriac*, *anthracis*, *pyocyaneus*, auf *Vibrio cholerae* u. auf grampositive u. -negative pathogene Kokken untersucht; die Ergebnisse sind in einer Tafel zusammengestellt. An Chemikalien wurden geprüft: Allylalkohol, Anethol, Bergamotteöl, Campher, Caryophyllöl, Carvon, Castoröl, Zimtöl, Citral, Cocosnußöl, Eugenol, Eucalyptol, A., *Gynocardia odorata*, *Hydnocarpus venenata*, *Chaulmoograöl*, *Linalool*, *Leinöl*, *Pinus sylvestris*, *Pulegon*, *Toluol*, *Vetiveröl* u. a. im ganzen 46 verschiedene Proben. (Philippine Journ. of Science 26. 501—4. Manila.) RÜHLE.

Eli Lilly and Company, übert. von: **Bruce K. Wiseman**, Indianapolis, Indiana, V. St. A., *Arzneimitteltabletten*. Als Träger für die Tabletten verwendet man an Stelle des gewöhnlichen Milchzuckers ein Gemisch aus β - u. α -Lactoseanhydrid. — Das β -Anhydrid entsteht durch Eindampfen einer wss. Lsg. von gewöhnlichem Milchzucker zur Trockne bei Temp. oberhalb 93°, das α -Anhydrid durch Erhitzen von krystallisiertem Milchzucker auf Temp. von ca. 130° während mehrer Stdn. Das α -Anhydrid nimmt bei mehrtägigem Stehen bis zu 4% W. aus der Luft auf, das aber leicht durch Erhitzen auf 100—105° wieder ausgetrieben werden kann. Zum Gebrauch mischt man gleiche Teile der beiden Anhydride mit dem betreffenden Arzneimittel u. formt das Gemisch zu Tabletten. In der Regel sollen die Tabletten mindestens 95% des Trägers enthalten. Infolge der größeren Löslichkeit der neuen Tabletten in W. lassen sich besonders schnell zu subcutanen Injektionen geeignete Lsgg. des betreffenden Arzneimittels bereiten. (A. P. 1541744 vom 18/2. 1924, ausg. 9/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

E. Merck, Darmstadt, *Darstellung eines Tuberkuloseheilmittels*, dad. gek., daß man humanes u. bovines Tuberkulin mischt, konz. u. das Konzentrat zu einer geeigneten Salbengrundlage u. etwa je 5% eines Gemisches von abgetöteten humanen u. bovinen Tuberkelbacillen u. eines keratolyt. Mittels hinzufügt u. das Ganze in bekannter Weise zu einer Salbe bis zur Homogenität verreibt. — Z. B. wird *humanes* u. *bovines Tuberkulin* zu gleichen Teilen gemischt u. im Vakuum oder auf dem

Wasserbade auf die Hälfte eingengt. Von diesem eingengten Tuberkulin verreibt man mit gelinde erwärmtem *Lanolin* unter gleichzeitigem Zusatz von feuchten, abgetöteten *humanen* u. *bovinen Tuberkelbacillen* u. *Salicylsäure* bis zur Homogenität. Als keratolyt, die Resorptionsfähigkeit der Haut erhöhendes Mittel kann an Stelle von Salicylsäure auch *Thiosinamin* verwendet werden. Beim Einreiben der Salbe in die Haut tritt eine mehr oder minder starke u. ausgebreitete Rötung der behandelten Hautstelle ein. Innerhalb der geröteten Zone finden sich mehr oder minder zahlreiche Knötchen, die nach ihrer histolog. Beschaffenheit als tox. *Hauttuberkulide* anzusehen sind. Beim Abklingen der örtlichen Hautentzündung geben die Hauttuberkulide allmählich die gebildeten antitox. Reaktionskörper an den Säftekreislauf ab. Einige Zeit hiernach wiederholt man die Einreibung, schafft dadurch neue Hauttuberkulide, die wiederum ihre Antistoffe an den Körper abgeben. Die Einreibungen setzt man solange fort, bis dem Körper so große Mengen entgiftender Reaktionsprodd. zugeführt sind, daß er der im Innern sich abspielenden tuberkulösen Krankheitsvorgänge oder der latenten Bacillendepots Herr wird. Der Beginn, das Fortschreiten u. die Beendigung der Heilung ist an dem allmählichen Schwächerwerden der Hautrkk. feststellbar. Es liegt demnach eine Kombination akt. u. passiver Immunisierung vor, wobei die akt. immunisierte Hautzelle der Antikörperlieferant für den passiv zu immunisierenden Gesamtorganismus wird. (Oe. P. 98419 vom 1/12. 1923, ausg. 10/11. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Intarvin Company, übert. von: *Ralph H. Mc Kee*, New York, V. St. A., Herstellung von *Estern hochmolekularer Fettsäuren*. Fettsäuren der Zus. $C_{11}H_{22}O_2$ bis $C_{19}H_{38}O_2$ werden in üblicher Weise mit *Glykol* verestert. — Man erhitzt z. B. die Fettsäuren mit Glykol auf ca. 150° in einem CO_2 -Strom oder im Vakuum. Zwecks Entfernung des überschüssigen Glykols werden die Ester mit w. W. gewaschen. Die Veresterung kann auch in Ggw. eines Katalysators wie *TWITCHELLS* Reagens, erfolgen. Die *Glykolester* besitzen gegenüber den freien Säuren u. den Glycerinestern einen niedrigeren F. u. werden infolgedessen bei der therapeut. Verwendung leichter verdaut. Sie dienen zur Behandlung von *Zuckerkrankheit* u. *Hyperacidität*. (A. P. 1542513 vom 28/3. 1923, ausg. 16/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik vormals Sandoz, Basel (Schweiz), *Verfahren zur Gewinnung des auf das Herz wirkenden, reinen Glykosids aus Bulbus Scillae*. In bekannter Weise durch erschöpfende Extraktion mit geeigneten, wasserarmen, organ. Lösungsm. aus glykosidreicher gepulverter *Meerzwiebel* gewonnene Auszüge werden in einer wss. Fl. gel., diese Lsg. mit gerbstofffüllenden Mitteln, wie Bleiessig oder Bleizucker, Zn-Acetat oder $Al(OH)_3$ versetzt, so lange noch ein Nd. entsteht, dieser abfiltriert, aus dem Filtrat das vorhandene überschüssige, gerbstofffüllende Mittel wieder entfernt, die so gereinigte *Glykosidlsg.* mit einem mit W. nicht mischbaren organ. Lösungsm. ausgeschüttelt u. aus diesem das *Glykosid* mit einer ausreichenden Menge W. wiederum ausgeschüttelt u. alsdann die wss. Lsg. bei niedriger Temp. im Vakuum zur Trockne eingedampft. — Man kann auch so verfahren, daß man die vom Gerbstofffüllungsmittel befreite wss. Lsg. des Glykosids im Vakuum bei niedriger Temp. auf ein kleines Vol. einengt u. NaCl zu der wss. Lsg., sowie ein mit W. mischbares organ. Lösungsm. zu den organ. Extraktionsmitteln zugibt, wodurch der Übergang des Glykosids in das zur Extraktion dienende organ. Lösungsm. begünstigt wird. — Die Extrakte aus der Meerzwiebel können auch vor Lsg. in der wss. Fl. u. vor der darauffolgenden Behandlung mit gerbstofffüllenden Mitteln in CH_3OH gel. u. aus der Lsg. mit Ä. ein großer Teil der gummiartigen, glykosidfreien Begleitstoffe ausgefällt, davon abfiltriert, die Lsg. zur Trockne verdampft u. der Rückstand nach dem Aufnehmen in wasserhaltigen, organ. Lösungsm. der weiteren Reinigung mit gerbstofffüllenden Mitteln unterworfen werden. — Schließlich läßt sich die Gewinnung des Glykosids in reinerer Form dadurch wesentlich

vereinfachen, daß man das Glykosid als Verb. mit natürlichem Gerbstoff einer wss. Lsg. des aus Meerzwiebel mit neutralen Lösungsm., wie CH_3OH , A. oder Aceton gewonnenen Auszuges, durch Ausschütteln mit Lösungsm., die mit W. nicht mischbar sind, wie Methyl- u. Äthylacetat, Methyläthylketon, Chlf., CCl_4 , Äthylendichlorid oder -dibromid, entzieht, die Ausschüttelungsfl. vorsichtig zur Trockne verdampft, den Rückstand in einer Mischung von W. mit CH_3OH , A. oder Aceton löst u. ein gerbstofffallendes Mittel zusetzt, filtriert, überschüssiges l. Gerbstoff-fällungsmittel, wie Pb-Subacetat, Pb-Acetat oder Zn-Acetat, im Filtrat ausfällt u. das von den festen Bestandteilen befreite Filtrat im Vakuum bei niedriger Temp. zur Trockne einengt. Bei Verwendung von unl. Gerbstofffällungsmitteln, wie MgO , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, PbO , $\text{Pb}(\text{OH})_2$ u. $\text{Al}(\text{OH})_3$, genügt es, die vom Gerbstoff befreite u. von festen Bestandteilen abfiltrierte Lsg. im Vakuum bei niedriger Temp. einzudampfen. — Z. B. wird zur Trockne eingeengter alkoh. Extrakt aus *Bulbus Scillae* in W. gel., die Lsg. mit Pb-Subacetat versetzt, filtriert u. der Nd. mit W. ausgewaschen. Das Filtrat wird mit einer lauwarmen 30%ig. Na_2HPO_4 -Lsg. entbleit. Man filtriert u. wäscht wieder mit W. aus, engt im Vakuum unterhalb 30° ein u. sättigt die Lsg. mit NaCl. Hierauf wird die Lsg. mit 10% CH_3OH enthaltendem Chlf. geschüttelt, der Auszug mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet, filtriert u. das Filtrat 2mal mit W. ausgeschüttelt. Die glykosidfreie Chlf.-Lsg. wird durch Zusatz von Chlf. u. CH_3OH auf das ursprüngliche Vol. ergänzt u. für weitere Ausschüttelungen der wss. Glykosidlsg. verwendet u. so fort. Nach 7maligem Ausschütteln ist die wss., NaCl-haltige Lsg. frei von Glykosid. Die vereinigten wss. Ausschüttelungen werden im Vakuum bei 30° zur Trockne eingeengt, der Rückstand in wenig CH_3OH aufgenommen, das Lösungsm. abdest. u. das Glykosid im Exsiccator getrocknet. — Oder man löst den zur Trockne eingedampften alkoh. Extrakt aus *Bulbus Scillae* in W., schüttelt die wss. Lsg. so lange mit Essigester, bis dieser nennenswerte Mengen herzwirkender Stoffe nicht mehr aufnimmt, trocknet die Essigesterlsg. mit wasserfreiem Na_2SO_4 , gießt davon ab, engt zur Trockne ein, löst den Rückstand in 50%ig. A., schüttelt die Lsg. kräftig mit $\text{Pb}(\text{OH})_2$, filtriert nach 1 Stde. u. wäscht den Rückstand mit 50%ig. A. aus. Das alkoh.-wss. Filtrat wird im Vakuum unterhalb 30° zur Trockne eingedampft, das Prod. in wenig CH_3OH aufgenommen, das Lösungsm. wieder abdest. u. das reine Glykosid getrocknet. Dieses bildet ein weißes bis schwach gelbliches, aschefreies, fehlingsche Lsg. nicht reduzierendes Pulver von hoher pharmakolog. Wrkg. 1 mg des Glykosids gibt nach der Bestimmungsmethode von HOUGHTON-STRAUB eine physiol. Wirksamkeit von 1200 bis 1300 Froschdosen (F.-D.). Bei höherer Temp., in rein wss. Lsg. schon bei $60-70^\circ$, nimmt der Wirkungswert des Glykosids schon nach kurzer Zeit beträchtlich ab. Durch verd. wss. Säuren wird es, selbst bei 15° , leicht hydrolysiert, wobei sich auch aus verd. Lsgg. das zuckerfreie Spaltungsprod. in Prismen teilweise abscheidet. Die filtrierte Mutterlauge reduziert kräftig Fehlingsche Lsg. Das aus A. kristallisierte Spaltungsprod., Säulen, ll. in Chlf. u. Eg., mäßig l. in sd. A., fast unl. in W., enthält, im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, 78,2% C u. 8,0% H, zers. sich beim Erhitzen unterhalb seines F. unter Gelb- u. Rotfärbung, bei ca. 240° eine rote Schmelze bildend. (Schwz. P. 102141 vom 17/6. 1922, ausg. 16/11. 1923 u. Schwz. P. 105412 [Zus.-Pat.] vom 7/6. 1923, ausg. 1/7. 1924. E. P. 199400 vom 15/6. 1923, ausg. 9/8. 1923. Schwz. Prior. 17/6. 1922 u. E. P. 217247 [Zus.-Pat.] vom 10/6. 1924, Auszug veröff. 30/7. 1924. Schwz. Prior. 7/6. 1923. F. P. 567408 vom 14/6. 1923, ausg. 1/3. 1924. Schwz. Prior. 17/6. 1922. F. P. 29105 [Zus.-Pat.] vom 4/6. 1924, ausg. 8/7. 1925. Schwz. Prior. 7/6. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik vormals Sandoz, übert. von: Arthur Stoll und Emil Suter, Basel (Schweiz), *Auf das Herz wirkendes, reines Glykosid aus Bulbus Scillae*. A. P. 1516552. vom 8/6. 1923, ausg. 25/11. 1924. — Vorst. Ref.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden, *Herstellung organischer komplexer Antimonverbindungen. Brenzcatechinderivv.*, mit mindestens einer *Carboxyl-, Sulfo- oder Arsinsäuregruppe* in Benzolkern, ausgenommen Gallussäure, werden mit Sb_2O_3 oder $\text{Sb}(\text{OH})_3$ behandelt. — Zur Herst. der Alkalisalze versetzt man die komplexen Sb-Verbb. mit wss. Alkali bis zur neutralen oder schwach alkal. Rk. u. scheidet die festen Salze durch Eindampfen oder Fällung ab. Die Alkalisalze können auch unmittelbar durch Lösen von Sb_2O_3 oder $\text{Sb}(\text{OH})_3$ in wss. Lsgg. der Alkalisalze der erwähnten Säurederivv. des Brenzcatechins unter Zugabe von Alkali bis zur neutralen oder schwach alkal. Rk. gewonnen werden. Die Prodd. finden in Form von Injektionen der neutral reagierenden Lsgg. therapeut. Verwendung. Man löst z. B. *brenzcatechindisulfosaures K* unter Erwärmen in W. u. gibt frisch gefälltes $\text{Sb}(\text{OH})_3$ im Überschuß u. hierauf soviel wss. KOH hinzu, daß die Rk. zum Schluß schwach alkal. oder neutral ist. Nach kurzem Erwärmen wird das ungel. gebliebene $\text{Sb}(\text{OH})_3$ abfiltriert u. das Filtrat entweder zur Trockne eingedampft oder eingengt u. mit CH_3OH gefällt. Das K-Salz der *komplexen Sb-Verb. der Brenzcatechindisulfosäure* ist ll. in W., die Lsg. wird durch verd. NaOH u. verd. H_2SO_4 nicht gefällt, beim Einleiten von H_2S in die Lsg. entsteht ein Nd. von Sb_2S_3 . (E. P. 213285 vom 22/3. 1924, ausg. 24/4. 1925. D. Prior. 24/3. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung einer in Wasser löslichen, komplexen Wismutverbindung der 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure*, dad. gek., daß man auf wss. Lsgg. eines Alkalisalzes der Säure Mannitwismutnitrat- oder Zuckerwismutnitratlsgg. einwirken läßt u. aus den die Reaktionsprodd. enthaltenden Lsgg. die Komplexverb. durch organ. Fällungsmittel, wie A., CH_3OH oder Aceton, in fester Form abscheidet. — Während das in W. u. Alkalien unl. n. Bi-Salz der 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure das Bi an die SO_3H -Gruppe gebunden enthält, entsteht hier eine Verb. mit komplex gebundenem Bi, deren Alkalisalze mit neutraler Rk. in W. l. sind u. bei denen durch Alkalizusatz keine Ausscheidung von $\text{Bi}(\text{OH})_3$ erfolgt. Das Prod. findet zur Behandlung luet. Erkrankungen Verwendung. Man löst z. B. *7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure* in 2-n. NaOH u. W. u. versetzt tropfenweise mit einer *Mannitwismutnitratlsg.* unter Umrühren. Aus der klaren gelben Lsg. scheidet A. einen gelben, in W. mit neutraler Rk. glatt l. Nd. mit 16,20% Bi aus. — Versetzt man die wss. Lsg. des Na-Salzes der *7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure* mit einer Lsg. von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ in *Mannose* bezw. *Fructose* u. W., so entsteht eine dunkelbraune Lsg. aus der CH_3OH oder A., einen in W. mit neutraler Rk. l., hellgelben Nd. mit ca. 13% Bi fällt. (D. B. P. 416329 Kl. 12 p vom 18/12. 1923, ausg. 16/7. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Haco-Gesellschaft A.-G. Bern, Bern (Schweiz), *Darstellung halogenierter Eiweißverbindungen*. Hefe oder Hefeeiweiß wird mit jodierenden bezw. bromierenden Mitteln behandelt. — Z. B. wird entbitterte getrocknete *Bierhefe* mit W. aufgequollen u. zu dem auf 40—50° erwärmten Hefebrei eine wss. Lsg. von NaJ u. NaJO_3 langsam zuzießen gelassen, hierauf die Temp. bis auf 80° gesteigert. Zwecks Vermeidung einer Zers. des Eiweißes durch HJ kann man hierbei säurebindende Mittel, wie NaHCO_3 oder Na-Acetat, zusetzen. Das jodierte Prod. wird von der Fl. getrennt, mehrmals mit k. W. gewaschen, bis das Washwasser keine J-Rk. mehr zeigt u. getrocknet. Die *Jodhefe*, bräunliches Pulver mit 4—5% J, findet therapeut. Verwendung. Die Jodierung kann auch mit J in alkoh. Suspension oder durch Zusammenreiben von getrockneter Hefe mit gepulvertem J unter Entfernung des überschüssigen J durch SO_2 erfolgen. — Beim Behandeln mit W. aufgequollener *Trockenhefe* mit Br bei 50—60° erhält man *Bromhefe*, gelbes Pulver, die ebenfalls therapeut. wertvoll ist. (Schwz. P. 104441 vom 28/3. 1923, ausg. 1/5. 1924 u. Schwz. P. 104722 [Zus.-Pat.] vom 28/3. 1923, ausg. 1/5. 1924.) SCHOTTL.

Haco-Gesellschaft A.-G. Bern, übert. von: **Haco Gesellschaft, Bern (Schweiz)**, *Darstellung arsenhaltiger Eiweißderivate*. Man behandelt Proteine, wie Hefeeiweiß, Blutalbumin, Casein, mit Lsgg. organ. As-Verbb., wie Diaminodioxyarsenobenzol oder dessen Derivv., Aminoarylarsinsäuren oder deren Derivv. — Die in W. unl. Prodd. besitzen starke baktericide Wrkg. u. finden als *Antiseptica* therapeut. Verwendung. Folgende Beispiele sind angegeben: Mit W. aufgequollene, erbitterte *Trockenhefe* wird im geschlossenen Gefäß auf ca. 90° erhitzt, die Luft in der Vorr. durch N₂ verdrängt u. 4,4'-dioxxy-3,3'-diaminoarsenobenzol-*N*-monomethansulfinsäures Na zugegeben. Das Gemisch wird noch ca. 2 Stdn. unter Rühren auf 90—100° erhitzt, wonach die As-Verb. auf der Hefe fixiert ist. Man trennt von der Fl. u. trocknet im Vakuum. Das *Prod.*, bräunlich- bis gelblichgraues Pulver enthält 1,7% As. Durch Verwendung größerer Mengen der As-Verb. werden As-reichere Prodd. erhalten. — Behandelt man trockene *Rohhefe* bei 90—100° mit einer wss. Lsg. von *p*-aminophenylarsinsäurem Na u. leitet zum Schluß Wasserdampf ein, so wird eine 3,1% As enthaltende *Verb.* der beiden Komponenten erhalten. — In analoger Weise entsteht ein 1,31% As enthaltendes *Kondensationsprod.*, aus entbitterter *Trockenhefe* u. *p*-Acetylaminophenylarsinsäure. — Eine wss. Suspension von Casein wird auf 40—50° erwärmt, mit einer wss. Lsg. von *p*-Aminophenylarsinsäure unter Umrühren versetzt u. bis zur Koagulierung des Caseins Wasserdampf eingeleitet. Nach dem Trocknen bei 60° u. Pulvern bildet das *p*-aminophenylarsinsäure Casein ein fast weißes, in W. unl. Prod. mit 1,46% As. Zusätze von NaCl oder anderen neutralen Salzen beeinflussen bisweilen die Rk. im günstigen Sinne. (E. P. 208143 vom 30/11. 1923, Auszug veröff. 6/2. 1924. Schwz. Prior. 9/12. 1922. F. P. 573140 vom 15/11. 1923, ausg. 18/6. 1924. Schwz. Prior. 9/12. 1922. Schwz. P. 103101 vom 9/12. 1922, ausg. 2/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Haco-Gesellschaft A.-G. Bern, Gümlingen b. Bern (Schweiz), *Darstellung einer Morphin-Eiweißverbindung*. Man erwärmt *Hefeeiweiß* mit einer Lsg. von *Morphinhydrochlorid*. — Z. B. wird Trocken- oder Nahefe mit W. zu einem Brei angerührt, auf 60° erwärmt, unter Umrühren eine wss. Morphinhydrochloridlsg. zugegeben u. 1/2 Stde. auf 60—65° gehalten. Hierauf wird durch Einleiten von Dampf zum Sieden erhitzt u. die *Verb.* koaguliert. Das abgetrennte, getrocknete u. zerkleinerte, gelblich graue Prod. von angenehmem, schwach bitterem Geschmack findet therapeut. Verwendung. (Schwz. P. 108161 vom 3/3. 1924, ausg. 1/4. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Richard Heinrich Deutschmann und Wilhelm Kotzenberg, Hamburg, *Herstellung von Heilseren gegen maligne Tumoren*. Man impft Säugetiere mit dem Saft von *Ovarien* oder *Testikeln* oder beider u. entnimmt den geimpften Tieren das Blut. Dieses wird in üblicher Weise auf Serum verarbeitet. — Bei der subcutanen oder parenteralen Einführung dieser Stoffe außerhalb des Verdauungstraktus der Tiere entwickeln sich Antigene, die sich nach einiger Zeit in einer solchen Konz. im Blut anhäufen, daß ein wirksames Serum gegen maligne Tumoren aller Art, insbesondere *Carcinom*, aus dem Blut erhalten werden kann. Die fraglichen Organe werden zerkleinert, zu einem Pulver vermahlen u. für sich oder im Gemisch zu einer Paste angerührt. Der Preßsaft dient als Impfstoff. Z. B. werden *Pferde* mit dem Preßsaft aus *Ovarien* u. *Testikeln*, zweckmäßig im Verhältnis von 1 : 4 Teilen geimpft, wobei das Versuchstier unter Fieber- u. anderen Krankheitserscheinungen reagiert. Sind diese abgeklungen, erfolgt eine neue Impfung u. so fort bis eine genügende Konz. der Antigene in dem Blut erreicht ist. Hierauf wird das Blut entnommen u. auf Serum verarbeitet. An Stelle von Ovarial- u. Testikelsubstanz können zur Herst. des *Impfstoffes* auch *frisch befruchtete Eier* oder sogar kleine *Embryonen* Verwendung finden. Behandelt man einen krebsskranken Patienten mit Serum der mit *Ovarien* geimpften Tiere, so zers. sich die Krebsgeschwulst u.

wird fl., während Impfstoff aus Testikeln eine Eintrocknung u. Verkapselung der Geschwulst bewirkt. Zweckmäßiger verwendet man daher Seren aus Ovarien- u. Testikelgemischen, die nach beiden Richtungen die Krebsgeschwülste günstig beeinflussen. (E. P. 216014 vom 23/7. 1923, ausg. 12/6. 1924. A. P. 1500985 vom 6/8. 1923, ausg. 8/7. 1924.)

SCIOTTLÄNDER.

Luigi Boranga, Maniago, und Angelo Bottos, Udine (Italien), Herstellung eines Mittels gegen Verbrennungen. Ein Gemenge von *flores chamomillae romanae* u. einer *Malva*, vorzugsweise *malva nicaeensis*, wird mit A. extrahiert. Dem so erhaltenen Auszug werden noch ein Desinficiens, wie das *Kondensationsprod.* von *Hämatoxylin* u. CH_2O u., zur Verstärkung der Wrkg., ein Gerbstoff, wie *Tannin* (*Gallusgerbsäure*), u. außerdem *Thymol* zugesetzt. — Z. B. maceriert man *flores chamomillae romanae* u. *malva nicaeensis*, vorzugsweise die Blätter, mit 99 $\frac{1}{2}$ %ig. A., fügt zu dem filtrierten Auszug das *Kondensationsprod.* aus *Hämatoxylin* u. CH_2O , eine wss. Tanninlg. u. eine alkoh.-wss. Thymollsg. u. gibt soviel A. von solcher Stärke hinzu, daß das Endprod. 75—85% A. enthält. Das Mittel wird auf die verbrannten Körperstellen mit Hilfe von Leinwand aufgebracht. Es tritt bald eine Erleichterung durch Milderung der Schmerzen ein. (Oe. P. 98421 vom 21/1. 1924, ausg. 10/11. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

K. v. Neergaard, Basel, Schweiz, Darstellung von Stäbchen zur Behandlung von Schleimhaut- und Wundkanälen, dad. gek., daß man ein in W. l. Ag-Salz mit bis zur Verflüssigung quellungsfähigen Stoffen, die zugleich als Schutzkolloide wirken, vermischt, dadurch eine Umsetzung des Ag-Salzes u. den Übergang des Ag in die hochdisperse, kolloidale Form bewirkt u. aus dieser M. Stäbchen formt. — Als quellungsfähige Schutzkolloide eignen sich Stärke, Traganth, Agar-Agar, Gummiarabikum, Dextrin, Gelatine, Flohsamen, Laminaria, Carrageen, Quittenschleim, Eibisch, Leinsamen. Durch die Quellung der Stäbchenmasse werden die betreffenden Schleimhaut- u. Wundkanäle gedehnt, unter gleichzeitiger Einpressung der M. in die Tiefe der Kanalfalten. Durch die Ggw. von Schutzkolloiden wird auch die B. von hochdisperssem AgCl mit dem NaCl der Körpersäfte begünstigt. Die Reizwrkg. des Ag ist in der Stäbchenmasse aufgehoben. Zweckmäßig werden der M. noch die Quellung befördernde Stoffe, wie Sulfate, Citrate, Oxalate, Rohrzucker, Harnstoff, schwach alkal. wirkende Verbb., ferner die Diffusion befördernde Mittel, wie Kieselgur, u. die Elastizität befördernde Mittel, wie Glycerin, zugesetzt. Auch geringe Mengen organ. Farbstoffe, wie das hochdisperse *Erythrosin-Ag*, können als Schutzkolloide mit verwendet werden. Schließlich können der M. andere Ag-freie baktericide u. heilungsbefördernde Stoffe zugesetzt werden. Z. B. durchknetet man, zweckmäßig unter Lichtausschluß, 20 Teile Dextrin, 10 Teile Gummiarabikum, 15 Teile Gelatine, 10 Teile Traganth, 5 Teile Agar, 5 Teile Kieselgur u. 1 Teil Harnstoff nach innigem Durchmischen mit 5 Teilen einer wss. 60%ig. $AgNO_3$ -Lsg. u. 30 Teilen Glycerin bis zu einer homogenen M. Aus dieser stellt man durch Pressen in Matrizen cylindr. oder annähernd cylindr. Stäbchen her, die zwecks Verhinderung des Herausgleitens aus dem Schleimhautkanal mit Querrippen versehen werden. (Schwz. P. 104678 vom 30/6. 1923, ausg. 2/6. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Erdöl- und Kohle-Verwertung A.-G., Berlin, und Franz Zernik, Berlin-Wilmersdorf, Herstellung von Desinfektionsmitteln, 1. dad. gek., daß man Braunkohlenteercreosotlaugen mit Naphthensäure neutralisiert. — 2. dad. gek., daß man zur Neutralisation der Laugen sulfonierte Naphthensäure verwendet. — Z. B. wird *Braunkohlenteercreosotlauge* mit der zur Neutralisation notwendigen Menge *Naphthensäure* oder *Naphthensulfosäure* u. soviel W. versetzt, daß der Gehalt der Mischung an *Creosoten* ca. 30% beträgt. Die erhaltenen Fl. liefern bei der Verd. mit W. beständige Emulsionen, die ohne weiteres als hochwertige *Desinfektionsmittel* ver-

wendbar sind. Dies beruht auf den schmierseifenähnlichen Eigenschaften des naphthensauren Na. Ein noch höheres Emulgierungsvermögen besitzen die Salze der sulfonierten Naphthensäure. (D. R. P. 416599 Kl. 30i vom 9/10. 1921, ausg. 22/7. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

G. Analyse. Laboratorium.

W. D. Collins, H. V. Farr, Joseph Rosin, G. C. Spencer und Edward Wichers, *Vorgeschlagene Spezifizierung für chemische analytische Reagenzien*. Aufstellung von Reinheitskriterien für HCl, HNO₃, Oxalsäure, H₂SO₄, NH₃, Ammoniumoxalat, NH₄CNS, BaCl₂, Jod, K₂Cr₂O₇, KOH, AgNO₃, NaOH u. Natriumoxalat. Einzelheiten im Original. (Ind. and Engin. Chem. 17. 756—60.) GRIMME.

A. Gutbier, *Zur Dialyse leicht zersetzlicher kolloiddisperser System*. Um die Dialyse von leicht durch Luft zersetzlichen, besonders von leicht oxydablen kolloiden Lsgg. erfolgreich durchzuführen, kann man nach Vf. die Reinigung unter einer Schicht von fl. Paraffin oder sonst geeignetem reinen Öl vor sich gehen lassen. Ebenso wird das luftfreie Außenwasser mit der schützenden Schicht bedeckt. Die gereinigte Lsg. wird im Scheidetrichter leicht vom Öl getrennt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 411—12. Jena, Univ.) ULMANN.

F. E. Brown, *Destillierkolben für ätzende Flüssigkeiten*. Der Destillierkolben enthält im Halse eine Einschnürung, in welche das Thermometer eingehängt werden kann. Der Kolben wird beschickt, das Thermometer befestigt u. darauf das Halsende wie ein Bombenrohr zugeschmolzen. (Ind. and Engin. Chem. 17. 706. Ames [Ja.]) GRIMME.

Rudolf Ditmar, *Eine neue praktische Methode der Viscositätsbestimmung hochviscoser Lösungen (Kautschuklösungen) mittels engmaschiger Drahtsiebe*. Zur Best. der Viscosität hochviscoser Fll. wird ein mit einem Drahtnetz verschlossenes Glasrohr bis zu einer bestimmten Tiefe eingetaucht u. die Zeit gemessen, in welcher die Fl. bis zu einer Marke aufsteigt. (Chem.-Ztg. 49. 676—77. Graz.) JUNG.

Louis E. Dawson, *Elektrodengefäß für Flüssigkeiten, die schwerer und leichter sind als die, welche das Potential an der Berührungsstelle Flüssigkeit-Flüssigkeit aufhebt*. In dem Elektrodengefäß, das im Original beschrieben u. gezeichnet ist, kann die [H⁺] von Lsgg., deren D. gleich der der Lsg. in der Brücke, kleiner oder größer als diese ist, gemessen werden. Der App. ist auch geeignet für Lsgg., die Stoffe suspendiert enthalten, wie z. B. Bodenslgg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2172—73. Washington [D. C.], Bureau of Chem.) JOSEPHY.

Pierre Sève, *Versuchsanordnung zum Messen der optischen Krystallkonstanten im Ultraviolett*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1951—52.) ENSZLIN.

Henry C. Parker, *Potentiometrische Wasserstoffionenmessung mit Nichtgas-elektroden*. Bericht über p_H-Messungen bei den verschiedensten Salzlsgg. u. unter Verwendung verschiedener Pufferlsgg. (Phthalat, Phosphat, Borat allein u. mit NaCl) mit einem Potentiometer, dessen Elektroden aus Pt-Draht, bzw. platinisiertem Golddraht u. Mn₂O₃ bestehen. Wegen der Tabellen siehe Original. (Ind. and Engin. Chem. 17. 737—40. Philadelphia [P. A.]) GRIMME.

Tamaki Nakazono, *Anwendung flüssiger Amalgame in der Maßanalyse*. I. Bestimmung von Molybdän, Titan und Eisen. Mittels fl. Zn-Amalgam werden höhere Oxyde des Mo, Ti u. Fe zu niedrigeren reduziert, mit KMnO₄ quantitativ bestimmt. — Herst. des Amalgams: 3—4 g gekörntes Zn bzw. Zn-Späne, die in verd. H₂SO₄ gewaschen worden sind, werden in 100 g Hg u. etwas verd. H₂SO₄ aufgelöst, mehrmals mit H₂SO₄-haltigem W. gewaschen. Das so dargestellte fl. Amalgam reagiert nur träge mit verd. H₂SO₄ u. hält sich lange Zeit. Es kann Dutzende von Malen verwendet werden. — Die Red. geht in einem 250 ccm fassenden scheidetrichterähnlichen Gefäß D vor sich, dessen Trichterrohr C mittels Gummischlauch G

mit einer unten zugeschmolzenen Röhre *E* von etwa 20 ccm Rauminhalt verbunden ist. Die obere Öffnung *A* des Scheidetrichters ist wie *C* u. ein seitlicher Ansatz *B* durch einen Glashahn zu verschließen. Oberhalb des Hahns erweitert sie sich zu einer Röhre *F*, die etwa 10 ccm faßt. *B* wird durch Gummischlauch mit einem Kippschen App. verbunden. *G* ist mit Quetschbahn *P* versehen. — Frisch abgekochtes dest. *W.* wird in *E*, *G* u. etwa 10 ccm von *D* gefüllt. Darauf wird *C* geschlossen. 100—200 g Amalgam u. 10 ccm 2-n. H_2SO_4 werden durch *F* eingefüllt, dann die 0,1 g MoO_3 enthaltende Mo-Säurelsg. Man wäscht nach, leitet 2 oder 3 Min. CO_2 durch, dann werden alle Hähne geschlossen, das Gefäß wird eine Min. lang kräftig geschüttelt, *C* geöffnet, auf *G* mit dem Finger gedrückt, das Amalgam fällt in *G* u. wird durch das aufsteigende *W.* gewaschen; nun wird *P* geöffnet, das Amalgam rutscht in *E* u. das dort befindliche *W.* steigt auf. Nachdem das ganze Amalgam *C* passiert hat, kann es ohne Verlust an Lsg. abgetrennt werden. Sodann wird eine passende Menge $KMnO_4$ ohne Luftzutritt durch *F* in *D* gegeben, 10 ccm H_2SO_4 (1:1) hinzugefügt, die Titration beendet. 3-wertiges Fe u. 4-wertiges Ti werden in der gleichen Weise reduziert. (The science reports of the Tōhoku imp. univ. 14. 109—17.)

SCHUSTER.

Naotsuna Kanō, *Über die Bestimmung von Cyaniden und die Anwendung von Benzol als Indicator in der Jodometrie.* Bei der jodometr. Best. von Cyaniden nach der Gleichung: $KCN + J_2 = KJ + JCN$ hat sich Stärke unzulänglich als Indicator erwiesen. Vf. ersetzt sie durch *Bzl.*, von dem etwa 20 ccm zu der zu analysierenden Lsg. zugesetzt werden. Außerdem wird die übersätt. CO_2 -Lsg., die zur Neutralisierung in Form von „Sodawasser“ (Selterswasser) benutzt worden war, durch aufeinanderfolgende Zusätze von gleichen Teilen 1%ig. Borsäure u. 1%ig. Boraxlsg. (je 50 ccm auf etwa 30 ccm Titrationsfl., z. B. 10 ccm $KCN + 20$ ccm *J*-Lsg.) ersetzt, von 20 ccm 2-n. $NaHCO_3$ oder von 40 ccm (2-n. $NaHCO_3 + 2$ -n. HCl) zur Neutralisation der vorhandenen Verunreinigungen u. danach von 20 ccm 2-n. $NaHCO_3$. Diese Methode kann auch dann angewandt werden, wenn eine trübe oder gefärbte Lsg. vorliegt. — *Bzl.* als Indicator verdient auch bei der jodometr. Best. von Chromaten u. von $K_3[Fe(CN)_6]$ den Vorzug vor Stärke. (The science reports of the Tōhoku imp. univ. 14. 101—7.)

SCHUSTER.

Organische Substanzen.

P. Leone, *Ein neuer Weg zur Trennung aliphatischer Amine vom Ammoniak.* Einleitend bespricht Vf. krit. die wichtigsten bis jetzt bekannten Methoden zur Trennung des Ammoniaks von den aliphat. Aminen u. erörtert dann ausführlich die vom Vf. gefundene Methode, die darauf beruht, daß er das Ammoniak in wss.-alkoh. Lsg. mit gleichen Teilen Na-Kobaltnitrit u. $NaNO_2$ als Ammoniumkobaltnitrit oder Ammonium-Na-Kobaltnitrit quantitativ ausfällt u. nach 24 std. Stehen im Filtrat die von dem Reagens nicht angegriffenen aliphat. Amine in bekannter Art nachweist. Die Brauchbarkeit des neuen Reagens, auch für quantitative Zwecke, wird an Hand experimenteller Daten nachgewiesen. (Gazz. chim. ital. 55. 246—52. Rom.)

GOTTFRIED.

Henry Gilman und **F. Schulze**, *Eine qualitative Farbreaktion auf Grignards Reagens.* 1 ccm der zu prüfenden Lsg. wird mit 1 ccm einer 1%ig. Lsg. von MICHLERS Keton in trockenem *Bzl.* zusammengebracht u. mit 1 ccm *W.* versetzt. Nachdem die Rk. beendet ist, fügt man einige Tropfen einer 0,2%ig. Lsg. von *J* in *Eg.* hinzu, worauf bei Ggw. von GRIGNARDS Reagens eine blaugrüne Farbe auftritt. Die Farbrk. tritt nicht ein, wenn das Mg an andere Elemente als C gebunden ist. Die Empfindlichkeit im Falle des Äthyl-MgBr beträgt 0,037 Mol. zum Liter. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2002—05. Chem. Lab. Staats-Coll. Jowa, Ames.)

TAUBE.

P. Leone und G. B. Tafuri, *Über die Bestimmung von Acetaldehyd bei der quantitativen Bestimmung von Milchsäure*. Die Milchsäure enthaltende Lsg. wird nach Zusatz von 50—100 cem 50%ig. H_2SO_4 1 Stde. lang aus einem Kjeldahlkolben bei 140—150° dest. u. das Dest. in eingestellter Hydroxylaminchlorhydratlsg. aufgefangen. Neutralisieren mit NaOH gegen Phenolphthalein, etwa vorhandenen Acetaldehyd durch Durchleiten von Luft in die Vorlage treiben, wo er mit Hydroxylamin unter B. von Oxim reagiert. Überschüssiges Hydroxylamin gegen Methylorange mit H_2SO_4 titrieren. Blinder Vers. mit neutralisierter (Phenolphthalein) Hydroxylaminlsg. (Annali Chim. Appl. 15. 206—8. Rom.) GRIMME.

Georges Denigès, *Die künstliche Krystallisation in der Mikrochemie. Beitrag zur Bestimmung gewisser Zucker und mehrwertiger Alkohole*. Eine große Zahl organ. Substanzen gibt bei der Verdampfung ihrer Lsgg. nur glasige Massen. Es dauert oft monatelang, bis sich Krystalle bilden. Folgendes Verf. ist bei den Zuckern u. mehrwertigen Alkoholen zur Beschleunigung der Krystallisation mit Erfolg angewandt worden: Höchstens 0,1—0,2 mg des zu untersuchenden Pulvers werden auf einer Glasplatte in einem Tröpfchen W. gel., dessen Durchmesser nach seiner Ausbreitung 3—4 mm nicht überschreiten darf. Die Glasplatte wird darauf ganz vorsichtig in der Umgebung des Tropfens mit einer kleinen Flamme erwärmt, bis die Lsg. fast verdampft ist. Den Rest läßt man ohne Flamme zu einer weichen glasigen M. verdampfen. Darauf taucht man eine feine Glasspitze in ein Krystallpulver derselben Verb. u. reibt mit ihr die Glasur nach verschiedenen Richtungen. Auf den Rückstand wird dann ein Tropfen eines Gemisches von gleichen Teilen Aceton u. Eg. gebracht, den man verdampfen läßt. Die Operation wird noch einmal wiederholt u. das Präparat nach dem Verdampfen der Lsg. u. Mk. untersucht. Die Krystalle wachsen hauptsächlich längs der gezogenen Striche. Folgende Verb. wurden in schöner Krystallform erhalten: *Trehalose, Saccharose, Lactose, Erythrit, Perseit, Sorbit, Inosit u. Quercit*. (Mikrochemie 3. 33—37. Bordeaux, Univ.) GRZENKOWSKI.

Th. Sabalitschka und W. Erdmann, *Eine jodometrische Bestimmung von Methylenblau*. Methylenblau fällt mit KJ_2 im Überschuß unter Aufnahme von 4J als braunschwarzer Nd. aus, der durch $Na_2S_2O_3$ nach Abbindung von allem freien J wieder zers. wird: Man löst 0,15 g Methylenblau in 100 cem W., läßt zu 50 cem dieser Lsg. 10 cem $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. unter Umschütteln tropfen u. verd., bis über dem Nd. eine klare Flüssigkeitsschicht steht. Man titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. $Na_2S_2O_3$ unter stetigem Umschütteln (ohne Stärkezusatz!), bis sich die Flüssigkeitsschicht in der Durchsicht blau färbt, zurück. $(10-x)$ cem $\frac{1}{10}$ -n. $Na_2S_2O_3 \times 12,46 = \%$ Methylenblauchlorhydrat; Faktor 10,66 statt 12,46 liefert wasserfreies Methylenblauchlorid. (Chem.-Ztg. 49. 561.) GROSZFELD.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

William M. Cumming und Derek G. Brown, *Die Identifizierung von Alkaloiden*. Die Rk. zwischen Alkaloiden u. Hydroferro- u. Hydroferricyaniden in saurer, neutraler u. alkoh. Lsg. wird beschrieben u. durch mkr. Abbildungen erläutert. (Pharmaceutical Journ. 115. 140—43. Glasgow, techn. college.) DIETZE.

Alan H. Ware, *Abänderung der Ferricitratfällung für Tannine*. Das vom Vf. angegebene Verf. (Analyst 49. 467; C. 1925. I. 417) hat bei seiner Verwendung zu zwei Abänderungen geführt bei der Unters. von Extrakten u. Gemischen des Handels u. bei der Unterscheidung zwischen Phloroglucin-Catechinflavonen oder Flavonolen u. gewissen Phlobatanninen, worüber kurz berichtet wird. (Analyst 50. 335—36. Exeter.) RÜHLE.

Frank Wokes, *Die Bestimmung von geringen Mengen von reduzierendem Zucker im Harn*. Besonders im Hinblick auf die Lebensversicherung ist die genaue Best.

geringer Mengen von Zucker im Harn von Wichtigkeit. Das Mikroverf. von COLE (Practic. Physiologic. Chemistry VI. S. 253) wird als zweckmäßig empfohlen. (Pharmaceutical Journ. 115. 127—31. Grassendale Biöch. Labor.) DIETZE.

A. O. Bentley und S. Meakin, Cochenille: Die Zweckmäßigkeit von Prüfungsmethoden bei der Abschätzung von vergleichenden Farbenwerten. Die gewöhnlichen Verf. zur Prüfung von Cochenille sind von geringem Nutzen bei der Wertung der Farbe der Lsgg. Cochenille ist ein Indicator, u. die Farben seiner Lsgg. wechseln entsprechend ihrer [H]. Die Menge Cochenille in der gebräuchlichen Tinktur (10%) ist unnötig hoch. Es wird eine 5%ig. Tinktur angegeben mit einer Acetatpuffermischung, um die Farbe auch in Verd. zu kontrollieren, die ohne pharmakolog. Wrkg. ist: 50 g Cochenillepulver, 7 cem n.-NaOH, 10 cem n.-Essigsäure, 500 cem A., 510 cem dest. W. (Pharmaceutical Journ. 115. 135—37. Nottingham, Univ. College.) DIETZE.

A. J. Jones, Die colorimetrische Bestimmung von Benzoesäure in Herzmitteln usw. Von den drei Verf.: 1. Rk. mit Rosanilin-HCl u. Anilin, 2. Oxydation der Benzoesäure zu Salicylsäure mit H_2O_2 in Ggw. von $FeCl_3$, 3. Benzoesäure wird nitriert u. dann mit Na_2SO_3 u. $(NH_4)_2S$ reduziert, eignet sich das letztere, in einer Modifikation nach GROSZFELD, die beschrieben wird, am besten. (Pharmaceutical Journ. 115. 144—45. Liverpool, Labor. EVANS Sons, LESCHER & WEBB.) DIETZE.

R. Eder und W. Schneiter, Bestimmung des Santonins in Flores Cinae. Für Arzneibuchzwecke wird folgende Vorschrift zur Santoninbest. in Flores Cinae vorgeschlagen: 10 g gepulverte Wurmblüten (Sieb V) werden in einer Arzneiflasche von 150 cem mit 100 g Bzl. $\frac{1}{2}$ Stde. häufig geschüttelt. Man filtriert durch Faltenfilter von 18 cm Durchmesser 81 cem dieser Lsg., dest. das Bzl. auf dem Wasserbade vollständig ab, übergießt den erkalteten Rückstand mit 40 cem 15%ig. A. u. kocht $\frac{1}{4}$ Stde. am Rückflußkühler. Die Lsg. wird h. durch ein Wattebüschchen in ein Erlenmeyerkölbchen von 100 cem gegossen; dann wäscht man das vorher verwendete Kölbchen u. das Wattefilter 2mal mit je 5 cem h. 15%ig. A. nach dem Erkalten gibt man 0,1 g Bolus alba zu, kocht wieder $\frac{1}{4}$ Stde. am Rückflußkühler u. filtriert h. durch ein Faltenfilter von 6 cm Durchmesser in ein tariertes Kölbchen (100 cem), spült Kölbchen u. Filter 2—3mal mit je 5 cem h. 15%ig. A. nach u. läßt die Lsg. unter zeitweiligem Umschwenken 24 Stdn. verschlossen vor Licht geschützt bei Zimmertemp. stehen. Man ermittelt das Gewicht der Lsg., gießt diese durch ein glattes, tariertes Filterchen von 6 cm Durchmesser, spült Kölbchen u. Filter mit wenig k. W. nach, trocknet beide 1 Stde. bei 100°, läßt nach dem Erkalten im Exsiccator $\frac{1}{2}$ Stde. im Wägeschrank stehen u. wägt. Für je 10 g Lsg. sind dem gewogenen Santonin 0,006 g zuzuzählen. Das gefundene Santonin entspricht 8 g Droge. Der Santoningehalt soll mindestens 1% betragen. F. ist zu bestimmen (soll 170°). Mit dem Verf. können nur Santoningehalte von über 0,45% ermittelt werden. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 63. 405—9. 421—25. 433—39. 453—58. Techn. Hochsch., Zürich.) DIETZE.

Alan H. Ware, Die Identifizierung von tanninhaltenen Drogen durch chemische Verfahren. Es werden ein Verf. zur Erkennung von Aromadendren in austral. Kinoarten u. zwei neue, klassenbildende Proben auf Tannine mitgeteilt. (Pharmaceutical Journ. 115. 131—35. Exeter, Univ. College of the South-West.) DIETZE.

Giulio Conci, Die Kapillaranalyse in der Pharmazie. Bericht über das Wesen u. die Bedeutung der Kapillaranalyse u. ihre prakt. Anwendung auf die Wertbest. pflanzl. Extrakte. (Boll. Chim. Farm. 64. 353—57. Rovereto.) GRIMME.

W. P. Yant und F. E. Frey, Apparat zur Herstellung von konstant zusammengesetzten Dampf-Luft-Gemischen. Billige, praktische Einrichtung, praktisch automatisch im Gebrauch, welche schnelle Konzentrationsänderung gestattet. Der App., welcher vor allem zu physiolog. Arbeiten mit lebenden Tieren dienen soll, gestattet die

Verdampfung geringer Fl.-Mengen unter konstantem Druck. (Ind. and Eng. Chem. 17, 692—94. Pittsburg [Pt.]) GRIMME.

H. Angewandte Chemie.

III. Elektrotechnik.

Rudolf Meingast, *Fortschritte der elektrochemischen Industrie in den Jahren 1920—1924.* (Chem.-Ztg. 49, 221—22, 313—14, 333—34, 377—78, 417—18, 446—47, 461—62, 473—74, 497—99, 533—34, 554—56, 562, 578—79, 585—88, 606—07.) JUNG.

H. Hock und F. Klawitter, *Über das Verhalten von Bleianoden bei der Zink-sulfatelektrolyse.* Bleianoden werden bei der Elektrolyse von $ZnSO_4$ durch die Ablösung des gebildeten PbO_2 u. durch Anwesenheit von Chloriden stark korrodiert. Der Bleiverbrauch läßt sich durch Beachtung folgender Vorschriften auf etwa 0,5% des abgeschiedenen Zn reduzieren. Chlorfreie Lauge, reinstes Anodenmaterial, Vermeidung von stoßweiser u. übermäßiger Rührung u. vorherige Formierung der Anode. Dieselbe wird dazu einige Tage in verd. H_2SO_4 bei sehr geringer Stromdichte (20—50 Amp./qm) vorbehandelt. (Metall u. Erz 22, 377. Gelsenkirchen, Gelsenk. Bergwerks-A. G.) ENSZLIN.

Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co. und Franz Petz, Nürnberg, *Elektrolytische Zelle* nach D. R. P. 410772, bei der die auf den Gesimsen der Elektrodenplatten u. Diaphragmarahmen ruhenden Gassammelglocken durch Schichten, die für die Gase nicht durchlässig sind, außer metall. Berührung mit den Gesimsen gehalten werden, 1. gek. durch eine einheitliche Dichtungsplatte, die sich über die Gesimse von mehreren Elektrodenplatten u. Diaphragmarahmen erstreckt, im Bereich der Gassammelglocken mit Gasdurchtrittsöffnungen versehen, mit ihren seitlichen Rändern abwärtsgebogen u. längs der Seitenwände des Troges in Schlitz eingeführt ist, die durch Absetzen der Kopfseiten der Elektrodenplatten u. Diaphragmarahmen kurz vor den Seitenwänden des Troges gebildet sind. — 2. gek. durch Wasserzuführungskanäle (Rohre), die an Stellen des durch die Dichtungsplatte u. die Gassammelglocken gegen das Zelleninnere abgeschlossenen Raumes im oberen Teil des Troges beginnen u. im Inneren der Zelle in der Nähe ihres Bodens ausmünden. (D. R. P. 416494 Kl. 12i vom 28/12. 1924, ausg. 18/7. 1925. Zus. zu D. R. P. 410772; C. 1925. I. 2459.) KAUSCH.

Isidore André Jullien, Pont-de-Claix, Frankreich, *Elektrischer Ofen für die Reaktion zwischen festen oder flüssigen Stoffen und Gas* mit automat. Speisung durch einen mechan. Verteiler, 1. dad. gek., daß die festen (oder fl.) durch den Verteiler dosierten Körper u. das Gas durch den Verteiler gleichzeitig zugeführt u. gemischt werden, so daß sie nach erfolgter inniger Mischung in gleichmäßiger Berührung miteinander u. im gewünschten Mengenverhältnis in den oberen Ofenteil eintreten. — 2. dad. gek., daß der Verteiler, welcher aus einer mit regulierbarer Geschwindigkeit gedrehten Scheibe besteht, die pulverisierten festen Körper durch einen oberhalb der Verteilerscheiben mündenden Kanal erhält, der in einer Kammer angeordnet ist, in der sich auch der Gaseintritt vollzieht. — 3. dad. gek., daß die pulverisierten festen Körper im Falle endotherm. Rk. durch das bei der Rk. ausscheidende h. Gas vorgewärmt werden zur Vermeidung von Wärmeverlusten der Reaktionsgase. — 4. dad. gek., daß das in den Ofen einzuführende Gas durch die Abwärme des gebildeten Prod. mittels Wärmeaustauschapp. vorgewärmt wird, wobei der Wärmeaustauscher unter der Reaktionszone, d. h. in der Abkühlzone des Ofens, angeordnet ist. (D. R. P. 416493 Kl. 12h vom 6/6. 1923, ausg. 16/7. 1925. Franz. Prior. 10/6. 1922.) KAUSCH.

Gebr. Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg, Kohlelektrode für elektrische Öfen,
 1. dad. gek., daß der mit der Stromzuführung zu verbindende Kopf mit einem Metallbelag versehen ist, der mit Ansätzen in die Elektrodenmasse hineinragt. —
 2. dad. gek., daß die Metallteile, die zur Armierung des Kopfes dienen sollen, in eine Stampfform eingelegt u. in dieser mit der Elektrodenm. fest verstampft werden. — Die Elektroden zeichnen sich durch große Festigkeit aus u. es wird ein sicherer Kontakt für die Stromzuführung erzielt. (D. R. P. 416534 Kl. 21h vom 10/2. 1921, ausg. 17/7. 1925.) KÜHLING.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin,
Aus einem einzigen oder einigen wenigen Krystallen hochschmelzender Metalle oder anderer schwer schmelzbarer Stoffe bestehender Leuchtkörper für elektrische Glühlampen und ähnliche Vakuumapparate, 1. dad. gek., daß er einen solchen polygonalen Querschnitt aufweist, daß seine Oberfläche ganz oder vorzugsweise aus ebenen oder schwach gekrümmten Flächen besteht, die winklig zu den sich bei seinem Abbau in der Lampe von selbst ausbildenden Flächen gestellt sind. — 2. dad. gek., daß die üblichen runden Krystallkörper in einer ihre Bestandteile enthaltenden Flüssigkeits- oder Gasphase — in letzterem Falle z. B. durch Erhitzen — so weit aufpräpariert werden, bis sie den gewünschten polygonalen Querschnitt angenommen haben. — Die Schwärzung der Lampenglocken wird zurückgehalten u. die Lebensdauer des Leuchtkörpers verlängert. (D. R. P. 416507 Kl. 21f vom 8/4. 1924, ausg. 16/7. 1925.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., Bloomfield, New Jersey, V. St. A., Überziehen von Glas. Elektr. Glühlampen werden durch Aufspritzen einer Wasserglaslg. mit einem durchscheinenden Überzug versehen, hierbei kann das Glas, oder die Wasserglaslg. oder beide erwärmt sein, auch kann man zum Zerstäuben der Wasserglaslg. erwärmte Luft verwenden, zur Entwässerung bringt man die Lampen in einen erwärmten Raum, dann in eine Lsg. von NH_4Cl , um den Überzug in W. unl. zu machen, schließlich wird getrocknet; der Wasserglaslg. kann man Kaolin u. Farbstoffe zusetzen. (E. P. 230643 vom 29/3. 1924, ausg. 9/4. 1925.) FRANZ.

Soc. an. „Le Carbone“, Levallois-Perret, Frankreich, Galvanisches Element, dessen positive Elektrode aus einem porösen leitenden Körper besteht, der undurchlässig für den Elektrolyten, aber durchlässig für Gase ist, 1. dad. gek., daß dieser Körper die Form eines Rohres besitzt, dessen innere u. äußere Flächen mit dem fl. oder unbeweglichen Elektrolyten in Berührung sind. — 2. dad. gek., daß der Röhrenkörper mit einem leitenden zentralen Stab kurzgeschlossen ist, der in den im Innern des letzteren enthaltenen Elektrolyten taucht. — Der Röhrenkörper wird z. B. aus Holzkohle, der mit ihm kurzgeschlossene Stab aus Retortenkohle, Graphit od. dgl. hergestellt. (D. R. P. 416506 Kl. 21b vom 25/7. 1924, ausg. 20/7. 1925.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

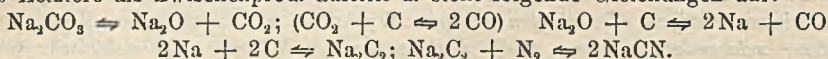
Giovanni Canneri, Die neuesten Fortschritte der anorganischen Chemie. (Vgl. S. 753.) Sammelbericht über Iso- u. Heteropolysäuren, Molekularstruktur u. X-Strahlen, Farbe u. Konstitution. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 7. 342—45. Florenz.) GRIMME.

De Jussieu, Entwicklung der Herstellung der Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren in den letzten Jahren. (Vgl. S. 1085.) Die Besprechung der Erzeugung u. Aufbereitung der SO_2 wird beendet u. ihrer Oxydation (Theorie) begonnen. (Ind. chimique 12. 242—46. 290—93. 338—44.) RÜHLE.

E. Orlow, Über die Ausnutzung der phosphorsäurearmen Phosphorite der Ukraine. Der Vorschlag von BRITZKE, die phosphorsäurearmen Phosphorite durch Red. zum elementaren P, dessen Oxydation zu P_2O_5 u. Auflösung des P_2O_5 in Alkalien nutzbar zu machen, kann nur verwirklicht werden, falls gleichzeitig mit der Dest. von P

Generatorgas entwickelt u. gesammelt wird u. falls die Abfallschlacken eine Verwendung (z. B. in der Glasfabrikation) finden. Die Mengen des Gases u. des Glases werden aber so gewaltig sein, daß sie auf keinen Absatz rechnen dürfen. (Journ. chimique de l'Ukraine. Techn. Teil. 1. 1—10. Charkow, Technol. Inst.) BKM.

E. W. Guernsey und **M. S. Sherman**, *Der Mechanismus der Absorption von Stickstoff als Natriumcyanid*. Für die Cyanidherst. aus Soda u. Kohle bei Ggw. von N₂ mit Fe als Katalysator sind verschiedene Zwischenstufen diskutiert worden, so Na-Nitrid, Na-Amid, Dicyan u. Na-Carbid. Vf. folgert aus seinen Unterss., daß das Letztere als Zwischenprod. auftritt u. stellt folgende Gleichungen auf:



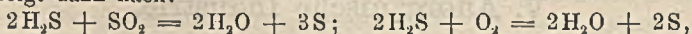
Verss., aus metall. Na u. N mit u. ohne Fe Na-Nitrid zu erhalten, verliefen resultatlos, es konnte auch kein NaN₃ nachgewiesen werden, desgleichen schlugen Verss., aus C u. N Dicyan zu erhalten, fehl. Dagegen läßt sich Na₂CO₃, wie bekannt mit C zu metall. Na reduzieren, welches in Dampfform mit C bei 800—900° Na₂C₂ bildet, nachgewiesen durch den Geruch nach Acetylen beim Behandeln des Reaktionsprod. mit W. Fe scheint die B. des Carbids nicht zu beschleunigen. Von untersuchten Kohlen geben Lampenschwarz u. Petroleumkohle die besten Resultate, während Hüttenkoks nur sehr schlechte Ausbeuten liefert. Unterss. an reinem Na₂C₂ u. N₂ zeigen, daß Fe die B. von NaCN stark beschleunigt. Die Rk. setzt bei Ggw. von Fe schon bei 600° mit Ausbeuten von 22,9% an NaCN ein, bei Abwesenheit von Fe erst bei 700—800°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1932—40. Stickstoff-Lab. der St. Landw. Abt. Washington.) TAUBE.

Heinrich Molitor, *Natriumthiosulfat, seine Darstellung und seine Verwendung*. (Metallbörse 15. 1547—48. 1603—04. 1660—61. 1717—18. 1773—74. 1829.) BEHRLE.

F. Magrini, Florenz, *Ozon*. Zur Herst. des O₃ dient ein App., der aus zwei Glasplatten zur Begrenzung des zu behandelnden Luftstromes, Elektroden, die außen auf den Glasplatten angebracht sind, u. zwei außen lackierten Platten zur Erzeugung von Luftströmen zum Kühlen der Glasplatten besteht. (E. P. 233418 vom 6/2. 1924, ausg. 4/7. 1925.) KAUSCH.

Alphonse Mailhe, Frankreich, *Schwefel aus schwefelwasserstoffreichen Gasen*. Man verbrennt einen Teil dieser Gase u. läßt das so erhaltene SO₂ auf einen Teil der an H₂S reichen Gase einwirken. (F. P. 590877 vom 23/2. 1924, ausg. 24/6. 1925.) KAUSCH.

Société Anonyme pour l'Exploitation des Procédés Édouard Urbain, Frankreich, *Gewinnung von Schwefel aus seinen Verbindungen*. Man läßt auf die S-haltigen Stoffe ein Gemisch von Wasserdampf u. Luft einwirken, u. zwar in einer Menge, daß ein Gemisch von H₂S u. 50% SO₂ entsteht. Die Gewinnung von S erfolgt dann nach:



wobei die letztere Rk. in Ggw. von Katalysatoren (aktive Kohle) durchgeführt wird. (F. P. 591324 vom 6/3. 1924, ausg. 2/7. 1925.) KAUSCH.

Leopoldine Dörner, Wien, *Nutzbarmachung des Schwefelgehaltes von Gips*, besonders von solchem, der bei der Zers. organ. Kalksalze durch H₂SO₄ abfällt. Der Gips wird mit oder ohne weitere Zugabe organ. Substanz einer Verkohlung u. sodann mit Hilfe des hierbei gebildeten festen C einer Red. zu CaS unterworfen. (Oe. P. 99650 vom 14/12. 1922, ausg. 10/4. 1925.) KAUSCH.

R. Vetterlein und **Chemische Fabrik zu Schöningen**, Schöningen i. Braunschweig, *Herstellung von Schwefelsäuren in Türmen*, dad. gek., daß außer einem Gloverturn an sich bekannter Bauart nur noch ein oder mehrere nebeneinander geschaltete weitere Reaktionstürme von zusammen ein Vielfaches des Gloverquer-

schnittes erreichendem Querschnitt vorhanden sind, u. wobei diese letzteren, zweckmäßig mit beliebigem Füllmaterial ausgesetzten Türme gleichzeitig als Oxydations- u. Absorptionsraum dienen. (D. R. P. 416859 Kl. 12i vom 29/11. 1924, ausg. 31/7. 1925.) KAUSCH.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Deutschland, Schwefelsäure. Getrocknete u. gereinigte SO_2 -Gase werden zunächst mit wenig Pt zum größten Teil in SO_3 übergeführt, der Rest wird in Kammern in H_2SO_4 von 60° Bé. umgewandelt. (F. P. 590924 vom 5/12. 1924, ausg. 25/6. 1925. D. Prior. 12/12. 1923.) KAUSCH.

Société Anonyme de Pont-Brulé (Etablissement Duché), Belgien, Schwefelsäure. Man entzieht den Bleikammern oder Türmen die sich bildende H_2SO_4 im Maße ihrer Verdichtung. (F. P. 592146 vom 26/1. 1925, ausg. 28/7. 1925.) KAUSCH.

Grasselli Chemical Company, Cleveland, übert. von: Henry Howard, Cleveland, Schwefelsäurekontaktverfahren. Heiße Brennergase (SO_2) werden mit W. direkt gekühlt, befeuchtet, filtriert u. alsdann getrocknet, ehe sie in den Kontaktraum eingelassen werden. (A. P. 1545142 vom 2/6. 1924, ausg. 7/7. 1925.) KAUSCH.

General Chemical Company, V. St. A., Kontaktschwefelsäure. Man nimmt die Katalyse in zwei oder mehreren Phasen unter Zwischenschaltung einer Absorptionsphase vor. (F. P. 590792 vom 12/12. 1924, ausg. 23/6. 1925. A. Prior. 21/12. 1923.) KAUSCH.

René Moritz, Frankreich, Schwefelsäurekonzentrator. Man verbindet mit dem Unterteil des Glovers einen gedeckten Kanal, in dem die von den Pyritöfen kommenden Gase die zu konzentrierende, gegebenenfalls durch Düsen vom Boden aus hochgeschleuderte H_2SO_4 erhitzen. (F. P. 591764 vom 19/1. 1925, ausg. 17/7. 1925. Belg. Prior. 21/1. 1924.) KAUSCH.

M. Buchner, Kleefeld b. Hannover, Flußsäure. SiO_2 - u. F-haltige Rohstoffe (unreiner Flußspat) werden mit H_2SO_4 o. dgl. erhitzt u. das erhaltene Gemisch von HF u. H_2SiF_6 wird mit SiF_4 in H_2SiF_6 übergeführt u. diese mit NaF, KF, BaF_2 oder einem anderen Metallfluorid in reine HF u. das entsprechende Silicofluorid umgewandelt. (E. P. 234852 vom 2/6. 1925, Auszug veröff. 22/7. 1925. Prior. 2/6. 1924.) KAUSCH.

Hydrazote, Brüssel, übert. von: Soc. an. l'Oxyhydrique Française, Malakoff, Frankreich, Stickstoff. Luft oder andere N_2 enthaltende Gase läßt man über erhitztes, reduziertes Fe strömen u. reduziert das dabei entstehende Fe_3O_3 , arbeitet mithin im Kreisprozeß. (E. P. 234104 vom 12/5. 1925, Auszug veröff. 15/7. 1925. Prior. 19/5. 1924.) KAUSCH.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, Oslo, Konzentrieren nitrosen Gase. Verd. nitrose Gase werden in einer Lsg. eines Alkaliphosphats zur Absorption gebracht, worauf man die letztere erhitzt. (E. P. 234078 vom 29/4. 1925, Auszug veröff. 15/7. 1925. Prior. 15/5. 1924.) KAUSCH.

E. Merck, Darmstadt, Phosphorsäure. Man behandelt H_3PO_4 mit PH_3 , um die darin enthaltenden Verunreinigungen (As_2O_3) abzuschneiden. (E. P. 234122 vom 14/5. 1925, Auszug veröff. 15/7. 1925. Prior. 14/5. 1924.) KAUSCH.

E. Merck, Darmstadt, Hypophosphite. H_3PO_4 u. Phosphite werden neben Hypophosphiten erhalten, indem man eine wss. Erdalkalihydroxydsuspension mit P behandelt u. den sich entwickelnden PH_3 verbrennt; aus der von dem Erdalkaliphosphit abfiltrierten Lsg. wird das Hypophosphit durch Eindampfen im Vakuum erhalten. (E. P. 234138 vom 18/5. 1925, Auszug veröff. 15/7. 1925. Prior. 17/5. 1924.) KAUSCH.

Anaconda Copper Mining Company, Montana, übert. von: Frederick Laist, Anaconda, Montana, Vanadinverbindungen aus Phosphorsäurelösungen. Es wird zu der V-halt. H_3PO_4 -Lsg. ein Erdalkaliferrocyanid zugesetzt u. der erhaltene V-haltige

Nd. mit dem Hydroxyd desselben Erdalkalis behandelt, um das Ferrocyanid zu regenerieren. (A. P. 1544911 vom 24/1. 1925, ausg. 7/7. 1925.) KAUSCH.

G. W. Wallace, San Francisco, *Kohle*. Torf, Holz, Braunkohle usw. werden mit Kieselgur, Fullererde u. Gips, sowie aktivierendem CaO gemischt u. unter innerer Verbrennung verkohlt. Es entsteht *aktive Kohle*. (E. P. 234161 vom 25/1. 1924, ausg. 18/6. 1925.) KAUSCH.

Société Alsacienne de Produits Chimiques, Frankreich, *Aktive Kohle*. Man dest. kontinuierlich (u. U. unvollständig getrocknete) Algen unter teilweiser Verbrennung in geeigneten Retorten unter Regelung der Verkohlungszone. (F. P. 591048 vom 27/12. 1924, ausg. 26/6. 1925.) KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Entschwefelung gebrauchter Absorptionskohle*. 1. dad. gek., daß ein Teil der Kohle so hoch erhitzt wird, daß er mit dem aus einem anderen Teil ausgetriebenen S unter B. von CS_2 reagiert. — 2. dad. gek., daß man mit mehreren, verschieden hoch geheizten Öfen arbeitet. (D. R. P. 417614 Kl. 12i vom 15/7. 1924, ausg. 15/8. 1925.) KAUSCH.

Augustin Amédée Louis Joseph Damiens, Frankreich, *Stickstoff und Wasserstoff aus Industriegasen und -rauch*. Man entfernt aus den Gasen u. dgl. nach ihrer allmählichen Abkühlung in bekannter Weise den Staub, die CO_2 , die nicht-gesätt. KW-stoffe u. den Wasserdampf, befreit sie dann vom CO durch ein Kupferoxydulsalz enthaltende konz. H_2SO_4 . (F. P. 592095 vom 18/3. 1924, ausg. 23/7. 1925.) KAUSCH.

M. Buchner, Kleefeld b. Hannover, *Fluoride und Alkalicarbonate und -hydroxyde*. Ein Fluorid (z. B. NaF) wird mit einem Carbonat oder Hydroxyd eines ein unl. Fluorid bildenden Metalls (z. B. $CaCO_3$) unter Druck erhitzt in Ggw. von wenig W. (E. P. 235588 vom 12/6. 1925, Auszug veröff. 6/8. 1925. Prior. 14/6. 1924.) KAUSCH.

Continental Akt.-Ges. für Chemie, Berlin, *Ammoniumchlorid und Alkalisulfat*. $(NH_4)_2SO_4$ wird mit Alkalichlorid in einem Strom eines oxydierenden Gases umgesetzt. (E. P. 235552 vom 2/6. 1925, Auszug veröff. 6/8. 1925. Prior. 11/6. 1924.) KAUSCH.

Continental Akt.-Ges. für Chemie, Berlin, (Erfinder: Otto Gerngroß, Berlin-Grünwald), *Herstellung von Chlorammonium und Alkalisulfat* durch trockene Umsetzung von $(NH_4)_2SO_4$ u. Alkalichlorid, dad. gek., daß man dem mechan. Gemisch dieser Stoffe geringe Mengen solcher Körper zusetzt, die O_2 oder Cl_2 abspalten, oder daß man einen Strom von O_2 , O_3 , Cl_2 oder ClO_2 durch die das Gemisch enthaltende Apparatur schiekt. (D. R. P. 417409 Kl. 12i vom 12/6. 1924, ausg. 11/8. 1925.) KAUSCH.

H. Klopstock und W. Neumann, Aussig a. E., *Kaliumcarbonat*. Um K_2CO_3 von bestimmtem Reinheitsgrad zu erhalten, behandelt man eine KOH-Lsg. mit CO_2 u. zwar muß die Behandlungsdauer je nach dem Grade der Reinheit des Endprod. größer oder geringer sein. Es wird nur ein Teil des KOH in K_2CO_3 übergeführt, u. das in der Lsg. verbleibende KOH hält die Verunreinigungen in der ursprünglichen Lsg. zurück. (E. P. 234585 vom 1/4. 1924, ausg. 25/6. 1925.) KA.

Ges. für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Trennung von Kalium- und Natriumhydroxyden*. Konz. beide Basen enthaltende Lsgg. werden fraktioniert, kristallisiert, wobei das KOH bei einer relativ hohen Temp. abgeschieden wird. Das NaOH erhält man durch Verd. u. Köhlen der Mutterlauge. (E. P. 234072 vom 24/4. 1925, Auszug veröff. 15/7. 1925. Prior. 15/5. 1924.) KAUSCH.

Paul Kircheisen, Hönningen a. Rh., *Herstellung von Natriumthiosulfat*, dad. gek., daß wss. BaS-Lsgg. mittels $NaHSO_4$ oder $NaHCO_3$ zu NaSH-Laugen umgesetzt, oder daß letztere erzeugt werden durch Ausfällung der Hälfte des Baryts

mittels der freien Säuren, des Restes mittels der neutralen Salze, u. das gebildete NaSH zu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oxydiert wird. (D. R. P. 417602 Kl. 12i vom 31/7. 1924, ausg. 15/8. 1925.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., Conway Freiherr von Girsewald und Hans Weidmann, Frankfurt a. M., *Gewinnung technisch reiner Lithiumverbindungen aus lithiumhaltigen Gesteinen*, insbesondere Lithiumglimmer, nach D. R. P. 413721, 1. dad. gek., daß bei der Umsetzung des LiF mit Salzen oder Verbb. solcher Metalle, deren Fluoride schwerer l. sind als LiF im Schmelzfluß gearbeitet wird. — 2. dad. gek., daß LiF mit CaCO_3 u. der zur Lithiumoxydbildung notwendigen Menge CaO u. dgl. geschmolzen wird. (D. R. P. 417169 Kl. 12i vom 20/7. 1922, ausg. 7/8. 1925. Zus. zu D. R. P. 413721; C. 1925. II. 596.) KAUSCH.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G., Aachen, **Marwedel und W. Scholz**, Hönnigen, *Verarbeitung von Erdalkalisulfiden*, 1. dad. gek., daß man $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oder $\text{Fe}(\text{OH})_2$ oder Stoffe, welche diese Verbb. in erheblicher Menge enthalten, auf die Erdalkalisulfide, z. B. eine BaS -Lsg., in an sich bekannter Weise einwirken läßt u. die dabei erhaltenen, in W. unl. Doppelverbb. des Erdalkalis u. Fe mit Säure, wie z. B. HCl , zweckmäßig in der Wärme behandelt. — 2. dad. gek., daß die Menge der angewendeten Säure, z. B. HCl , derart bemessen wird, daß eine prakt. Fe-freie Lsg., z. B. CaCl_2 -Lsg. erhalten wird. — 3. dad. gek., daß die Säure im Überschuß zugesetzt u. die hierbei entstehende Fe-haltige Lsg. mit BaSiO_3 oder solches enthaltenden Stoffen oder aber mit den bei der Auslaugung von Chlorschwefelbarium hinterbleibenden Rückständen behandelt wird. (D. R. P. 417410 Kl. 12m vom 2/2. 1924, ausg. 11/8. 1925.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Calciumhypochlorit in komprimierter Form*. Man mischt das Hypochlorit in trockener Pulverform mit trockenem, kein MgCl_2 enthaltendem NaCl u. komprimiert das Gemisch. (F. P. 592155 vom 22/3. 1921, ausg. 28/7. 1925.) KAUSCH.

Hamilton P. Cady, Lawrence, Kansas, und **Albin M. Painter**, Kansas City, *Stabilisieren von Chlorkalk*, durch Zusatz eines Alkalicarbonats. (A. P. 1545394 vom 19/1. 1925, ausg. 7/7. 1925.) KAUSCH.

H. D. Golding, J. W. Pritchard und United Alkali Co., Ltd., Liverpool, *Absorbieren von Gasen in Flüssigkeiten, insbesondere bei der Hypochloritherstellung*. Das zu absorbierende Gas wird einem Flüssigkeitsbehälter unter einer darin angeordneten Glocke zugeführt, wobei der dem nichtabsorbierten Gase noch innewohnende Druck benutzt wird, die Zufuhr des Gases zu dem Flüssigkeitsbehälter zu kontrollieren. (E. P. 233490 vom 21/3. 1924, ausg. 4/7. 1925.) KAUSCH.

R. Duncalfe, Parley, Surrey, **B. B. Drew** und **J. O. Cutter**, London, *Aktive Kohle und Phosphorsäure sowie Calciumphosphat*. Knochenkohle oder deren Staub wird mit H_3PO_4 ausgelaugt, dann mit W. gewaschen, getrocknet, u. die Laugfl. mit H_2SO_4 versetzt. Beim Eindampfen der Fl. wird $\text{Ca}_2\text{H}_4(\text{PO}_4)_2$ gefällt, das in H_3PO_4 u. CaSO_4 durch H_2SO_4 zersetzt wird. (E. P. 233840 vom 29/3. 1924, ausg. 8/7. 1925.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Ludwig Gonder**, Griesheim a. M.), *Gleichzeitige Herstellung von Chlorbarium und Chlorschwefel*, dad. gek., daß ein Cl_2 -Strom über eine Mischung von BaSO_4 u. Kohle, deren Verkokungsprodd. oder hochkohlenstoffhaltige KW-stoffe bei höherer Temp. geleitet wird. (D. R. P. 417853 Kl. 12m vom 17/12. 1922, ausg. 19/8. 1925.) Ka.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G. Zweigniederlassung Mannheim, Mannheim (Erfinder: **Friedrich Rüsberg** und **Arthur Klüg**, Mannheim-Wohlgelegen), *Herstellung von Bariumsalzen*, dad. gek., daß man festes BaS in Salzlsgg., z. B. in natürliche Salzsole, einträgt u. die dabei entstehende Suspension

mit H_2S zweckmäßig in der Wärme behandelt. (D. R. P. 417441 Kl. 12m vom 28/9. 1923, ausg. 12/8. 1925.) KAUSCH.

Paul Kircheisen, Hoenningen a. Rh., *Auslaugen von Rohschwefelbarium u. ähnlichen Stoffen*, dad. gek., daß das Laugen in rotierenden, geschlossenen Gefäßen vorgenommen wird, in denen durch Anbringen eines Siebbodens auch das Auswaschen des Rückstands u. die Weiterbehandlung mit Säure möglich ist. (D. R. P. 417339 Kl. 12i vom 9/3. 1924, ausg. 11/8. 1925.) KAUSCH.

Erich Tiede, Berlin, *Herstellung von Hydriden*. 1. dad. gek., daß Azide der Alkalien, Erdalkalien u. seltenen Erden, wie NaN_3 u. BaN_6 im H_2 -Strom erhitzt werden. — 2. dad. gek., daß hierbei aktivierter H_2 verwendet wird. (D. R. P. 417508 Kl. 12i vom 23/1. 1925, ausg. 12/8. 1925.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Coswig-Anhalt G. m. b. H. und Wilhelm von Dieterich, Coswig, Anh., *Gewinnung von Strontiumoxyd aus Strontiumcarbonat*. Anwendung des Verf. nach D. R. P. 396214 zur Gewinnung von hochprozentigem SrO aus $SrCO_3$. (D. R. P. 417019 Kl. 12m vom 23/4. 1924, ausg. 4/8. 1925. Zus. zu D. R. P. 396214; C. 1924. II. 526.) KAUSCH.

Fred W. Brown, Alton und Gideon L. Austin, Joliet, Illinois, *Magnesia aus Dolomit*. Dolomit wird calciniert, mit $CaCl_2$ versetzt, das Gemisch mit H_2SO_4 behandelt u. das gebildete $CaSO_4$ von der Lsg. ($MgCl_2$) getrennt. (A. P. 1544800 vom 16/5. 1921, ausg. 7/7. 1925.) KAUSCH.

René Moritz, Frankreich, *Gleichzeitige Herstellung von leichtem Magnesiumcarbonat, ebensolchem Calciumcarbonat und reiner Kohlensäure*. Man mischt Kalk-Magnesiamilch mit 30%ig. k. CO_2 , es fällt $CaCO_3$ aus, während sich eine 16—17 g $MgCO_3$ im Liter enthaltende $MgH_2(CO_3)_2$ -Lsg. bildet. Letzterer wird bis auf 25 bis 27 g $MgCO_3$ im Liter gesättigt. Das $MgH_2(CO_3)_2$ wird zwecks Erzeugung von CO_2 erhitzt. (F. P. 591864 vom 4/12. 1924, ausg. 20/7. 1925.) KAUSCH.

Rütgerswerke Akt.-Ges., Berlin-Charlottenburg, übert. von: J. Domansky, Berlin-Charlottenburg, *Aluminiumfluorid und Kieselsäure*. Al_2O_3 u. SiO_2 enthaltende Stoffe (Ton, Bauxit) werden mit wss. HF behandelt, wobei der Ausgangsstoff im Überschuß angewendet wird. Das sich bildende $Al_3(SiF_6)_3$ wird in AlF_3 u. SiO_2 zerlegt. (E. P. 234485 vom 19/5. 1925, Auszug veröff. 22/7. 1925. Prior. 26/5. 1924.) KAUSCH.

H. Mehner, Berlin-Charlottenburg, *Reduktion von Phosphaten, Silicaten u. dgl. durch Kohle*. Die Salze werden mit Kohle in Abwesenheit von Luft mit oder ohne Zusatz von SiO_2 oder Fe erhitzt u. die brennbaren, flüchtigen Reaktionsprodd. in der Reaktionszone verbrannt. (E. P. 235924 vom 1/1. 1924, ausg. 23/7. 1925.) KA.

Deutsche Gasglühlicht-Auer-Ges., Berlin, *Titanoxyd*. Die Hydrolyse saurer $Ti(SO_4)_2$ -Lsgg. wird unter Druck bei 160—180° u. bei einer D. von 1,35—1,55 u. einem Gesamtgehalt an Säure von 25—45% der Lsg. durchgeführt. (E. P. 234518 vom 23/5. 1925, ausg. 22/7. 1925. Prior. 24/5. 1924.) KAUSCH.

Deutsche Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Fällung von leicht filtrierbarer hydratischer Titansäure* aus Titansalzlsgg., insbesondere $Ti(SO_4)_2$ -Lsgg., dad. gek., daß in die erhitzte Lsg. Wasserdampf eingeleitet wird, der gegenüber dem Kp. der Lsg. so überhitzt ist, daß das Temperaturgefälle mindestens 10° beträgt. (D. R. P. 417726 Kl. 12i vom 26/4. 1922, ausg. 17/8. 1925.) KAUSCH.

Naamlooze Vennootschap Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Hafnium- und Zirkonverbindungen*. Gemische von zwei oder mehr Phosphaten, Phosphiten, Arsenaten, Arseniten, Antimonaten u. Antimoniten des Hf u. Zr werden in einem freie H_2SO_4 oder H_3PO_4 enthaltenden Lösungsm. gel. u. die beiden Metallverb. durch fraktionierte Krystallisation voneinander getrennt. (E. P. 235217 vom 5/6. 1925, Auszug veröff. 6/8. 1925. Prior. 6/6. 1924.) KAUSCH.

New Jersey Zinc Co., Manhattan, N. J., übert. von: F. G. Breyer und E. H. Bunce, Palmerton, Pennsylvania, *Zinkoxyd*. Man läßt SO₂ mit dem von der Oxydation von metall. Zn-Dampf stammenden Dampf zusammentreten. Weiße Pb- u. Cd-Verbb. scheiden sich ab. (E. P. 235844 vom 14/4. 1925, Auszug veröff. 12/8. 1925. Prior. 17/6. 1924.) KAUSCH.

Louis Naudin und Georges Brébant, Frankreich, *Destilliertes Chlorzink aus Erzen, Aschen, Rückständen und Zinklegierungen*. Man behandelt diese Ausgangsstoffe mit HCl bis zur völligen Neutralisation, konz. dann die Fl. bis zum Schmelzen des unreinen ZnCl₂, das dann in Ggw. von Zinklegierungen u. ZnO bei 1100° u. Druck destilliert wird. (E. P. 590674 vom 23/12. 1924, ausg. 20/6. 1925.) KAUSCH.

Chemische Fabrik in Billwärd vorm. **Hell & Sthamer A.-G.** und **Peter Hasenclever**, Hamburg-Billbrook, *Krystallisation von Chromalaun*. (D. R. P. 416006 Kl. 12m vom 13/10. 1921, ausg. 6/7. 1925. — C. 1925. II. 86.) KAUSCH.

Spencer Chapman & Messel, Ltd., London und **J. B. Liebert**, Beckenham, Kent, *Titan-, Thorium- und seltene Erdverbindungen*. Oxyde oder Salze des Ti, Th oder seltener Erden werden durch Zusatz geringer Mengen von Leim, Gelatine, Eiweiß oder Casein geklärt. Dann wird gegebenenfalls in der Lsg. enthaltenes FeSO₄ durch Auskrystallisieren abgeschieden; die kolloidalen Ndd. werden nach Abscheidung der Fl. getrocknet, wobei ein rotbrauner Farbstoff entsteht. Die Lsg. wird gekocht u. in sd. W. eingegossen. Es fällt TiO₂ aus. (E. P. 236087 vom 20/10. 1924, ausg. 23/7. 1925.) KAUSCH.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

G. Calcagni, *Beitrag zur Kenntnis der Löslichmachung von natürlichen Phosphaten*. Besprechung der neueren P₂O₅-Dünger u. ihrer Herst. Auf Grund eigener Verss. schlägt Vf. vor, Rohphosphat mit HNO₃, KHSO₄ bezw. NH₄HSO₄ aufzuschließen, da dabei hochwertige Mischdünger entstehen. Die Best. der Löslichkeit in W. u. in Ammoniumcitrat gibt keinen richtigen Ausdruck der Wirksamkeit, man sollte besser die Löslichkeit in Disulfaten als Wertmesser nehmen. (Staz. sperim. agrar. ital. 58. 146—60. Bologna.) GRIMME.

O. Nolte und R. Leonhards, *Über die Wirkung einfacher und steigender Stickstoff-, Kali- und Phosphorsäuregaben bei verschiedenen Kulturpflanzen*. Vf. besprechen eingehend die Rentabilitätsfrage u. den Ertrag, den verschiedene Düngemittel, insbesondere N-Dünger, wie (NH₄)₂SO₄, NaNO₃, Kalkstickstoff usw. hervorbringen. Sie kommen zu dem Schluß, daß sich kleine wie große N-Düngung stets rentiert, daß aber in südlichen Regionen, wo die Wachstumsperiode größer ist, auch die Ausbeute eine größere ist; so vergleichen sie Hessen u. Dänemark in bezug auf den Ertrag durch N-Düngung. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B 4. 286—306.) HAASE.

Kuhnert, *Vierjährige Düngungsversuche mit steigenden Kaligaben*. Vf. führte seine Verss. auf einem armen, sandigen Heideboden bei Hamburg aus. Düngungen von 2, 4, 6 dz 40%ig. Kalisalz je ha riefen bei den Kartoffeln Mehrerträge von 37 dz, 56 dz u. 68 dz hervor. Um die Nachwirkung im folgenden Jahre zu prüfen, wurde nur P₂O₅ u. N gegeben u. die Feldstücke mit Roggen bestellt. Es ergaben sich Mehrerträge von 1,4 dz. bezw. 2,3 dz, 1,6 dz bezw. 3,9 dz; 2,5 bezw. 4,1 dz. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B 4. 307—10.) HAASE.

E. Godlewski, *Einwirkung von Kalidünger auf die Entwicklung und Zusammensetzung verschiedener Kulturgewächse*. Vf. stellte fest, daß die Analyse des Strohs bessere Aufschlüsse über Überfluß bezw. Mangel an ausnutzbarem Kali eines Bodens geben kann. Besonders deutlich zeigt es sich im Stroh der Cerealien u. Leguminosen. Vf. weist darauf hin, daß die atmosphär. Bedingungen für das Verhältnis von Kali zu den andern Düngemitteln in Betracht kommen. — Bei Mangel an Kali

werden auch weniger von den anderen Nährstoffen aufgenommen, als bei Überfluß an Kali. (BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 54. 295—96.) HAASE.

E. Scheffelt, *Kalidüngung des Moorwassers*. Vf. fördert durch Zusatz von Kali- bzw. Kali-Magnesiumsalzen das Wachstum des Flaschenplanktons u. der Algen, u. somit das Gedeihen der Kleinkrebse, Schnecken, Muscheln, Insektenlarven u. Würmer, die wiederum für den Fortbestand der Fische von größter Bedeutung sind. Am besten wirkte bei prakt. Verss. K_2SO_4 , welches die Entw. der Algen *Zygaena* u. *Spirogyra* beförderte; der Abwachs an Fischen war sehr gut. (BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 54. 296—97.) HAASE.

Th. von Fellenberg, *Joddüngung und Jodfütterung*. I. Vf. untersucht die Einw. von Jodsalzen auf den Ertrag u. den Jodgehalt der geernteten Pflanzen. Da nur anorgan. Jod assimiliert werden kann u. das zugesetzte Jod in kurzer Zeit an die organ. Bestandteile des Bodens fest gebunden wird, kommt nur eine winzige Menge den Pflanzen zugute. Diese Menge kann aber aus dem Jodgehalt der Luft gedeckt werden. Ein Mehrbetrag konnte durch KJ-Düngung nicht beobachtet werden u. war auch nicht zu erwarten. Die Runkelrübenblätter enthielten mehr J als die Wurzeln, was Vf. mit einer direkten Aufnahme des J der Luft durch die Blätter deutet. Durch das Verfüttern der Runkelrübenblätter an Milchkühe konnte eine Steigerung des J-Gehaltes der Milch erzielt werden. Bei Fütterung mit Wurzeln wurde solches nicht bemerkt. Die Hauptmengen des J fanden sich im Harn u. im Kot, die Diskrepanz zwischen aufgenommenem J u. abgegebenem J wird mit einer Abscheidung des J durch die Haut erklärt. Da sich im Kuhkot viel J befindet, muß das Gras unresorbierbare J-Verbb. in großer Menge enthalten. (Biochem. Ztschr. 160. 210—24.) HAASE.

Th. von Fellenberg und Schmid, *Joddüngung und Jodfütterung*. I. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 16. 100—13. — Vorst. Ref.) JOSEPHY.

H. Kappen und M. Lukacs, *Zur physiologischen Reaktion der Düngesalze*. Vff. stellten eine Reihe von Verss. zur Nachprüfung der Frage der physiolog. Rk. von Nährsalzsgg. an, besonders um festzustellen, bis zu welchem Grade die Pflanzen die Lsgg. physiolog. saurer Düngesalze anzusäuern vermögen. Geprüft wurden Nitratslgg. gegenüber Ammonsaltzsgg. Es konnte eindeutig gezeigt werden, daß die Nitratslgg. deutlich alkal. wurden, während die NH_4 -Salzlösungen stark saure Rk. angenommen hatten. In den NH_4NO_3 -Lsgg. gediehen die Maispflanzen trotz der starken Säuerung noch verhältnismäßig normal. Vff. glauben, daß die Pflanzen ihren N-Bedarf trotz der Säuerung der Nährslg. zum Teil wenigstens aus der Salpeterform befriedigt haben u. daß sie bei dieser günstigeren N-Ernährung gegen die schädliche Wrkg. der H-Ionen widerstandsfähiger seien. Weitere Verss. wurden mit Mais, Senf u. Buchweizen in verschiedenen Nährslgg. angestellt, bei denen die gleichen Resultate wie bei den ersten Maisverss. erzielt wurden. Verss. mit Mais in Glassandkulturen ergaben, daß die Rk. einer Nährslg. weitgehend beeinflusst werden kann von dem Verhältnis der Nährstoffmenge zur Pflanzenzahl. Weitere Unterss. beschäftigten sich mit dem zeitlichen Verlauf der Reaktionsänderung, über den Einfluß des Alters der Pflanzen u. mit getrennten Nährslgg. In letzteren konnte gezeigt werden, daß die Kalisalze als physiolog. saure Salze bezeichnet werden müssen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr.- u. Düngung Abt. A 5. 249—70.) BRAHM.

E. Knickmann und M. Helbig, *Untersuchungen über Bodenverhagerung*. Bei der Unters. eines Hagerprofiloberbodens, eines Hagerprofilunterbodens, eines Normalprofiloberbodens u. eines Normalprofilunterbodens aus der Umgebung von Freiburg fanden Vff. einen höheren Humusgehalt der Oberschicht des Hagerbodens u. damit zusammenhängend eine um 50% höhere Wasserkapazität gegenüber dem Normalprofil. Ferner eine gleichmäßige Verteilung der Korngrößen in beiden Schichten

des Hagerprofils gegenüber einer beträchtlichen Anreicherung des Unterbodens an feinsten Teilchen im Normalprofil. Auf Grund der chem. Unters. fanden sich Anzeichen stärkerer Verwitterung des Hagerprofils mit erheblichem Überschuß an Alkalien im Oberboden, ein Zeichen dafür, daß gewisse Faktoren dem normalen Verwitterungsverlauf entgegenwirken haben. Der Hagerhumus zeigt gegenüber dem normalen wenig Löslichkeit in HCl, entsprechend dessen geringerem Zersetzungsgrad. Ferner fand sich im Hagerhumus eine stärkere Kolloidlöslichkeit in NH₃, da er adsorptiv ungesättigter ist u. einen geringeren prozentualen N-Gehalt als der normale Humus zeigt. Sämtliche Böden zeigen saure Rk., am stärksten die Hagerhumusschicht, am geringsten der Oberboden des Normalprofils. Die Säurezahlen stehen in loser Übereinstimmung mit dem Kalkhumusverhältnis der betreffenden Böden, dagegen erweisen sich für stark humose Böden die Gauschen Beziehungen zwischen den Molekularverhältnissen u. der Bodenrk. als unzutreffend. Wassermangel verursachte wohl auch die großen Unterschiede in den Aciditätsverhältnissen der beiden Profile u. dürfte als Hauptmerkmal der Bodenverhagerung zu betrachten sein. An denselben Profilen stellten Vf. eingehende Unterss. des Aciditätsproblems an, ebenso an mehreren Gneislehmen u. Profilen anderer Abstammung Freiburgs. Aus ihren Unterss. folgern Vf. für den Waldbau, daß der Wirtschaftler exponierte Lagen, die der Verhagerung durch Wind u. Sonne leichter ausgesetzt sind, durch Windmütel, erhöhten Bestandschluß, Unterbau usw. zu schützen suchen soll, Maßregeln, welche die Verdunstung herabsetzen u. die Wasservorräte des Bodens erhalten oder vermehren. (Ztschr. f. Pflanzenernähr.- u. Düngung. Abt. A 5. 209—48.)

BRAHM.

A. de Dominicis und S. Dojmi, *Die gebundene Acidität im Boden*. Vf. behandelte mit 5%ig. HCl carbonatfrei gemachten Boden mit n. Calciumacetatlg. u. stellte dabei fest, daß dabei stets größere oder kleinere Mengen von Essigsäure frei werden. Weitere Verss. ergaben, daß diese Rk. vor allem durch die kolloidalen Bodenbestandteile u. durch Humusverbb. ausgelöst wird. Durch Zusatz von CaCO₃ vor der Calciumacetatbehandlung wird die Rk. in der Regel verkleinert. Vf. kommt zu dem Schlusse, daß sich im Boden Verbb. befinden, welche an u. für sich nicht sauer reagieren, unter geeigneten Umstände jedoch in ihrer Säurewrkg. mobilisiert werden können. Hier kommen vor allem die zeolith. Silicate in Frage. (Annali Chim. Appl. 15. 183—206. Portici.)

GRIMME.

A. Verda, *Beobachtungen über einige Elemente der Fruchtbarkeit des Bodens im Kanton Tessin*. Umfangreiche Verss. ergaben, daß die Fruchtbarkeit nur von der chem. Beschaffenheit des Bodens beeinflußt wird. Steinige, spaltige Böden, arm an CaO u. l. Bestandteilen können niemals reiche Erträge liefern. Wo Bergabhänge noch Wiesen tragen u. Weidewirtschaft gestatten, ist der Boden immer reich an CaO. Künstl. Düngung verspricht nur in einigen Gegenden durchgreifenden Erfolg. (Helv. chim. Acta. 8. 412—38. Lugano.)

GRIMME.

E. Blanck und F. Alten, *Zweiter Beitrag zur Frage nach der Vorbehandlung der Böden mit Ammoniak für die Atterbergsche Schlämmanalyse*. (Vgl. Journ. f. Landw. 72. 153; C. 1925. I. 759.) Bei der Unters. von 15 verschiedenen deutschen Bodenarten konnten Vf. zeigen, daß der 2½%ig. NH₃-Lsg. kein derartig tiefeingreifendes Lösungsvermögen zukommt. Die Zunahme des Löslichkeitsgrades in NH₃ mit wachsendem Sandgehalt der Böden dürfte seine Erklärung darin finden, daß die sandigen Böden zumeist in ihren gröberen Bestandteilen mit feinen Hüllen von Verwitterungsmaterial kolloidaler Natur überzogen sind, welches sich leichter den l. Einflüssen des NH₃ zugänglich erweist. Nur die Wüstenböden bzw. ariden Bodenarten scheinen sich gegenüber NH₃ allein stark abweichend zu verhalten. (Journ. f. Landw. 73. 39—43.)

BRAHM.

Robert Spencer Gracie, England, *In Wasser lösliche Phosphate*. Man behandelt CaHPO_4 mit H_2SO_4 oder H_3PO_4 u. einem Alkali- oder NH_4 -Sulfat oder einer Lsg. eines sauren Alkalisulfats oder NH_4HSO_4 . (F. P. 591731 vom 17/1. 1925, ausg. 17/7. 1925.) KAUSCH.

Montan- und Industrialwerke vorm. Joh. Dav. Starck, Tschechoslowakei, *Phosphat*. Fein zerteiltes Phosphatmineral wird mit H_2SO_4 von wenigstens 50° Bé u. 80° warm oder einer anderen Mineralsäure von seinen Carbonaten, Silicaten u. Fluoriden befreit. (F. P. 589874 vom 1/12. 1924, ausg. 6/6. 1925.) KAUSCH.

Fuller Clarkson und Joseph M. Braham, Washinton, Columbia, V. St. A., *Herstellung von Harnstoffphosphat*. Man läßt äquimolekulare Mengen Harnstoff u. mindestens 55%ig. H_3PO_4 -Lsg. aufeinander einwirken. — Z. B. werden 75%ig. H_3PO_4 -Lsg. u. Harnstoff im Verhältnis von 1:1 Mol. zusammengebracht u. die Mischung auf 80° erhitzt, bis alles gelöst ist. Beim Abkühlen auf 20° oder Impten der k. Lsg. mit einem Harnstoffphosphatkrystall scheidet sich das *Harnstoffphosphat* $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ krystallin. ab. Die Mutterlauge kann zu einem neuen Ansatz mit verwendet werden. Wesentlich für die B. eines festen Prod. ist die Verwendung von mindestens 55%ig. H_3PO_4 . Das Salz findet u. a. als *Düngemittel* Verwendung. (A. P. 1440056 vom 28/6. 1921, ausg. 26/12. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Riches, Piver & Co., New Jersey, übert. von: **George Ethelbert Sanders**, Annapolis Royal, Canada, *Herstellung eines insekticiden und fungiciden Mittels*. CaO wird mit einer wss. Lsg. von H_3AsO_4 behandelt, wobei ein Gemisch aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ entsteht. Andererseits wird krystallisiertes CuSO_4 mit CaO zuzusammengemahlen, um eine Entwässerung des CuSO_4 zu bewirken. Die trockenen u. pulverförmigen Prodd. dienen als fungicide u. insekticide Mittel. Man kann auch gleichzeitig die Ablöschung des CaO u. die Entwässerung des CuSO_4 durchführen u. erhält ein Gemisch aus $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. wasserfreiem CuSO_4 . Zum Behandeln von Kartoffeln verwendet man z. B. ein pulverförmiges Gemisch aus 15% CuSO_4 , 8% $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ u. 77% CaO . (A. P. 1541753 vom 23/12. 1920, ausg. 9/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

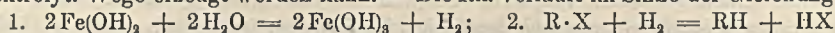
The Weed Control Company of California, übert. von: **Hugh Edward Hughes**, Berkeley, California, V. St. A., *Unkrautvertilgungsmittel*. Eine wss. k. Lsg. von KNO_3 oder NaNO_3 wird mit H_2SO_4 versetzt u. die Lsg. abgekühlt. Andererseits erhitzt man As_2O_3 mit HCl u. gibt zu der sd. Lsg. die Salpeter-Schwefelsäure. Dieses Gemisch wird mit einer k. wss. Lsg. der beim Zusammenbringen der einzelnen Reagentien entweichenden Dämpfe versetzt. Diese Dämpfe enthalten Cl_2 , N_2O_5 u. SO_2 . Ihr Zusatz zu der sd. Fl. ist notwendig, da andernfalls eine Scheidung der homogenen Mischung in ein Öl, Krystalle u. W. erfolgen würde. Schließlich wird die sd. Fl. konz. u. bildet alsdann eine gelbe, beständige Lsg. — Zum Gebrauch wird das Mittel mit W. verd. u. auf das Unkraut gespritzt. Es haftet gut an den Blättern der zu vernichtenden Pflanzen u. wird von diesen allmählich resorbiert. Die giftigen Bestandteile sammeln sich in den Wurzeln, sodaß eine vollständige Zerstörung des Unkrauts möglich wird. (A. P. 1543107 vom 26/8. 1924, ausg. 23/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Reine Céline Jorand, Frankreich, Seine et Marne, *Saatgutbeize*, bestehend aus Leuchtpetroleum u. Naphthalin. — Man gibt z. B. 700 g Naphthalin zu 10 kg auf 40° erwärmten Petroleums. Das Prod. findet als Saatgutbeize u. Schutzmittel gegen Vogelfraß Verwendung. (F. P. 554391 vom 24/7. 1922, ausg. 9/6. 1923.) SCHOTTL.

IX. Organische Präparate.

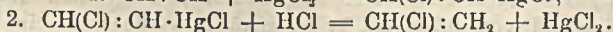
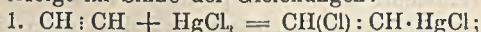
Georges Patart, *Die industrielle Erzeugung synthetischen Methylalkohols durch Katalyse unter Druck*. (Bull. soc. encour. industrie nationale 1925. 141—73. — C. 1925. II. 608.) RÜHLE.

Société Chimique des Usines du Rhône, Paris, *Verfahren zur Umwandlung von Halogenverbindungen des Methans in Verbindungen niedrigeren Halogengehaltes*, im besonderen von CCl_4 in *Chlf.*, dad. gek., daß man auf die Halogenmethane $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bei Ggw. von W. u. bas., die Reaktionsprodd. nicht beeinflussenden Stoffen einwirken läßt, wobei auch neutrale, indifferente Stoffe anwesend sein können u. das $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in der Reaktionsvorr. selbst vor oder während der Rk. auf chem. oder elektrolyt. Wege erzeugt werden kann. — Die Rk. verläuft im Sinne der Gleichungen:



(X = Halogenatom, R = halogenierter Methylrest). Es können auch mehrere Halogenatome aufeinanderfolgend durch H_2 ersetzt werden, so erhält man je nach der Menge des verwendeten $\text{Fe}(\text{OH})_2$ *Chlf.* oder CH_2Cl_2 . Die anzuwendende Basenmenge, wie Alkalihydroxyde, Alkalicarbonate, Erdalkalihydroxyde, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, soll nicht zu sehr von der zur Neutralisation des gebildeten Halogenwasserstoffs nötigen Menge abweichen. Folgende Beispiele sind angegeben. In einen mit Rührwerk u. Heizschlange versehenen, als Kathode ausgebildeten, verschlossenen Metallbehälter mit Rückflußkühler gibt man als Elektrolyten CaCl_2 -Lsg., ferner $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. CCl_4 . Als Anoden dienen Fe-Stücke, z. B. Rundstäbe von 20 mm Durchmesser, die durch Öffnungen im Deckel, von diesem sorgfältig abgeschieden, eingeführt werden. Die zur B. von *Chlf.* ausreichende Strommenge wird bis zur Umwandlung von 90% des CCl_4 eingeleitet, das gebildete Roh-*Chlf.* abdest., vom mitgerissenen W. getrennt, getrocknet u. fraktioniert. Ausbeute an reinem *Chlf.* ca. 60% der Theorie. — Man läßt elektrolyt. erzeugtes $\text{Fe}(\text{OH})_2$ auf CCl_4 in Ggw. von krystall. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ einwirken, — oder gibt zu krystallisiertem FeSO_4 , NaOH 36° Bé u. CCl_4 , rührt u. erwärmt allmählich bis zum Kp. des *Chlf.*, — oder löst Fe in H_2SO_4 , fällt mit MgO u. läßt das gebildete $\text{Fe}(\text{OH})_2$ auf CCl_4 einwirken. — Gibt man zu FeSO_4 u. NaOH 36° Bé W. u. CCl_4 , rührt unter Vermeidung einer starken Temperaturerhöhung u. dest. nach Beendigung der Rk., so entsteht CH_2Cl_2 , D.¹⁵ 1,350 (infolge geringen *Chlf.*-Gehaltes). Man fraktioniert u. fängt das zwischen 41,5 u. 41,6° Übergelende auf. Ausbeute ca. 70% der Theorie. — Durch Einw. von FeSO_4 , NaOH 36° Bé u. W. auf CHBr_3 unter mäßigem Erwärmen, Dest., Trocknen u. Fraktionieren erhält man CH_2Br_2 , D. 2,49, Kp. 98,5°. Bei der Rk. muß kräftig gerührt werden, um eine ausreichende Emulgierung der spezif. sehr schweren Stoffe zu erreichen. (D. R. P. 416014 Kl. 12o vom 23/12. 1923, ausg. 7/7. 1925. F. Prior. 21/11. 1923. F. P. 586006 vom 21/11. 1923, ausg. 13/3. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Naugatuck Chemical Company, Naugatuck, Connecticut, übert. von: **Iwan Ostromislensky**, Locust Point, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Vinylchlorid aus Acetylen*. Man leitet C_2H_2 durch auf ca. 90° h. wss. HCl , in der etwas HgCl_2 gel. ist. — Die Rk. erfolgt im Sinne der Gleichungen:



Man erhält reines *Vinylchlorid* vom Kp. —10 bis —14° in einer Ausbeute von 75—80% des in Rk. getretenen C_2H_2 . Bei der Polymerisation im Sonnenlicht geht es in *Cuprenchlorid* über. (A. P. 1541174 vom 14/9. 1922, ausg. 9/6. 1925.) SCHOTTL.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) (Erfinder: **Adolf Hallstein**), Berlin, *Verfahren zur Überführung von Dimethylsulfid in Tetrachlorkohlentstoff und andere Chlorverbindungen*, dad. gek., daß man prakt. mercaptanfreies Dimethylsulfid, zweckmäßig unter Ausschluß von Feuchtigkeit u. bei Ggw. von Katalysatoren, vorzugsweise J, der erschöpfenden Chlorierung unterwirft. — Das Verf. ermöglicht die Überführung des bei der Sulfatzellstoffherst. bisher als unverwendbar abfallenden $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ in techn. brauchbare Verbb. Wesentlich ist, daß das häufig Mercaptan enthaltende $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ von ersterem vollständig befreit wird, da anderenfalls Feuererscheinungen u. kohlige Abscheidungen bei der Chlorierung auf-

treten. Z. B. wird bei 15° in mercaptanfreies (CH₃)₂S bei zerstreutem Tageslicht so lange trockenes Cl₂ eingeleitet, bis es nicht mehr oder nur noch sehr schwach aufgenommen wird. Die entweichende HCl wird an W. gebunden. Das Chlorierungsprod. besteht aus zwei Schichten. Die obere Schicht, meist schon bei der Chlorierung erstarrend, enthält *Trimethylsulfoniumchlorid*, das abgetrennt u. für sich auf CH₃Cl u. (CH₃)₂S weiter verarbeitet werden kann. Die untere Schicht besteht aus einem Gemisch von SCl₂, CCl₄, *Perchlormethylmercaptan* u. dem bisher unbekanntem *Methyltrichlormethylschwefelchlorid*, farblose, im Geruch etwas an Chlf. u. CCl₄ erinnernde, im Vakuum u. unter gewöhnlichem Druck unzers. destillierbare Fl., Kp.₇₅₀ 194°, D.²⁰ 1,642, die sich durch Dest. trennen lassen. Perchlormethylmercaptan u. Methyltrichlormethylschwefelchlorid werden für sich solange mit Cl₂ behandelt, bis sie in die gewünschten Endprodd., SCl₂ u. CCl₄ übergegangen sind. — Setzt man dem (CH₃)₂S etwas J zu, so verläuft die Chlorierung rascher u. der Anteil an CCl₄ u. SCl₂ wird wesentlich erhöht. (D. R. P. 416603 Kl. 12o vom 1/2. 1924, ausg. 21/7. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Joseph Philip Harmer, übert. von: Lindley M. Hussey, Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung des Dinatriumsalzes der Äthylarsinsäure*. Eine wss. Suspension von *monoäthylarsinsäurem Mg* wird mit wss. NaOH erhitzt, bis sich gelatinöses Mg(OH)₂ unl. abgeschieden hat, dieses abfiltriert u. die wss. Lsg. im Vakuum zur Trockne eingedampft. — An Stelle von NaOH kann man auch Naphosphat oder Na₂CO₃ verwenden. Das *Dinatriumsalz der Monoäthylarsinsäure*, C₂H₅·AsO(ONa)₂, farblose, hygroskop., in trockener Luft verwitternde Krystalle, ll. in W.; die wss. Lsg. ist unter Luftausschluß beständig, bei Luftzutritt sich unter B. von Na₂CO₃ u. Äthylarsinsäure zers., findet therapeut. Verwendung bei Trypanosomen- u. Spirochäteninfektionen u. ist im Gegensatz zu dem bisher verwendeten K- u. Mg-Salz nicht tox. (A. P. 1452605 vom 21/6. 1920, ausg. 24/4. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Shawinigan Laboratories Limited, übert. von: Howard W. Matheson, Montreal, Quebec, Canada. *Herstellung von Acetaldehydammoniak*, 1. dad. gek., daß man gasförmiges NH₃ auf Acetaldehyd in Dampfform einwirken läßt. — 2. dad. gek., daß man CH₃CHO u. NH₃, zweckmäßig in äquimolekularen Mengen, in Temp. unterhalb 50° in ein organ. fl. Medium einführt, das als Lösungsm. für das entstehende Acetaldehydammoniak in Frage kommt, u. nach Sättigung der Fl. den ausgefallenen Nd. abfiltriert, wobei man das Verf. dadurch kontinuierlich gestalten kann, daß man die gesätt. Fl. mit den Acetaldehydammoniakkrystallen durch eine Filterpresse fließen läßt u. alsdann das vom Nd. befreite Lösungsm. kontinuierlich in das Reaktionsgefäß zurückführt. — Z. B. wird CH₃CHO in einem geeigneten Gefäß verdampft u. der Dampf in das obere Ende eines senkrechten, von trockenem gasförmigem NH₃ durchströmten Rohres eingeleitet. Das Reaktionsrohr muß andauernd von außen mit k. W. gekühlt werden, um eine Verharzung des CH₃CHO in Ggw. des im Überschuß angewandten NH₃ zu verhindern. Das sich an den Wandungen des Reaktionsgefäßes als weiße Kruste absetzende *Acetaldehydammoniak* wird durch Abschaben oder in anderer geeigneter Weise andauernd entfernt. Das Verf. liefert farblosere u. reinere Prodd. als die bekannten Verf. — Beim Arbeiten in Ggw. organ. Lösungsm., wie Methyl-, Äthyl-, Amyl-, Vinylacetat, Ameisensäurealkylestern oder Acetaldehyd selbst, erhält man das *Acetaldehydammoniak* unmittelbar in krystallisierter Form. Z. B. läßt man in *Essigsäureäthylester* bzw. *-vinylester*, unter Durchleiten von gasförmigem NH₃, *Acetaldehyd* in langsamem Strome einfließen, wobei die Temp. zweckmäßig unterhalb 20° gehalten wird. Sobald sich ein dünner Brei von *Acetaldehydammoniakkrystallen* in der Fl. gebildet hat, wird filtriert u. das Lösungsm. in das Reaktionsgefäß zurückgeleitet. Die abfiltrierten Krystalle werden in bekannter Weise getrocknet u. das wieder-

gewonnene Lösungsm. von neuem verwendet. Bei Verwendung von Acetaldehyd als Lösungsm. darf die innezuhaltende Temp. 10° nicht übersteigen. Zweckmäßig kühlt man auf 0° ab. — In analoger Weise lassen sich die *NH₃-Verbb.* anderer aliph. Aldehyde, wie *Propyl-, Butyl-, Amylaldehyd* oder noch höherer Alkylaldehyde, gewinnen. (A. P. 1450983 vom 18/10. 1919, ausg. 10/4. 1923 u. 1456702 vom 17/9. 1920, ausg. 29/5. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

U. S. Industrial Alcohol Co., Inc., West Virginia, übert. von: Herman F. Willkie, Baltimore, Maryland, V. St. A., *Reinigung von Aceton*. Das unreine Aceton wird mit dem gleichen Vol. verd. H₂SO₄ oder einer anderen nicht flüchtigen Säure, wie H₃PO₄, Oxalsäure oder Weinsäure, versetzt u. fraktioniert dest. Die erste u. letzte Fraktion werden besonders gesammelt, während die Mittelfraktion in Dampf-Form durch eine alkal. KMnO₄-Lsg. geleitet u. alsdann kondensiert wird. — Man erhält so ein völlig reines, geruchloses, von organ. Basen u. Acetal freies Aceton. Das Verf. ist wirtschaftlicher als die bekannte Reinigung über die Disulfidverb. Die erste u. letzte Fraktion der Dest. lassen sich im Bedarfsfall in gleicher Weise in reines Aceton überführen. (A. P. 1542538 vom 4/11. 1921, ausg. 16/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Carleton Ellis, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Nickelformiat*. Man läßt auf eine sd. wss. Lsg. von *Ni-Sulfat HCO₂Na* einwirken, konz. die Lsg. bis zu einer Stärke von 37° Bé, filtriert den Nd. von *Ni-Formiat* h., wäscht aus u. trocknet. — Z. B. gibt man zu einer sd. wss. Ni-Sulfatlsg. eine sd. wss., mit HCO₂H 60%_{ig}. neutralisierte u. filtrierte Lsg. von HCO₂Na, gibt W. hinzu, bis eine Lsg. von 22° Bé entstanden ist, kocht u. konz. bis zu einer Stärke von 37—38° Bé. Man filtriert den Nd. von *Ni-Formiat* h. ab, wäscht mit k. W. aus u. trocknet bei 100—105°. Das Prod. findet bei der Hydrierung von Fetten u. Ölen als Katalysator Verwendung. (A. P. 1452478 vom 21/3. 1921, ausg. 17/4. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Seth B. Hunt, Mount Kisco, New York, übert. von: Alfred A. Wells, Montclair, New Jersey. V. St. A., *Verfahren zur katalytischen Oxydation von sekundären Alkoholen*. Man leitet ein Gemisch von sek. Alkoholen u. ungesätt. KW-stoffen aus Petroleum in Dampf-Form mit Luft u. Wasserdampf über einen Cu-haltigen, erhitzten Katalysator. — Außer CuO eignen sich MnO₂, BaO₂, Ag₂O, Pt, Pd, Os u. deren Oxyde als Katalysatoren. Man leitet z. B. das Gemisch von dampfförmigem sek. Alkohol, Olefin, Luft u. Wasserdampf über einen MnO₂-haltigen Katalysator bei ca. 190—210° u. das austretende Gasgemisch in W., wobei sich *Fettsäuren* in dem W. lösen u. ein öliges Prod. ausgeschieden wird, enthaltend die Essigsäure-ester der angewandten Alkohole. Je nach den Reaktionsbedingungen erhält man *Aldehyde, Ketone* oder *Säuren*. Das Verf. eignet sich besonders zur Oxydation von *i-Propylalkohol* zu *Essigsäure*, sowie von *sek. Butylalkohol* zu *Methyläthylketon*. (A. P. 1541545 vom 18/5. 1918, ausg. 9/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

The People of the United States, übert. von: James M. Sherman und Earle O. Whittier, Washington, Columbia, V. St. A., *Reine Salze der Propionsäure*. Zwecks Gewinnung reiner Salze der *Propionsäure* aus Gemischen mit Acetaten oder Salzen anderer organ. Säuren, behandelt man diese Gemische mit Kulturen von *Bacterium proteus vulgaris* bzw. *Bacterium alkaligenes*, wobei die Acetate u. Salze der anderen Säuren vergoren werden, die propionsauren Salze aber unverändert zurückbleiben. Die Bakterienkulturen können entweder in ein Medium eingeführt werden, in dem Propionate durch Propionsäuregärung erzeugt wurden oder man führt zunächst mit Hilfe einer Reinkultur von *Bacterium acidi propionici* die Propionsäuregärung durch, sterilisiert die Maische u. führt dann eine Reinkultur der oben erwähnten Bakterien ein. (A. P. 1450392 vom 26/8. 1922, ausg. 3/4. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

The People of the United States, übert. von: **James M. Sherman**, Washington, Columbia, und **Roscoe H. Shaw**, Chicago, Illinois, *Gewinnung von Propionsäure durch Gärung*. Milchzucker oder andere Kohlenhydrate, bezw. Lactate u. andere vergärbare Salze organ. Säuren werden der Gärung mit Hilfe des *Bacterium acidipropionici* unterworfen. — Als Ausgangsstoffe dienen Lsgg. von roher oder reiner *Lactose* oder anderer *Kohlenhydrate*, *Molken*, *saure Milch* oder andere Kohlenhydrate enthaltende Stoffe, sowie *Lactate* oder vergärbare organ. Salze, die nach anderen Gärverf. gewonnen wurden. Zwecks Aufrechterhaltung der gewünschten p_H werden während der Gärung sogenannte Pufferstoffe, wie CaCO₃, zur Neutralisation der entstehenden Säuren zugesetzt. Man verwendet reine oder andere Organismen enthaltende Kulturen des *Bacterium acidipropionici*. Die bei der Gärung entstandenen Salze der Propionsäure u. anderer Säuren werden mit einer nicht flüchtigen Säure, wie H₂SO₄ behandelt u. die *Propionsäure* sowie die anderen flüchtigen Säuren abdest. Die Lsg. der Säuren kann nach den für die Reinigung von CH₃CO₂H bekannten Methoden in ihre Bestandteile getrennt werden. Z. B. wird sterilisierte *Molke* mit gepulvertem CaCO₃ versetzt u. mit einer die Propionsäurebakterien enthaltenden *Molke* geimpft. Die vor der Einw. fremder Bakterien geschützte Maische wird während 10 Tagen unter häufigem Schütteln bei 38° gehalten, hierauf durch eine Filterpresse filtriert u. das Filtrat konz. Nach Zugabe von H₂SO₄ 66° Bé bis zur Bläuung von Congopapier wird die Fl. dest. bis keine Säuren mehr übergehen. Zwecks Verhinderung des Eintrocknens u. der Zers. des Rückstandes durch überschüssige H₂SO₄ läßt man während der Dest. zeitweise oder andauernd Dampf in das Destillationsgefäß ein. Das Destillationsprod. enthält in der Hauptsache ein Gemisch aus *Propionsäure* u. *Essigsäure*. Dieses Gemisch dient zur Herst. von Kctongemischen, wie *Aceton*, *Methyläthylketon* u. *Diäthylketon*, indem man die Säuren in Alkali- oder Erdalkalisalze überführt, diese zur Trockne eindampft u. die trocknen Salze bei ca. 400° dest. Durch fraktionierte Dest. des entstandenen *Kctongemisches* kann man Lösungsmm. verschiedener Kpp., zwischen 50 u. 105°, gewinnen. — Die Propionsäuregärung kann durch Zusatz anderer, an sich keine Propionsäure bildenden Bakterien zum *Bacterium acidipropionici* beschleunigt, bezw. die Ausbeute an *Propionaten* gesteigert werden. Solche Bakterien sind: 1. *Milchsäure* aus Kohlenhydraten erzeugende Organismen, wie *Streptococcus lactis* oder *Lactobacillus caseini*, 2. proteolyt. Bakterien, wie *Proteus vulgaris*, 3. Bakterien, die weder Kohlenhydrate noch Eiweißstoffe, dagegen Salze organ. Säuren vergären, wie *Bacterium alkaligenes*. (A. PP. 1470885 vom 26/8. 1922, ausg. 16/10. 1923 u. 1459959 vom 26/8. 1922, ausg. 26/6. 1923.)

SCHÖTTLÄNDER.

Standard Development Company, Delaware, übert. von: **Matthew D. Mann jr.**, Roselle, New Jersey, V. St. A., *Reinigung von Estern*. Zur Trennung der niedrig molekularen Fettsäureester von beigemengten in W. l. Alkoholen vermischt man das Gemenge mit oberhalb 165° sd. Mineralöl u. W., trennt die ölige Schicht von der wss. ab u. dest. die Ölschicht fraktioniert. — Z. B. wird ein Gemisch von 87% *Essigsäureäthylester* u. 13% A., mit Mineralöl, Kp. oberhalb 205°, u. W. vermischt, die obere ölige Schicht von der unteren wss.-alkoh. Schicht geschieden u. ein oder mehrere Male fraktioniert dest. Das Endprod. ist reiner *Essigsäureäthylester*. Analog lassen sich andere Ester, wie *Essigsäurepropylester*, *Essigsäure-sek.-butylester*, *Propionsäureäthylester*, in reiner Form gewinnen. (A. P. 1541430 vom 9/5. 1922, ausg. 9/6. 1925.)

SCHÖTTLÄNDER.

George Kolsky, Marmaroneck, New York, V. St. A., *Herstellung von Oxalsäure*. Kohlenhydrate werden in Ggw. von H₃PO₄ mit HNO₃ behandelt, mit oder ohne Zusatz von Katalysatoren, wie V₂O₅. — Z. B. werden in eine wss. 50%ig. H₃PO₄-Lsg. Kohlenhydrate, wie Rohrzucker, Glucose, Stärke oder Dextrin u. HNO₃ beliebiger Konz. eingetragen. Zweckmäßig arbeitet man in Ggw. von V₂O₅ als Kataly-

sator bei Temp. von 15° oder 30—70° im geschlossenen Gefäß. Unter B. von NO u. NO₂ erfolgt die Oxydation der Kohlenhydrate zu *Oxalsäure*, die beim Abkühlen der Reaktionslg. auf 15° auskristallisiert u. von der Mutterlauge getrennt wird. Die letztere wird unter Durchleiten von Luft auf 50—60° erhitzt, wobei Spuren von HNO₃, NO u. NO₂ entfernt werden u. verd. H₃PO₄ zurückbleibt. Durch Zerstäuben der Säure in einem Gemisch aus Luft u. den entwichenen nitrosen Gasen erhält man eine Lsg. von H₃PO₄-HNO₃, die zur Oxydation weiterer Mengen Kohlenhydrate Verwendung findet. Das Verf. ermöglicht die Verwendung sehr verd. HNO₃ in geringeren Mengen als die bekannten Verff. u. vermeidet eine zu weitgehende Oxydation der Kohlenhydrate zu CO₂. (A. P. 1446 012 vom 16/12. 1921, ausg. 20/2. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

James F. Norris und Edmund O. Cummings, Cambridge, Massachusetts, V. St. A., *Herstellung von Bernsteinsäure*. Man reduziert *Fumar-* oder *Maleinsäure* bei 70—90° elektrolyt. unter Verwendung eines porösen Diaphragmas in einer solchen verd. Mineralsäure dispergiert, die mit den angewandten Elektroden nicht reagiert. Z. B. wird in einer elektrolyt. Zelle mit porösem Tondiaphragma u. Pb- oder Graphit-Elektroden unter Rühren eine Suspension von *Fumarsäure* in wss. H₂SO₄ bei einer Kathodenstromdichte von 6,5 Amp. pro qdm u. 80° elektrolysiert. Nach der Red. wird die Lsg. eingedampft u. die in einer Ausbeute von 90% erhaltene *Bernsteinsäure* zur Krystallisation gebracht. — Analog verläuft die Red. der *Maleinsäure* zu *Bernsteinsäure*. Wesentlich ist, daß die Stärke des Stromes vermindert wird, sobald die Entw. von Gasblasen auftritt, um Verluste an H₂ zu vermeiden. (A. P. 1457 791 vom 20/10. 1922, ausg. 5/6. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Diamalt-Akt.-Ges., München, *Darstellung von Weinsäure aus Zuckersäure*, dad. gek., daß man die Oxydation durch H₂O₂ vornimmt. — Bei Verwendung von H₂O₂, CaO₂, BaO₂ u. anderen Superoxyden wird gegenüber der Oxydation mit KMnO₄ in alkal. Lsg. die B. von Oxalsäure wesentlich eingeschränkt. Z. B. wird eine Lsg. von *Zuckersäure* in 5%ig. H₂SO₄ erhalten durch Oxydation von Kohlenhydraten mit HNO₃ oder N-Oxyden in schwefelsaurer Lsg., für sich oder in Ggw. von Metallen, Metalloxyd oder Metallsalzen, bei höherer Temp. u. Verd. mit W., langsam u. allmählich mit BaO₂ bei 15° versetzt, bis die ganze H₂SO₄ in BaSO₄ umgesetzt ist. Das entstandene H₂O₂ wirkt oxydierend auf die Zuckersäure. Man beendet die Rk. durch gelindes Erwärmen auf ca. 40—50°. Das BaSO₄ wird abfiltriert u. die *Weinsäure* in bekannter Weise gefällt, während die unoxydiert gebliebene Zuckersäure in den nächsten Arbeitsgang zurückgeführt wird. 60% der Zuckersäure sind in Weinsäure übergeführt. — Verwendet man an Stelle des BaO₂ eine 30%ig. H₂O₂-Lsg., so wird die H₂SO₄ nachträglich als Pb- oder Ca-Salz gefällt. (D. R. P. 415 685 Kl. 12 o vom 4/6. 1918, ausg. 27/6. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Michigan Chemical Company, Michigan, übert. von: Yasujuro Nikaido, Bay City, Michigan, V. St. A., *Herstellung von Metallsalzen der Dithiocarbaminsäure*. Man leitet das bei der trockenen Dest. von Rübenzucker melasse erhältliche Destillationsprod. in CS₂, säuert die Lsg. mit einer schwachen Säure an u. gibt ein Metallsalz hinzu. — Z. B. wird das in CS₂ gel. Destillationsprod. mit wss. CH₃CO₂H angesäuert u. mit ZnSO₄-Lsg. versetzt, wobei ein körniger Nd. von Zn-Salzen der *Monomethylthiocarbaminsäure* CS(NH·CH₃)·SH u. der *Dimethylthiocarbaminsäure* CS(N[CH₃])₂·SH ausfällt. Dieser wird abfiltriert u. in einem w. Luftstrom getrocknet. Als Nebenprod. erhält man *Dimethylaminsulfat*, das beim Eindampfen des wss. Filtrats in fester Form gewonnen wird u. bei der Dest. über CaO in Dimethylamin übergeht. Dieses kann durch Einleiten in CS₂ ebenfalls in Methylthiocarbaminsäuren umgewandelt werden. Analog lassen sich Fe-, Hg- u. Pb-Salze der Säure gewinnen. Das Verf. liefert besonders reine u. geruchlose Prodd. (A. P. 1541 433 vom 9/8. 1921, ausg. 9/6. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

William M. Grosvenor, übert. von: **Isador Miller**, New York, V. St. A., *Darstellung von p-Phenylendiamin*. Man erhitzt *p*-Dichlorbenzol mit NH₃ u. ammoniakal. CuSO₄ in hochdispenser Form als Katalysator unter Druck auf höhere Temp. — Für die Erzielung guter Ausbeuten ist ferner wesentlich, daß der NH₃-Überschuß weniger als 120% u. zweckmäßig nur 10–20% mehr als die theoret. erforderliche Menge beträgt, sowie daß der ganze Ansatz möglichst schnell auf die geeignete Höchsttemp. gebracht wird. Z. B. wird CuSO₄ in sd. W. gel. u. unter Rühren mit konz. 28%ig. NH₃ versetzt. Die fast klare blaue Lsg. wird zusammen mit *p*-Dichlorbenzol im Rührwerkautoklaven möglichst schnell auf 195–200° erhitzt u. 14–16 Stdn. bei dieser Temp. gehalten, bis der Innendruck nachgelassen hat. Die h. Fl. wird in ein abgekühltes Neutralisationsmittel filtriert, wobei das *p*-Phenylendiamin auskristallisiert. Die Umsetzung des *p*-Dichlorbenzols erfolgt nahezu quantitativ. (A. P. 1445637 vom 27/6. 1919, ausg. 20/2. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Oliver W. Brown und Clyde O. Henke, Bloomington, Indiana, V. St. A., *Darstellung von Azoxy-, Azo-, Hydrazo- und Aminverbindungen*. Aromat. Nitroverb. werden in Dampfform mit H₂ oder diesen enthaltenden Gasen bei Temp. von 200 bis 360° über feinverteiltes Pb, Bi oder Ta als Katalysatoren geleitet. — Das Verf. verläuft wesentlich schneller u. mit besserer Ausbeute als die katalyt. Red. mit H₂ in Ggw. von Ni, Co, Fe, Cu, Pt, Os, Ir. Z. B. leitet man Nitrobenzoldampf mit H₂ im Überschuß über einen Katalysator, bestehend aus durch Red. von PbO mit H₂ gewonnenem fein verteiltem Pb bei 290°. Es erfolgt eine Red. fast des gesamten Nitrobenzols, u. zwar zu: Anilin (78%), Azobenzol (21%), sowie kleinen Mengen Azoxybenzol u. Hydrazobenzol. — Bei Verwendung eines durch Red. von amorpher Bleiglätte erhältlichen Katalysators, unter sonst gleichen Bedingungen werden 24,1% des Nitrobenzols in Azobenzol, neben wenig Azoxy- u. Hydrazobenzol, u. 53,6% zu Anilin umgewandelt. — Leitet man Nitrobenzol in Dampfform mit H₂ über einen Bi-Katalysator, erhältlich durch Fällung von Bi(NO₃)₃ mit wss. NH₃ u. Red. des Nd. mit H₂ bei 250–350°, bei 230°, so werden 92% Azobenzol, neben wenig Azoxy- u. Hydrazobenzol, u. nur 4,4% Anilin erhalten, — während bei 240° 89,2% des Nitrobenzols in Azobenzol u. Nebenprodd., u. 9,1% in Anilin übergeführt werden. — Bei 300° beträgt die Ausbeute an Azobenzol u. den Zwischenprodd. 29,5%, an Anilin dagegen 65,2%. Als Träger für die Katalysatoren dienen Asbest, Bimsstein, Al₂O₃, MgSO₄ oder mit den Katalysatoren keine Legierungen bildende Metalle. (A. P. 1451489 vom 21/9. 1921, ausg. 10/4. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Oliver W. Brown und Clyde O. Henke, Bloomington, Indiana, V. St. A., *Herstellung von aromatischen Aminen durch katalytische Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen*, dad. gek., daß man diese in Dampfform mit H₂ in Ggw. eines eine Sn-Verb. enthaltenden Katalysators bei 200–350° behandelt. — Der Sn-Katalysator wird z. B. erhalten, indem man SnCl₂ mit Na₂CO₃ oder einem anderen alkal. Mittel fällt u. das Sn₂O₃ in einem H₂-Strom erhitzt. Er kann als solcher oder auf den üblichen Trägern Verwendung finden. Ein Beispiel für die Herst. von Anilin aus Nitrobenzol bei 230° in Ggw. eines fein verteiltes Sn u. Sn₂O₃ enthaltenden Katalysators ist angegeben. Das Verf. führt im Gegensatz zu den unter Benutzung anderer Metallkatalysatoren arbeitenden Verff. zu reinen Prodd. u. vermeidet Nebenrkk., wie B. von cyclo-Hexan, CH₁₁ u. NH₃. (A. P. 1456969 vom 5/6. 1922, ausg. 29/5. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Henry John Lucke, New York, V. St. A., *Herstellung von Hydrazobenzol und dessen Homologen*. Nitrobenzol oder dessen Homologen werden mit granuliertem Zn u. NaOH reduziert. — Z. B. wird Nitrobenzol in einem wärmeisolierten u. flüssigkeitsdichten Gefäß mit der zur Red. erforderlichen Menge granuliertem Zn, NaOH u. W. auf einmal versetzt. Bei der Red. steigt die Temp. von selbst auf ca. 98°. Ist die Temp. wieder unterhalb 50° gefallen, so wird das Gefäß entleert,

das entstandene *Hydrazobenzol* in üblicher Weise von den Nebenprodd. befreit u. in *Benzidin* übergeführt. In analoger Weise erhält man *Hydrazotoluol* u. andere Homologen des Hydrazobenzols. Die Ausbeute beträgt mehr als 80% an *Benzidin* u. *Homologen*. Bei dem Verf. wird das lästige u. gesundheitsschädliche Arbeiten mit Zn-Staub, sowie die Anwendung äußerer Wärmezufuhr vermieden. (E. P. 193663 vom 15/2. 1922, ausg. 22/3. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

William M. Dehn, Seattle, Washington, V. St. A., *Herstellung von 4,6-Dinitro-2-diazo-1-oxybenzol*. Man behandelt das NH_2 -Salz des 4-6-Dinitro-2-amino-1-oxybenzols mit rauchender HNO_3 in Ggw. von Reduktionsmitteln, wie Alkoholen oder Kohlenhydraten, Zuckerarten. — Zwecks Verhinderung von Verbrennungen der Ausgangsstoffe u. Explosionen der Diazoverb. überschichtet man das Nitriergemisch mit hochsd. Paraffin-KW-stoffen, wie Petroleum oder niedrig schm. Paraffinwachs. Bei dem nahezu quantitative Ausbeuten an Dinitrodiazoxybenzol (bezw. Diazoxyd) ohne B. von Pikrinsäure liefernden Verf. werden zunächst die H-Atome der NH_2 -Gruppe u. des NH_2 -Restes oxydiert, während die durch Red. von HNO_3 entstehende HNO_2 gleichzeitig die Diazotierung bewirkt. Z. B. überschichtet man rauchende HNO_3 , D. 1,5, mit Petroleum oder Paraffinwachs u. gibt unter Rühren ein Gemisch von NH_2 -Pikraminat u. CH_3OH , A. oder Zucker vorsichtig bei Temp. hinzu, bei denen möglichst wenig braune Dämpfe von N-Oxyden entwickelt werden. Hierauf wird das Gemisch allmählich auf 100° erwärmt bis die Gasentw. beendet ist. Die braunrote untere Schicht wird von der hellen oberen Schicht des Paraffinöls getrennt u. unter Rühren in dünnem Strahl in W. einlaufen gelassen, wobei sich ein stark gelber, pulverförmiger Nd. ausscheidet, der abfiltriert, mit W. gewaschen u. entweder als W. enthaltende Paste aufbewahrt oder bei Temp. unterhalb 100° getrocknet werden kann. Das so gewonnene 4,6-Dinitro-2-diazo-1-oxybenzol ist nahezu rein; es läßt sich jedoch durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol bei 100° oder durch Eingießen der w. Acetonlsg. in Ä. oder Gasolin in goldgelben Krystallen abscheiden. Beim Eindampfen der wss. Mutterlauge zur Trockne werden noch weitere Mengen Diazoverb., neben etwas *Pikrinsäure* u. *Oxalsäure* zurückgewonnen. (A. P. 1460708 vom 9/12. 1919, ausg. 3/7. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Ralph H. Mc Kee, New York, V. St. A., *Herstellung von Carvacrol und Thymol*. *Sulfitterpentin* wird bei Temp. unterhalb 50° mit 20% Oleum enthaltender H_2SO_4 behandelt u. das entstandene Gemisch von 1-Methyl-4-i-propylbenzol-2- u. 3-sulfosäure der Alkalischemelze unterworfen. — Z. B. wird das bei der Herst. von Sulficellulose aus den entweichenden Dämpfen durch Kühlung u. Kondensation erhältliche ölige *Sulfitterpentin*, ein Gemisch von aromat. KW-stoffen, besonders *p-Cymol*, u. Terpenen, durch Dest. mit Wasserdampf von SO_2 u. teerigen Bestandteilen befreit u. mit $CaCl_2$ oder durch teilweises Eindampfen entwässert. Alsdann behandelt man das gereinigte Sulfitterpentin bei 25–30° mit ca. dem gleichen Vol. rauchender H_2SO_4 (20% SO_3). Das Sulfonierungsgemisch wird mit $Ca(OH)_2$ oder $CaCO_3$ neutralisiert oder schwach alkal. gemacht, von $CaSO_4$ abfiltriert u. das die Ca-Salze der 1-Methyl-4-i-propyl-2- u. der 3-sulfosäure enthaltende Filtrat mit Na_2CO_3 in die Na-Salze übergeführt. Die vom $CaCO_3$ befreite Lsg. der Na-Salze wird zur Trockne eingedampft, mit $NaOH$ verschmolzen, die Schmelze in W. gel. u. mit H_2SO_4 neutralisiert. Man erhält ein Gemisch aus 80–85% *Carvacrol* (1-Methyl-4-i-propyl-2-oxybenzol) u. 15–20% *Thymol* (1-Methyl-4-i-propyl-3-oxybenzol). Zu dem Gemisch der beiden Phenole gibt man fein gemahlenes, gut getrocknetes Pb-Acetat, läßt das Gemisch 24 Stdn. bei 15° stehen, zerkleinert es u. wäscht mit Petroleum-KW-stoffen, vorzugsweise Gasolin, aus. Das *Thymol-Pb-Acetatadditionsprod.* bleibt hierbei unl. zurück, während *Carvacrol* u. dessen *Pb-Acetatadditionsprod.* entfernt werden. Aus dem Pb-Acetatadditionsprod. wird das *Thymol* durch Dest. mit Wasserdampf übertrieben u. die Pb-Acetatlsg. zur Trockne eingedampft. Aus

der Gasolinlg. wird der KW-stoff durch Dest. entfernt u. aus dem Rückstand das *Carvacrol* in analoger Weise wie das Thymol gewonnen. Man kann auch das Gemisch der Ca-Salze der beiden Sulfosäuren teilweise eindampfen, u. zwar so weit, daß ca. $\frac{2}{3}$ der gel. Salze auskristallisieren, diese abfiltrieren, mit wenig W. auswaschen u. das Filtrat u. Waschwasser, enthaltend ca. gleiche Teile der Ca-Salze der beiden Sulfosäuren, durch Zusatz von Na_2CO_3 in die Na-Salze überführen, worauf man wie oben weiter verfährt. Das auskristallisierte Ca-Salz der *1-Methyl-4-i-propyl-2-sulfosäure* kann für sich auf *Carvacrol* verarbeitet werden. (A. P. 1449121 vom 3/5. 1920, ausg. 20/3. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., übert. von: **Hans Hahl**, Elberfeld, *Herstellung von basischen Äthern des Hydrochinons*. Monoalkyläther des Hydrochinons werden mit Dialkylaminoalkylhalogeniden erhitzt. — Z. B. gibt man zu einer Lsg. von Na in A. Hydrochinonmonomethyläther u. Chloräthyläthylamin. Die Rk. beginnt bereits in der Kälte u. wird durch gelindes Erwärmen vervollständigt. Man gießt in W. u. dest. das ausgeschiedene Öl im Vakuum. Der *Diäthylaminoäthylhydrochinonmonomethyläther*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)^1 \cdot (\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}[\text{C}_2\text{H}_5]_2)^1$, Öl, Chlorhydrat, aus Essigester Nadeln, F. 121—122°, findet therapeut. Verwendung bei Herzkrankheiten. (A. P. 1543287 vom 18/12. 1924, ausg. 23/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **Alwin Mittasch**, Ludwigshafen a. Rh., **Mathias Pier**, Heidelberg, und **Karl Winkler**, Ludwigshafen a. Rh.), *Ausführung organischer Katalysen*, insbesondere Hydrierungen mittels Gemischen von Oxyden, dad. gek., daß Gemische schwer reduzierbarer Oxyde von Metallen aus verschiedenen Gruppen des period. Systems mit überwiegendem basischeren Bestandteil als Katalysatoren benutzt werden. — Besonders eignen sich für die Mischung Oxyde von Metallen der 2.—7. Gruppe, wie die Zusammenstellung $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO} \cdot \text{U-Oxyd}$, $\text{ZnO} \cdot \text{V-Oxyd}$, $\text{ZnO} \cdot \text{W-Oxyd}$, $\text{MgO} \cdot \text{Mo-Oxyd}$, $\text{Ce-Oxyd} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$. Die Herst. der gemischten Kontaktmassen erfolgt durch inniges Zusammenmischen der Bestandteile durch gemeinsame Fällung aus Lsgg. oder Zusammenschmelzen geeigneter Salze. Die Hydrierung selbst erfolgt in üblicher Weise u. liefert besonders gute Ergebnisse bei der Hydrierung von CO oder CO_2 mit H_2 unter Druck zu CH_3OH oder höher molekularer O_2 -haltigen Verb. Folgende Beispiele sind angegeben: Ein Fe-carbonylfreies Gasgemisch von 30 Teilen CO, 64 Teilen H_2 , 4 Teilen N_2 , 1 Teil CH_4 u. 1 Teil CO_2 wird unter 200 Atm. Druck bei 400° über eine Kontaktmasse, bestehend aus 90 Teilen ZnO u. 10 Teilen Cr_2O_3 , bezw. 85 Teilen ZnO u. 15 Teilen V-Oxyd oder 90 Teilen CdO u. 10 Teilen Cr_2O_3 , geleitet. Die austretenden Reaktionsgase scheiden beim Abkühlen unter Druck reichliche Mengen fast reinen *Methylalkohols* ab. — Leitet man ein Gemisch aus 30 Vol.-% *Äthylen* u. 70 Vol.-% H_2 bei 250—360° über einen Kontakt aus 7 Teilen CdO u. 1 Teil Cr_2O_3 , so entsteht quantitativ *Äthan*. — Beim Überleiten eines Gemisches gleicher Voll. C_2H_2 u. Wasserdampf bei 180—200° über einen Kontakt aus 6 Teilen ZnO, 2 Teilen Mn_2O_3 u. 1 Teil Cr_2O_3 bilden sich reichliche Mengen *Acetaldehyd*. — Reichliche Mengen *Benzaldehyd* u. *Benzoessäure* entstehen beim Überleiten eines Luft-Toluoldampfgemisches bei 450—500° über einen Kontakt aus 3 Teilen ZnO u. 1 Teil Cr_2O_3 . (D. R. P. 415686 Kl. 12o vom 24/7. 1923, ausg. 27/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

James Flack Norris und **Everett W. Fuller**, Cambridge, Massachusetts, V. St. A., *Herstellung von Benzoessäure aus Benzol*. Bzl. wird in Ggw. von CS_2 mit COCl_2 u. AlCl_3 unter Kühlung behandelt, die schwere ölige Fl., enthaltend die Doppelverb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$, abgetrennt, mit W. zers., die entstandene ölige Fl. mit verd. Alkali verseift u. die Lsg. des benzoesauren Salzes angesäuert. — Durch die Ggw. von CS_2 wird die B. von Benzophenon wesentlich zurückgedrängt u. die Ausbeute an Benzoessäure gesteigert. Z. B. wird wasserfreies, fein verteiltes AlCl_3

in einer Lsg. von COCl_2 in k. CS_2 suspendiert u. Bzl. zu der Lsg. gegeben. Das entstandene dunkle, schwere Öl wird möglichst schnell aus dem Reaktionsgefäß entfernt, mit W. zers., das *Benzophenon*, *Benzoylchlorid* u. etwas Bzl. enthaltende Öl zur Verseifung des $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ mit NaOH oder Na_2CO_3 -Lsg. behandelt, das *Na-Benzoaat* mit W. extrahiert u. die wss. Lsg. angesäuert. (A. P. 1542264 vom 18/7. 1922, ausg. 16/6. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Parke, Davis & Company, übert. von: **Thomas B. Aldrich**, Detroit, Michigan, *Herstellung von Nitrobenzoesäuretrihalogenertiärbutylestern*. Man versetzt *o*-, *m*- oder *p*-Nitrobenzoesäure mit Trihalogenertiärbutylalkohol $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot(\text{CHalogen}_3)\cdot\text{OH}$, bezw. nitriert Benzoesäuretrihalogenertiärbutylester. — Z. B. wird *m*-Nitrobenzoylchlorid mit Trichlorertiärbutylalkohol über freier Flamme bis zur Beendigung der HCl -Entw. erhitzt, — oder man behandelt den Benzoesäuretrichlorertiärbutylalkohol bei 50–60° mit HNO_3 , D. 1,4. Der *m*-Nitrobenzoesäuretrichlorertiärbutylester, aus A. Blättchen, F. 86–88°, ist ll. in h. A., sl. in Chlf., Aceton, Ä., unl. in W. — *p*-Nitrobenzoesäuretrichlorertiärbutylester aus A. Nadeln, F. 145°, wl. in k. A., in h. A. von 70° zu 50% l., in Ä. zwl., in Chlf. sl., in W. unl. — *o*-Nitrobenzoesäuretrichlorertiärbutylester aus h. A. Krystalle, F. 91°, zwl. in k. A. — *m*-Nitrobenzoesäuretribromertiärbutylester aus h. A. nadelähnliche Prismen, F. 121°, wl. in k. A., sl. in Chlf., l. in Ä., Aceton, Eg., unl. in W. — *p*-Nitrobenzoesäuretribromertiärbutylester aus h. A. Nadelchen, F. 148°, wl. in k. A., sl. in Chlf., l. in Ä., Aceton, Eg., unl. in W. — *o*-Nitrobenzoesäuretribromertiärbutylester aus h. A. Blättchen, F. 97°, wl. in k. A., sl. in Chlf., Ä., Aceton, l. in Eg., unl. in W. Die Ester lassen sich auch durch Einw. von Trihalogenertiärbutylalkohol auf die freien Nitrobenzoesäuren in Ggw. wasserentziehender Mittel gewinnen. (A. P. 1451357 vom 10/4. 1922, ausg. 10/4. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

The Dow Chemical Company, übert. von: **Mark E. Putnam** und **John Mc Creadie**, Midland, Michigan, V. St. A., *Herstellung von reinen Salzen der Salicylsäure*. Man neutralisiert eine Lsg. von roher Salicylsäure mit den Carbonaten des Na, K, NH_4 , Ca, Sr oder Mg, gibt zu dieser Lsg. $\frac{1}{2}$ –1% eines l. Salzes von Metallen der 5. Gruppe des period. Systems, leitet H_2S durch die Lsg., trennt den entstandenen Nd. ab u. dampft die Lsg. zur Trockne ein. — Z. B. wird rohe Salicylsäure mit wss. Na_2CO_3 - oder NaHCO_3 -Lsg. neutralisiert u. mit $\frac{1}{2}$ –1% Sn-Salicylat bezw. SnCl_4 (auf Na-Salicylat berechnet) versetzt, H_2S in die Lsg. eingeleitet, wobei ein Nd. von Sn_2S_3 zusammen mit färbenden Verunreinigungen ausfällt. Die völlig farblose, vom Nd. abfiltrierte, *Na-Salicylat* neben etwas freier Salicylsäure enthaltende Lsg. wird zur Trockne im Vakuum eingedampft. Das Prod. bildet völlig farblose wss. Lsgg. Mit etwas weniger gutem Erfolge lassen sich in analoger Weise Pb-Salze zur Reinigung der Salicylsäure verwenden. (A. P. 1459900 vom 21/2. 1921, ausg. 26/6. 1923.)

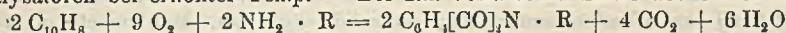
SCHOTTLÄNDER.

E. Merck, Chemische Fabrik, Darmstadt (Erfinder: **Max Oberlin**, Marburg a. L.), *Darstellung von 2-Nitro-3,4-dimethoxy-1-methylbenzol (2-Nitrohomoveratrol)*, dad. gek., daß man *4-Acetoxy-3-methoxy-1-methylbenzol* (Acetylkreosol) mit rauchender HNO_3 behandelt, das so entstandene *2,5*- bzw. *2,6*-Dinitro-4-acetoxy-3-methoxy-1-methylbenzol verseift, alsdann mit methylierenden Mitteln behandelt, in dem so erhaltenen *2,5*- u. *2,6*-Dinitro-3,4-dimethoxy-1-methylbenzolgemisch die 5- bzw. 6-Nitrogruppe zur NH_2 -Gruppe reduziert u. diese in bekannter Weise gegen H ersetzt. — Die Patentschrift enthält ein ausführliches, die Arbeitsweise erläuterndes Beispiel. Das *2-Nitro-3,4-dimethoxy-1-methylbenzol*, klares, hellgelbes, fast geruchloses, bei -15° noch nicht erstarrtes, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Öl, Kp., 115–117°, dient zur Synthese wichtiger therapeut. Prodd., insbesondere Alkaloide. Bei der Oxydation mit KMnO_4 entsteht *2-Nitrohomoveratrum säure* vom bekannten F. 200–202°, beim Einleiten von HCl in die methylalkoh. Lsg. der Säure der ebenfalls be-

kannte *Methylester*, F. 126—127°. (D. R. P. 415315 Kl. 12q vom 21/3. 1924, ausg. 18/6. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware, übert. von: **Harry D. Gibbs**, Penns Grove, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Phthalimid und dessen N-substituierten Derivaten*. Man leitet *Naphthalin*, zusammen mit NH_3 , bezw. prim. *aliphat.* oder *aromat.* *Aminen* in Dampfform, mit Luft oder O_2 über Katalysatoren bei erhöhter Temp. — Die Rk. verläuft im Sinne der Gleichung:



(worin $R = H$, Alkyl oder Axl). Vermutlich entsteht intermediär *Phthalsäureanhydrid*, das alsdann mit dem NH_3 bezw. den prim. *Aminen* sich weiter umsetzt. Als Katalysatoren eignen sich auf inerten, porösen Stoffen, wie Asbest oder Bimsstein niedergeschlagene Oxyde oder andere Verb. von Metallen der 5., 6. u. 8. Gruppe des period. Systems, wie die Oxyde des V, Mo, Ni u. Pt. Von prim. *Aminen* lassen sich z. B. verwenden Methyl-, Äthylamin, Anilin, o-, m-, p-Toluidin, Xylidine, Diaminobenzole, Naphthylamine, Aminosäuren, Aminophenole, Chloranilin. Man leitet über seinen F. erhitztes *Naphthalin* u. einen O_2 - oder Luftstrom bei 400—500° über die erwähnten Katalysatoren. Das austretende Gasgemisch wird mit den Dämpfen von NH_3 oder prim. *Aminen* gemischt, durch Kühlung das Reaktionsprod. kondensiert u. das *Phthalimid* oder dessen *N-Substitutionsprod.* von den flüchtigeren Bestandteilen getrennt. Das NH_3 bezw. die prim. *Amine* können auch schon dem *Naphthalindampf*luftgemisch vor der Einführung in den Reaktionsraum zugesetzt werden. Beispiele sind angegeben für die Herst. von *Phthalimid* aus *Phthalsäureanhydrid* u. NH_3 — von *N-Methylphthalimid* aus *Naphthalin*, *Luft* u. *Monomethylamin* — von *Phthalanil (N-Phenylphthalimid)* aus *Phthalsäureanhydrid* u. *Anilin*, — sowie von *N-p-Tolylphthalimid* aus *Phthalsäureanhydrid* u. *p-Toluidin*, unter Verwendung eines Katalysators aus feingepulverten Oxyden des V. (A. P. 1450678 vom 24/2. 1920, ausg. 3/4. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

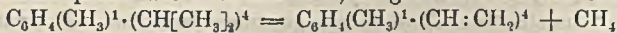
William M. Grosvenor, New York, übert. von: **Ellys A. Lloyd**, New York, und **Victor P. Gershon**, Brooklyn, New York, V. St. A., *Herstellung von Anthranilsäure*. Man erhitzt *o-Nitrotoluol* mit wenig 65%ig. HNO_3 zum Sieden, gibt zu der sd. Fl. allmählich weitere Mengen starker HNO_3 u. erhitzt bis zur Beendigung der Oxydation, worauf man die entstandene *o-Nitrobenzoesäure* mit Schwefelalkalien in alkal. Lsg. behandelt. — Z. B. wird *o-Nitrotoluol* mit HNO_3 , D. 1,4 zum Sieden erhitzt, zu der sd. Fl. im Verlauf von etwa 4 Tagen 90—95%ig. HNO_3 gegeben u. alsdann noch 24 Stdn. weiter erhitzt, bis die D. der HNO_3 ca. 1,2 oder noch weniger beträgt. Die entwickelten nitrosen Gase werden entweder durch Absorption u. Reoxydation als 38%ig. HNO_3 wiedergewonnen oder durch Einleiten in wss. $NaOH$ in $NaNO_2$ übergeführt. Nach beendeter Oxydation wird die Fl. 24 Stdn. möglichst tief abgekühlt, wobei sich die *o-Nitrobenzoesäure* zusammen mit unverändertem *o-Nitrobenzol* krystallin. abscheidet. Man läßt die saure Mutterlauge ablaufen, wäscht auf der Nutsche mit k. W. aus, trocknet im Luftstrom u. wäscht mit Bzl. oder einem anderen organ. Lösungsm. nach. Es bleiben reine Krystalle der *o-Nitrobenzoesäure* zurück, während das *o-Nitrotoluol* aus der benzol. Lsg. leicht wiedergewonnen u. in einem neuen Arbeitsgang verwendet wird. Ebenso wird die verd. HNO_3 nach Konzentrieren von neuem benutzt. Zur Red. löst man die *o-Nitrobenzoesäure* in wss. $NaOH$ u. erhitzt 24 Stdn. unter Rückfluß mit einer wss. Fe-freien Na_2S_2 -Lsg., neutralisiert mit HCl , verd. die Lsg. zwecks Verhinderung des Auskrystallisierens von $Na_2S_2O_3$, kühlt möglichst schnell u. gründlich, schleudert die ausgeschiedene *Anthranilsäure* ab, wäscht mit wenig k. W. u. trocknet. Das Prod. ist nahezu frei von S u. kann durch Auswaschen mit Bzl. oder Umfällen mit HCl völlig rein erhalten werden. Aus der ersten Mutterlauge lassen sich noch weitere Mengen *Anthranilsäure* sowie das $Na_2S_2O_3$ gewinnen. Das Verf.

liefert besonders reine Prodd. in hoher Ausbeute, die zur Herst. von Farbstoffen u. Anthranilsäuremethylester Verwendung finden. (A. P. 1458715 vom 23/3. 1920, ausg. 12/6. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

James F. Norris und **Edmund O. Cummings**, Cambridge, Massachusetts, V. St. A., Herstellung von *5-Amino-2-oxybenzol-1-carbonsäure*. *Benzol-azo-salicylsäure* wird mit einer Lsg. von $TiCl_3$ in einer konz. Säure behandelt. — Z. B. wird eine konz. Lsg. von $TiCl_3$ in konz. HCl in den Kathodenraum einer elektrolyt. Zelle gegeben. Im Anodenraum befindet sich verd. H_2SO_4 . Die Kathode besteht aus Kohle, die Anode aus Pb. Man elektrolysiert bei 15° u. einer Kathodenstromdichte von 7 amp. pro qdm. Die entstandene $TiCl_3$ -Lsg. wird aus dem Kathodenraum entfernt u. in einem geschlossenen Gefäß mit feingemahlener *Benzol-azo-salicylsäure* vermischt. Nach 12 Std. Stehen in einer CO_2 -Atmosphäre wird die Lsg. zur Vervollständigung der Red. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das entstandene Chlorhydrat der *5-Amino-2-oxybenzoesäure* abfiltriert, das Filtrat mit HCl -Gas behandelt, bis zu einer D. der Lsg. von ca. 1,19, die ausgefallenen Chlorhydrate des *Anilins* u. weiterer Mengen der Aminoxybenzoesäure entfernt u. das Filtrat erneut elektrolyt. reduziert. Die vereinigten Ndd. der Chlorhydrate des *Anilins* u. der Aminosäure werden mit W. gewaschen, wobei das Anilinchlorhydrat gel. wird, während des Aminoxybenzolecarbonsäurechlorhydrat zurückbleibt. Dieses wird mit Alkali in geringem Überschuß zerlegt u. das Alkali mit HCl neutralisiert, wobei die freie *5-Amino-2-oxybenzoesäure* ausfällt. Die Ausbeute beträgt mehr als 94% der Theorie. (A. P. 1542265 vom 20/10. 1922, ausg. 16/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Dow Chemical Company, übert. von: **Charles J. Strosacker**, Midland, Michigan, V. St. A., Herstellung von *Phenylglycin*. 3 Moll. *Anilin*, 1 Mol. $Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ u. W. werden in mit Rührwerk versehenem Gefäß erwärmt, bis die Umsetzung einsetzt, hierauf die äußere Wärmezufuhr abgestellt. Nach ca. $\frac{1}{4}$ Stdn. ist die exotherm verlaufende Rk. beendet. Zu dem *Anilinchlorhydrat* u. das *Anilinsalz* des *Phenylglycins* enthaltenden Reaktionsgemisch gibt man Na_2CO_3 . Man trennt das entstandene *Na-Salz* des *Phenylglycins* vom *Anilin* u. $NaCl$ ab u. dampft zur Trockne ein. Die Ausbeute an *Phenylglycin* beträgt 90% der Theorie. (A. P. 1442743 vom 23/5. 1918, ausg. 16/1. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Naugatuck Chemical Company, Naugatuck, Connecticut, übert. von: **Iwan Ostromislensky** und **Morris G. Shepard**, New York, V. St. A., Herstellung von *Styrol* und dessen Homologen durch pyrogenetische Dehydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe. Man leitet aromat. KW-stoffe der empir. Zus. $C_{10}H_8$, wie *Xylol* oder *Äthylbenzol* oder deren Methylhomologen, bei Temp. von $450-700^\circ$ durch geeignete Reaktionsrohre. — Man erhitzt z. B. eine mit CO_2 oder einem anderen indifferenten Gas gefüllte Röhre aus Fe auf 650° u. führt dann *Äthylbenzol* hindurch. Dieses zerfällt hierbei im Sinne der Gleichung: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3 = H_2 + C_6H_5CH:CH_2$. Nebenher werden Gas, Kohle u. teerige Stoffe gebildet. *Styrol* u. teerige Stoffe werden in einem besonderen Behälter gesammelt, während die Gase in einen Gasometer geführt werden. Zur Trennung des *Styrols* von den teerigen Stoffen wird das Gemisch mit Dampf dest. u. das Destillat nach Trennung von W. getrocknet. Das trockne Prod. wird durch mehrstd. Erhitzen unter Druck auf $180-200^\circ$, bei Ggw. oder Abwesenheit eines Katalysators, wie Benzoylsuperoxyd, zu *m-Styrol* polymerisiert. — In analoger Weise erhält man das *Styrol* aus den drei *Xylole*; — aus *o-Methyläthylbenzol* entsteht das *o-Methylstyrol*, — aus *p-Methyläthylbenzol* das *p-Methylstyrol*, aus *3,5-Dimethyl-1-äthylbenzol* das *s. Dimethylstyrol*. — Erhitzt man *p-Cymol* in einer CO_2 -Atmosphäre wie oben auf 650° , so geht es nach der Gleichung:



in *p-Methylstyrol* über. (A. P. 1541175 vom 7/5. 1924, ausg. 9. 6. 1925. F. P. 574083 vom 3.12. 1923, ausg. 4/7. 1924. A. Prior. 30/6. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Naugatuck Chemical Company, Naugatuck, Connecticut; übert. von: **Iwan Ostromislensky**, New York, V. St. A., *Herstellung von Styrol oder dessen Homologen*. Zimtsäure oder deren Kernhomologen werden auf Temp. von 250—650° erhitzt, wobei jedoch Temp. von 300—500° zwecks Verhinderung der B. von Zimtsäureanhydrid vermieden werden müssen. — Z. B. wird *Zimtsäure* unter Durchleiten von N₂ oder CO₂ während 3—5 Stdn. auf 295—298° erhitzt u. das dampfförmig entweichende rohe *Styrol* kondensiert. Der in dem Reaktionsgefäß zurückbleibende Rückstand liefert beim Erhitzen auf 580—640° weitere Mengen rohes *Styrol*. Zur Reinigung wird das Prod. mit wss. Alkali ausgeschüttelt u. mit Dampf dest. u. durch Zugabe von CaCl₂ teilweise getrocknet. — Man kann auch geschmolzene *Zimtsäure* in ein eisernes, auf 580—640° erhitztes Rohr eintropfen lassen, durch welches N₂ oder CO₂ geleitet wird. Die Reinigung des rohen *Styrols* kann wie vorher erfolgen oder man versetzt das vorgereinigte Prod. nach Entfernung des CaCl₂ mit kleinen Mengen metall. Na u. läßt 15—20 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. stehen. Hierauf wird im Vakuum fraktioniert dest. Als Ausgangsstoff kann man aus Storax oder anderen natürlichen Ausgangsstoffen gewonnene oder synthet. hergestellte Zimtsäure verwenden. — Ebenso lassen sich die Homologen der Zimtsäure, wie *o*- oder *p*-Methylzimtsäure, in die entsprechenden *methylierten Styrole* überführen. (A. P. 1541176 vom 7/5. 1924, ausg. 9/6. 1925.) SCHO.

H. Mortimer Specht, New York, übert. von: **Walter T. Scheele**, Hackensack, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Camphersäure*. *Pinen* wird mit Alkalisuperoxyden in alkoh. Lsg. behandelt. — Z. B. wird völlig wasserfreies *Pinen* in einem Autoklaven mit einer 10%ig. absol. alkoh. Lsg. von Na₂O₂ ca. 2 Stdn. auf 60—80° erwärmt, worauf eine lebhafte Rk. einsetzt u. die Temp. bis zu 140° steigend kann, so daß der Autoklav von außen mit Eis gekühlt werden muß. Nach Beendigung der Rk. wird in W. gegossen, wobei sich ein farbloser kristallin. Nd. ausscheidet, der nach dem Trocknen stark nach *Camphersäure* riecht u. u. Mk. die charakterist. Krystallformen dieser Säure aufweist. Das Prod. dient zur Herst. von *Campher*, in den es durch Red. nach bekannten Methoden übergeführt werden kann. (A. P. 1458992 vom 24/11. 1920, ausg. 19/6. 1923.) SCHO.

Hugo Weil, München, *Darstellung von Dihalogendiphenylmethandicarbonensäuren* aus *o*- u. *p*-Halogenbenzoesäuren u. CH₂O oder diesen absplattend. Stoffen, dad. gek., daß die Kondensation bei einer Temp. unter 40° ausgeführt wird. — Man gibt z. B. zu einer Lsg. von *o*-Chlorbenzoesäure in konz. H₂SO₄ Trioxymethylen, rührt bis zur Lsg. des Trioxymethylens bei 15° u. läßt 72 Stdn. stehen. Nach Eingießen der Lsg. in W. wird die unveränderte *o*-Chlorbenzoesäure durch Auskochen mit W. entfernt. Die bei 274° schm. *Dichlordiphenylmethandicarbonsäure* ist in W. wl. — Analog erhält man aus *p*-Chlorbenzoesäure u. 40%ig. CH₂O-Lsg. eine isomere *Dichlordiphenylmethandicarbonsäure*, Krystalle, F. etwas über 300°. Die Kondensationsprod. dienen zur Herst. von Farbstoffen u. Arzneimitteln. (D. R. P. 416544 Kl. 12o vom 6/1. 1923, ausg. 21/7. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Urdingen, Niederrh., *Herstellung der Anhydride von β-Phenyl-β-oxypropion-o-carbonsäure*, darin bestehend, daß man die aus 1-Nitroso-2-naphthol durch Einw. von Sulfosäurechloriden in Ggw. von Alkali erhaltliche *o*-Cyanzimtsäure oder ihre Derivv. mit H₂SO₄ behandelt. — Z. B. wird *o*-Cyanzimtsäure, F. 137 (vgl. D. R. P. 411955; C. 1925. II. 94), mit 30%ig. H₂SO₄ 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das *Anhydrid der Benzhydrylessig-o-carbonsäure* (*β-Phenyl-β-oxypropion-o-carbonsäure*), F. 148—149°, größtenteils kristallisiert aus. Der Rest kann durch Eindampfen oder Aussalzen der Mutterlauge gewonnen werden. Die isomere *o*-Cyanzimtsäure F. 254°, bleibt unter den angegebenen Bedingungen unverändert. Die H₂SO₄ läßt sich bei dem Verf. nicht durch andere Mineralsäuren ersetzen. Z. B.

bewirkt HNO₃ nur eine Umwandlung der o-Cyanzimsäure, F. 137° in die isomere Säure, F. 254°. — Etwas abweichend verhalten sich die Substitutionsprodd. der o-Cyanzimsäure, F. 137°. Erhitzt man z. B. die durch Verkochen von 1-Nitroso-2,7-dioxy-naphthalin mit Ca(OH)₂ u. Toluolsulfosäure nach dem Verf. des D. R. P. 411955 erhaltliche 4-Oxy-2-cyanzimsäure, F. 208—210°, mit W. u. HCl 20° B \acute{e} ca. 6 Stdn. am Rückflußkühler, so geht sie in die 4-Oxybenzhydrylessig-2-carbonsäure, F. 220—222°, über. Die Säuren finden als Zwischenprodd. für die Darst. von Farbstoffen u. Heilmitteln Verwendung. (D. R. P. 416073 Kl. 12o vom 13/12. 1923, ausg. 6/7. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Alexander Lowy und Arthur Mark Howald, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., Herstellung von β -Naphthylamin und 2,2'-Dinaphthylamin. Man leitet gasförmiges NH₃ u. β -Naphthol in Dampfform über geeignete Katalysatoren bei erhöhten Temp. — Als Katalysatoren lassen sich verwenden Al₂O₃, andere Al-Verbb. oder Oxide des Ti oder Th, auf geeigneten Trägern, wie Bimsstein, Quarz oder Asbest, niedergeschlagen. Man leitet z. B. durch ein mit Bimssteinstückchen, auf denen Al₂O₃ niedergeschlagen ist, beschicktes u. auf 300—550° erhitztes Rohr ein NH₃- β -Naphtholdampfgemisch. An Stelle von reinem NH₃ kann man auch mit indifferenten Gasen verd. NH₃ benützen. Die kondensierbaren Anteile der aus dem Rohr austretenden Reaktionsprodd. werden kondensiert u. in üblicher Weise auf β -Naphthylamin u. 2,2'-Dinaphthylamin verarbeitet, während die unkondensierbaren Gase entweder durch W. absorbiert oder in das Reaktionsgefäß zurückgeleitet werden. (A. P. 1449423 vom 1/4. 1922, ausg. 27/3. 1923.)

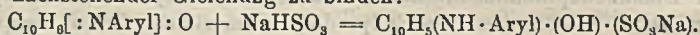
SCHOTTLÄNDER.

Grasselli Dyestuff Corporation, New York, V. St. A., übert. von: Johann Huismann, Wiesdorf b. Köln a. Rh., Walter Duisberg, Leverkusen b. Köln a. Rh., Winfried Hentrich und Ludwig Zeh, Wiesdorf b. Köln a. Rh., Herstellung von Aminoalkylaminonaphthalinsulfosäuren. Man läßt aliph. Diamine in Ggw. von Salzen der H₂SO₄ auf solche Naphthalinsulfosäuren einwirken, die mindestens durch eine NH₂- bzw. OH-Gruppe im Kern substituiert sind. — Als Ausgangsstoffe eignen sich aliph. Diamine, wie Äthylendiamin, Propylendiamin, Butylendiamin, einerseits, ω - oder β -Oxy- bzw. Aminonaphthalinsulfosäuren, Aminoxy-, Dioxy- u. Diaminonaphthalinsulfosäuren andererseits. Oxy- u. Aminonaphthalinsulfosäuren geben hierbei dieselben Endprodd., indem einmal die OH-Gruppe unter Abspaltung von W., andererseits die NH₂-Gruppe unter Abspaltung von NH₃ gegen den Aminoalkylaminorest —NH-[CH₂]_x-NH₂ ersetzt wird. Die ω -Aminoalkylaminonaphthalinsulfosäuren sind weiße bis graue Pulver, wl. in W., l. in verd. Mineralsäuren, Alkalimetallsalze liefernd; die Na-Salze sind in der Regel leichter l. als die freien Säuren; mit HNO₃ entstehen kristall. gefärbte Nitrosoverb. Folgende Beispiele sind angegeben: 1-Oxy-naphthalin-4-sulfosäure (I) wird mit wss. Lsgg. von NaHSO₃ u. Äthylendiamin (II) unter Rühren am Rückflußkühler erhitzt. Hierbei geht I allmählich in Lsg. u. die ω ,1-Aminoäthylaminonaphthalin-4-sulfosäure scheidet sich ab. Man filtriert ab, schlämmt das Prod. in W. auf u. erhitzt zur Entfernung der SO₂ mit HCl. Die freie Säure ist selbst in h. W. unl., das Na-Salz in h. W. zl., in k. W. wl. Die durch Einw. von NaNO₂ u. HCl erhaltliche Nitrosoverb., gelbes kristall. Pulver, ist in W. zll. — Analog erhält man aus 2-Aminonaphthalin-7-sulfosäure, II u. NaHSO₃ die ω ,2-Aminoäthylaminonaphthalin-7-sulfosäure; Nitrosoverb. orangefarbene, in k. W. unl., in h. W. l. Krystalle. — Aus 2-Amino-8-oxy-naphthalin-6-sulfosäure, II u. NaHSO₃ entsteht die ω ,2-Aminoäthylamino-8-oxy-naphthalin-6-sulfosäure; Nitrosoverb. bräunliche Krystalle; — aus 2,8-Dioxy-naphthalin-3,6-disulfosäure, II u. NaHSO₃ die ω ,2-Aminoäthylamino-8-oxy-naphthalin-3,6-disulfosäure, ll. in h. W., neben Spuren von Äthyl-2,2'-diamino-8,8'-dioxydinaphthyl-3,3',6,6'-tetrasulfosäure — u. aus der 2-Aminonaphthalin-7-sulfosäure, NaHSO₃ u. n-Butyl-

diamindichlorhydrat die ω ,2-Aminobutylaminonaphthalin-7-sulfosäure; Na-Salz wl. in W., ll. in verd. HCl; Nitrosoverb. hellgelbe Krystalle. (A. P. 1543569 vom 6/3. 1925, ausg. 23/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Société Anonyme des Matières Colorantes & Produits Chimiques de Saint-Denis, Paris, André Wahl, Enghien, und Robert Lantz, Paris, Darstellung von 1-Arylimino-2-naphthochinonen, 1. darin bestehend, daß man in Abänderung des D. R. P. 414 427 an Stelle des 2-Oxy-1-phenylaminonaphthalins andere 2-Oxy-1-arylaminonaphthaline in alkal. Lsg. mit Luftsauerstoff oder NaOCl behandelt. — 2. darin bestehend, daß man an Stelle von Luftsauerstoff oder Alkalihypochlorit andere Oxydationsmittel auf die alkal. Lsgg. der 2-Oxy-1-arylaminonaphthaline einwirken läst. — Geeignete Oxydationsmittel sind z. B. Peroxyde oder J. Die 1-Arylimino-2-naphthochinone bilden im allgemeinen in W. unl., in organ. Lösungsm., wie Ä., Aceton, mit blauer bis blaugrüner Färbung l. dunkelgrüne Krystalle. Sie sind wenig beständig, die Lsgg. verändern sich langsam in der Kälte, rasch in der Wärme; in fester Form verändern sie sich schon im Dunkeln. Beispiele sind angegeben für die Überführung des durch Einw. von *o*-Anisidin auf 1-Chlor- oder 1-Brom-2-oxynaphthalin erhältlichen 1,2'-Methoxyphenylamino-2-oxynaphthalins in 1,2'-Methoxyphenylimino-2-naphthochinon, aus verd. Aceton oder Ä.-PAe. grüne Krystalle, durch Einw. von NaOCl-Lsg. bei 5° auf die Lsg. des Arylaminooxynaphthalins in alkoh.-wss. NaOH, — sowie für die Oxydation des 2-Oxy-1-phenylaminonaphthalins in wss.-alkoh. NaOH gel. mit einer wss. Lsg. von J-KJ bei 0° zu 1-Phenylimino-2-naphthochinon, aus verd. Aceton grüne Krystalle. (D. R. P. 415 317 Kl. 12q vom 21/11. 1922, ausg. 24/6. 1925. F. Prior. 28/10. 1922. Zus. zu D. R. P. 414 427; C. 1925. II. 773. Schwz. P. 104 790 vom 20/10. 1922, ausg. 16/5. 1924. D. Prior. 28/12. 1921, F. Prior. 28/10. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Société Anonyme des Matières Colorantes & Produits Chimiques de Saint-Denis, Paris, André Wahl, Enghien, und Robert Lantz, Paris, Herstellung von 2-Oxy-1-arylaminonaphthalinsulfosäuren, dad. gek., daß man neutrale oder saure Salze der H₂SO₃ auf 1-Arylimino-2-naphthochinone einwirken läßt. — Die 1-Arylimino-2-naphthochinone (vgl. D. R. PP. 414 427; C. 1925. II. 773 u. 415 317; vorst. Ref.) besitzen die Eigenschaft, Alkalisulfite u. -disulfite unter B. von Sulfosäuren im Sinne nachstehender Gleichung zu binden:

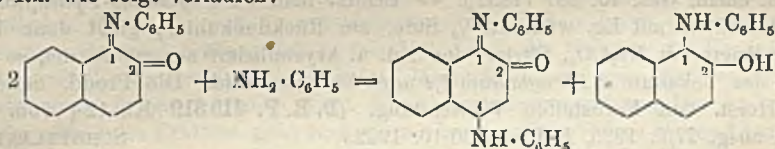


Die zur Synthese von Farbstoffen Verwendung findenden Sulfosäuren sind in W. wl., in Alkalien ll. Z. B. wird 1-Phenylimino-2-naphthochinon mit NaHSO₃-Lsg. 36° Bé. bezw. mit krystallin. u. vermahlenem Na₂SO₃ so lange bei 15° verrieben, bis die grüne Färbung des Naphthochinonderiv. verschwunden ist. Man nimmt in Na₂CO₃-Lsg. bezw. in W. auf, filtriert die Lsg. u. säuert mit Mineralsäure an. Die 1-Phenylamino-2-oxynaphthalinsulfosäure, aus wss.-alkoh. HCl Krystalle, ist in W. wl., das Na-Salz sl., die Lsgg. besitzen stark grüne Fluorescenz. (D. R. P. 415 320 Kl. 12q vom 21/11. 1922, ausg. 23/6. 1925. F. Prior. 28/10. 1922. Schwz. P. 105 484 vom 20/12. 1922, ausg. 1/7. 1924. D. Prior. 28/12. 1921, F. Prior. 28/10. 1922.) SCHO.

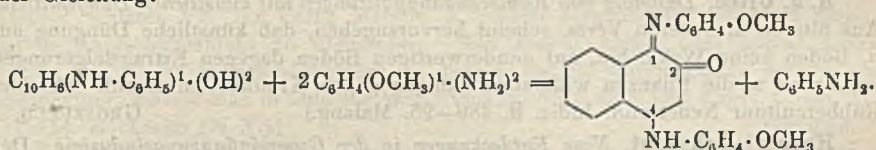
Société Anonyme des Matières Colorantes & Produits Chimiques de Saint-Denis, Paris, André Wahl, Enghien, und Robert Lantz, Paris, 1-Arylimino-2-naphthochinone und 2-Oxy-1-arylaminonaphthalinsulfosäuren. (Oe. P. 97 144 vom 27/12. 1922, ausg. 10/6. 1924. F. Prior. 28/10. 1922. D. Prior. 28/12. 1921. E. P. 206 150 vom 24/10. 1923, Auszug veröff. 19/12. 1923. F. Prior. 28/10. 1922. Zus. zu E. P. 191 064; C. 1923. IV. 771. F. P. 560 017 vom 28/10. 1922, ausg. 26/9. 1923. D. Prior. 28/12. 1921. — C. 1923. IV. 771 [E. P. 191 064]; vorst. u. vorvorst. Ref.) SCHO.

Société Anonyme des Matières Colorantes & Produits Chimiques de Saint-Denis, Paris, André Wahl, Enghien, und Robert Lantz, Paris, Herstellung von 4-Arylamino-1-arylimino-2-naphthochinonen, 1. dad. gek., daß man prim. aromat.

Amine auf 1-Arylimino-2-naphthochinone einwirken läßt. — 2. darin bestehend, daß man beliebige prim. Arylamine auf in 1,4-Stellung s. oder a. substituierte 4-Arylamino-1-arylimino-2-naphthochinone einwirken läßt. — 3. darin bestehend, daß man 1-Arylamino-2-oxynaphthaline in Ggw. von prim. aromat. Aminen mit Oxydationsmitteln, wie Luftsauerstoff, unter Zusatz eines Metalloxyds (Erdalkali- oder Schwermetalloxyd) als Katalysator behandelt. — Z. B. wird in ein Gemisch aus Anilin u. Aceton im Verlauf von 3 Stdn. 1-Phenylimino-2-naphthochinon allmählich eingetragen, nach 1 Stde. die braunen Krystalle abfiltriert, mit Ä. gewaschen u. getrocknet. Das 4-Phenylamino-1-phenylimino-2-naphthochinon aus Chlf.-Lsg. rotbraune Krystalle, unl. in W., wl. in Ä., CH₃OH u. A., sl. in Chlf., löst sich in H₂SO₄ mit rotbrauner Farbe. Aus der Mutterlauge wird das überschüssige Anilin mit Wasserdampf ausgetrieben u. der Rest mit NaOH erschöpfend extrahiert. Beim Ansäuern der alkal. Lsg. fällt das 2-Oxy-1-phenylaminonaphthalin aus. Demnach ist die Rk. wie folgt verlaufen:



Ersetzt man das Anilin durch einen großen Überschuß von *p*-Toluidin, so erhält man aus dem 1-Phenylimino-2-naphthochinon unter Abspaltung von Anilin u. B. von 1-Phenylamino-2-oxynaphthalin als Nebenprod., das 4-*p*-Tolylamino-1-*p*-tolylimino-2-naphthochinon, braune Prismen, in H₂SO₄ mit violetter Farbe l. — Läßt man eine Lsg. von *p*-Toluidin in Chlf. auf eine Lsg. des 4-Phenylamino-1-phenylimino-2-naphthochinons in Chlf. bei 15° einwirken, so geht es unter Abspaltung von Anilin in a. 1-*p*-Tolylimino-4-*p*-phenylamino-2-naphthochinon, aus PAe. u. Aceton Krystalle, in Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe l., über. — Beim Durchleiten von Luft in Ggw. von Cu(OH)₂ in ein Gemisch aus 2-Oxy-1-phenylaminonaphthalin u. Anilin während 10 Stdn. scheidet sich die Cu-Verb. des 4-Phenylamino-1-phenylimino-2-naphthochinons, Krystalle mit 8,3—8,6% Cu ab. — Ersetzt man hierbei das Anilin durch *o*-Anisidin, so entsteht unter Abspaltung von Anilin das 1,2'-Methoxyphenylimino-4,2'-methoxyphenylamino-2-naphthochinon, aus Ä.-Chlf. Krystalle, nach der Gleichung:

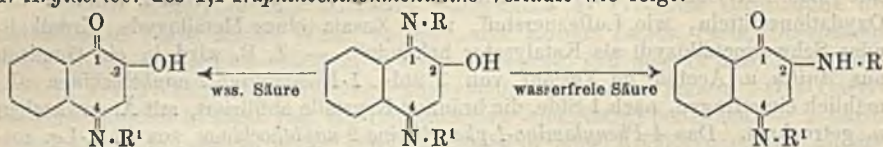


Die Cu-Verb. enthält 7,74% Cu. Die Prodd. finden bei der Herst. von Farbstoffen Verwendung. (D. R. P. 415318 Kl. 12q vom 21/11. 1922, ausg. 29/6. 1925. F. Prior. 30/10. 1922. Schwz. P. 108487 vom 15/10. 1923, ausg. 16/1. 1925. F. Prior. 30/10. 1922.)

SCHOTTLÄNDER.

Société Anonyme des Matières Colorantes & Produits Chimiques de Saint-Denis, Paris, André Wahl, Enghien, und Robert Lantz, Paris, Herstellung von Derivaten des 4-Arylimino-1-naphthochinons, dad. gek., daß man 4-Arylamino-1-arylimino-2-naphthochinone (die man auch als 2-Oxy-1,4-naphthochinonbisarylimine bezeichnen kann) oder deren Metallverb. mit Säuren behandelt. — Die nach dem Verf. des D. R. P. 415318 (vorst. Ref.) erhältlichen 2-Oxy-1,4-naphthochinonbisarylimine zeichnen sich durch eine große Beweglichkeit der in 1-Stellung befindlichen Aryliminogruppe aus. Diese wird in Ggw. was. Säuren u. bei niedriger Temp. verdrängt u. durch ein Atom O ersetzt, während bei Ggw. wasserfreier Säuren u.

erhöhter Temp. außerdem eine Anlagerung der abgespaltenen 1-Aryliminogruppe in 2-Stellung als Arylamino-Gruppe erfolgt. Diese Umwandlung der 4-Arylamino-1-arylimino-2-naphthochinone in 2-Oxy- bzw. 2-Arylamino-substitutionsprod. der *N*-Arylderiv. des 1,4-Naphthochinonmonimins verläuft wie folgt:



Man behandelt z. B. 4-*p*-Tolylamino-1-*p*-tolylimino-2-naphthochinon mit wss. HCl, gießt in W., filtriert die ausgeschiedenen roten Flocken ab, wäscht, löst in verd. NaOH u. fällt mit Säure wieder aus. Die aus A. in roten Nadeln krystallisierende Verb. ist ident. mit dem 2-Oxy-1,4-naphthochinon-*p*-toluidid von ZINCKE (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 287 [1882]). — Erhitzt man 4-Phenylamino-1-phenylimino-2-naphthochinon mit Eg. während $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler, gießt dann in W., neutralisiert mit Na_2CO_3 , filtriert der Nd. u. krystallisiert aus sd. A. um, so erhält man das bekannte 2-Phenylamino-1,4-naphthochinonanilid. Die Prodd. finden bei der Herst. von Farbstoffen Verwendung. (D. R. P. 415319 Kl. 12q vom 21/11. 1922, ausg. 27/6. 1925. F. Prior. 30/10. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Société Anonyme des Matières Colorantes & Produits Chimiques de Saint-Denis, Paris, André Wahl, Enghien, und Robert Lantz, Paris, 4-Arylamino-1-arylimino-2-naphthochinone und Derivate des 4-Arylimino-1-naphthochinons. (F. P. 558117 vom 30/10. 1922, ausg. 22/8. 1923. — vorverst. u. vorst. Ref.) SCHOTTL.

Edmund C. Shorey, Washington, Columbia, V. St. A., Herstellung von 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure. β -Naphtholalkali wird mit CO_2 unter Druck auf 200 bis 250° erhitzt u. von Zeit zu Zeit die entstandene β -Naphthol mit CO_2 aus dem Autoklaven entfernt. Das vom β -Naphthol befreite CO_2 wird in den App. zurückgeleitet. — Es werden so höhere Ausbeuten an 3-Oxynaphthoesäure-2 erhalten als nach dem alten Schmitt'schen Verf. (A. P. 1450990 vom 14/3. 1922, ausg. 10/4. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

A. J. Ultée, Düngung von Kautschukanpflanzungen mit künstlichen Düngemitteln. Aus älteren u. neueren Verss. scheint hervorzugehen, daß künstliche Düngung auf n. Böden keine Wrkg. hat, auf minderwertigen Böden dagegen Ertragsteigerungen hervorruft u. die Pflanzen widerstandsfähiger gegen Krankheiten macht. (Archief Rubbercultuur Nederland. Indie. 9. 489—95. Malang.) GROSZFIELD.

Herbert Ashplant, Neue Entdeckungen in der Gummipflanzungsindustrie. Der zurückgehende Ertrag von Heveapflanzungen ist auf ungeeigneten Boden zurückzuführen. Ferner wurde festgestellt, daß Pflanzen mit gutem Ertrag dauernd weiter gute Ausbeute liefern, Pflanzen mit geringem Ertrag sich aber auch nicht bessern. Vf. ist der Ansicht, daß die Propfmethode bei wissenschaftlicher Anwendung eine Erhöhung der Kautschukausbeute liefern wird. Immerhin sind dabei eine Reihe von Umständen zu berücksichtigen, nämlich Abstammung u. Art der Propflinge, Bodenbeschaffenheit, Art u. Höhe des Zapfens. Die bisherigen Unterss. sind aber noch zu gering, als daß man schon ein endgültiges Urteil fällen könnte. Vf. bespricht die Methoden des Propfens u. den Wert guter Auswahl des Samens für neue Pflanzungen u. erläutert die Schwierigkeiten der Methoden genauer. (India Rubber Journ. 69. 859—863. 905—8.) EVERS.

Th. G. E. Hoedt, Plauderei über Perioden Zapfsysteme. Die mittleren täglichen Erträge steigen in der Ausflußperiode zu einem Höchstwert, um dann wieder zu

sinken. Der Augenblick dieses Höchstwertes muß die Länge der Periode bestimmen, um einen höchsten Ertrag zu erhalten. (Archief Rubbercultuur Nederland. Indie. 9. 496—509. Malang.) GROSZFIELD.

O. de Vries und **N. Beumée-Nieuwland**, *Koagulationserscheinungen bei Hevea Latex*. III. *Einfluß einiger Chemikalien*. (II. Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 8. 726; C. 1925. I. 909.) H₂S u. HCN besitzen weder ausflockende noch koaleszierende Fähigkeit, Thymol u. β -Naphthol (weder Säuren noch positive Ionen) wirken nicht ausflockend (entladend) aber stark koaleszierend, Chinosol (als Säure) stark ausflockend, sehr wenig koaleszierend, Toluol u. Chlf. (als Stoffe, die Kautschuk aufschwellen lassen) koagulierend u. koaleszierend. Das Enzym *Koalase* wird nur durch Chinosol deutlich gehemmt, bezw. durch größere Mengen davon völlig unwirksam gemacht, durch HCN etwas beeinträchtigt u. ist gegen H₂S, Toluol, Chlf., Thymol u. β -Naphthol unempfindlich. In erhitztem Latex sind die beiden Stufen — Ausflockung u. Koaleszenz — bei Verwendung von Thymol, β -Naphthol u. Chinin deutlich zu unterscheiden, bei frischem Latex gehen sie mehr oder weniger ineinander über, weil in frischem Latex die Neigung der Kautschukkügelchen zum Zusammenkleben größer ist. Keinesfalls kann man die Koagulation etwa als einen fortgeschrittenen Grad der Flocculation ansehen. Die Änderung des Klebstoffes beim Erhitzen geht auch daraus hervor, daß größere Gaben Chinosol, die die Koalase völlig oder größtenteils unwirksam machen, die Flocken in der B-Fl. nur schwierig zum Zusammenhang bringen, während sie in frischem Latex trotz der unwirksam gemachten Koalase nicht nur Ausflockung, sondern auch sehr schnell ein zusammenhängendes Koagulum liefern. (Archief Rubberecultuur Nederland-Indie 9. 590—630. 631—54. Buitenzorg.) GROSZFIELD.

—, *Untersuchungen am Imperial Institute von Mustern von Plantagenkautschuk, die in Verbindung mit dem Ceylon Rubber Research Scheme hergestellt sind. Veränderlichkeit von Plantagenkautschuk*. Plantagenkautschuk verschiedener Herkunft vulkanisiert verschieden schnell. Vf. untersuchen eine Reihe von Proben u. finden, daß klimat. Unterschiede von keinem Einfluß auf Vulkanisationszeit, Zähigkeit u. Dehnung sind. Dagegen hat die Verarbeitung des Kautschuks zu Crêpe u. Fellen einen gewissen Einfluß. (Bull. Imperial Inst. Lond. 23. 135—49.) EVERS.

S. E. Sheppard und **L. W. Eberlin**, *Elektroabscheidung von Kautschuk*. Natürlicher Kautschuklatex u. künstl. Kautschukdispersionen sind elektronegativ geladen. Hierauf stützten Vf. ihr Verf., Metalle u. andere Gegenstände mit einer dauerhaften Kautschukschicht zu überziehen. Man mischt natürl. oder künstl. Latex mit S, Farbstoffen u. Beschleunigern u. bringt die Fl. durch elektr. Ströme zur Entflockung, worauf man in üblicher Weise vulkanisiert. (Ind. and Engin. Chem. 17. 711—14. Rochester [N. Y.]) GRIMME.

R. B. Stringfield, *Die Wirkung von Feuchtigkeit bei der Kautschukuntersuchung*. Vf. untersucht den Einfluß der Feuchtigkeit auf die Zug-Dehnungskurve u. kommt zu dem Resultat, daß bei extremen Bedingungen die Wrkg. der Feuchtigkeit auf den Verlauf der Kurve von Einfluß ist. Bei gewöhnlichem Feuchtigkeitsgehalt der Luft sind die Differenzen aber nur klein. (Ind. and Engin. Chem. 17. 833—35. Akron, Ohio, The Goodyear Tire and Rubber Co.) EVERS.

I. M. Bierer und **C. C. Davis**, *Weitere Entwicklung und Anwendung der Sauerstoffalterungsmethode von Bierer-Davis*. Vf. bringen neues experimentelles Material über die Best. der künstlichen Alterung von Vulkanisaten. Sie finden, daß 9—10std. Einw. von O₂ bei 60° u. einem Druck von 300 Pfund auf den Quadratzoll denselben Alterungsgrad hervorbringt wie die Einw. von Luft während eines Jahres. Gemessen wird die Alterung durch die Zugdehnungskurve; den höchsten Streckungsgrad u. den Acetonextrakt. Zur Erzielung gleichmäßiger Resultate ist die Benutzung der vorgeschriebenen Apparatur, sowie Einhaltung der Temp. notwendig.

(Ind. and Engin. Chem. 17. 860—66. Boston [Mass.], Boston Woven Hose and Rubber Co.) EVERS.

John D. Morron und **Harold E. Webster**, *Anwendung auf die Fabrikkontrolle von Mischungen*. Die künstliche Alterungsmethode mit O₂ (siehe vorst. Ref.) eignet sich sehr gut für die Fabrikkontrolle von Mischungen u. läßt Mängel in der Fabrikation sofort erkennen. (Ind. and Engin. Chem. 17. 866—68. Cleveland [Ohio], United States Rubber Co.) EVERS.

Hugh L. Thomson, *Brauchbarkeit bei der Prüfung von Gummischläuchen und gummierten Fabrikaten*. Die Methode der künstlichen Alterung mit O₂ (vorvorst. Ref.) eignet sich zur Beurteilung von Gummiwaren, die in der Instrumentenindustrie gebraucht werden. Vf. beschreibt eine Explosion bei der Anwendung der Methode, die durch zu starke Heizung verursacht wurde. (Ind. and Engin. Chem. 17. 868 bis 869. Meriden [Conn.], Acolian Co.) EVERS.

A. A. Somerville, *Alterung von Gummiwaren durch Sauerstoff bei Atmosphärendruck*. Vf. weist auf die Methode von MARZETTI u. BRUNI hin (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 5. 122; C. 1923. II. 1257), mit der ähnliche Resultate erzielt wurden wie mit der Methode von BIERER-DAVIS. (Ind. and Engin. Chem. 17. 869. R. T. VANDERBILT Co., New York, N. Y.) EVERS.

W. W. Vogt, *Verhalten von Gummimischungen bei verschiedenen Alterungsmethoden*. Vergleichende Unters. verschiedener Alterungsmethoden auf Gummimischungen. (Ind. and Engin. Chem. 17. 870—71. Akron [Ohio], The Goodyear Tire and Rubber Co.) EVERS.

H. A. Winkelmann, *Alterung mit und ohne Antioxydationsmittel*. Zusätze von Stoffen, die die Oxydation verhindern, wirken günstig auf die Lebensdauer von Vulkanisaten. Die Untersuchungsergebnisse von künstlicher u. natürlicher Alterung decken sich. (Ind. and Engin. Chem. 17. 871. Akron [Ohio], The B. F. GOODRICH Co.) EVERS.

W. E. Glancy, *Anwendung bei der Kontrolle von Gummimischungen*. Vf. bestätigt die bisherigen Ergebnisse der Methode von BIERER-DAVIS u. weist auf einige Abweichungen hin. (Ind. and Engin. Chem. 17. 869. Watertown [Mass.], Hood Rubber Co.) EVERS.

Webster N. Jones, *Eine Tieftemperatur-Verbrennungsmethode zur Oxydation von Gummi*. Vf. beschreibt kurz eine gewichtsanalyt. Methode zur Best. der O₂-Aufnahme von Gummi. (Ind. and Engin. Chem. 17. 871. Akron [Ohio], The B. F. GOODRICH Co.) EVERS.

Henry Green, *Das Ultraviolettmikroskop beim Studium von vulkanisierten Latex-Kügelchen*. Dünne Schichten von eingetrocknetem Latex sind für Licht von 275 $\mu\mu$ noch durchlässig. Vf. zeigt, daß Schichten von der Dicke einer Latexkugel beim Dehnen elast. Bindeglieder bilden; ferner, daß die birnförmigen Latextropfen von HEVEA beim Drücken kugelige Gebilde von kleinerem Durchmesser liefern. S diffundiert beim Vulkanisieren in das Innere der Latextropfen. In welcher Form S dort gebunden ist, bleibt noch zu untersuchen. Vf. hat bisher nur festgestellt, daß S in chem. Bindung, wie z. B. CS₄, für Licht von 275 $\mu\mu$ durchlässig ist, während S in den Latextropfen Licht dieser Wellenlänge adsorbiert. (Ind. and Engin. Chem. 17. 802—3. Palmerton [Pa.], New Jersey Zinc Co.) EVERS.

The Anode Rubber Company, Limited, London, *Erzeugung von Rohkautschuk durch Zerstäuben* in warme Trocknungsgase, dad. gek., daß als Ausgangsstoff eine Kautschukmilch benutzt wird, aus der die ursprünglich darin enthaltenen kautschukfremden Bestandteile in bekannter Weise zum Teil oder gänzlich entfernt worden sind; der gereinigten Kautschukmilch kann man vor dem Zerstäuben Zusatzstoffe beimischen, so daß man einen reinen, seine ursprüngliche kolloidale Struktur auf-

weisenden Rohkautschuk mit vollkommen homogen einverleibten Zusatzstoffen erhält. — Es wird hierdurch das frühzeitige Altern des Rohkautschuks vermieden. (D. R. P. 414343 Kl. 39b vom 15/1. 1924, ausg. 28/5. 1925.) FRANZ.

Hermann Staudinger, Zürich, *Herstellung von hydriertem Kautschuk*, dad. gek., daß man auf Kautschuk bei Ggw. von Katalysatoren, die als Wasserstoffüberträger dienen, H₂ bei Temp. oberhalb 200°, vorzugsweise bei höheren Drucken einwirken läßt, die Reduktion kann auch bei Ggw. von Lösungsmn. vorgenommen werden. — Der so erhaltene Hydrokautschuk von der Zus. (C₈H₁₀)_x ist eine farblose, amorphe M., l. in Ä., Bzl., Chlf., unl. in A. u. Aceton. (D. R. P. 415871 Kl. 39b vom 16/4. 1922. ausg. 3/7. 1925.) FRANZ.

Technische Chemikalien-Compagnie G. m. b. H., Halle a. S., *Herstellung von Weich- und Hartkautschuk*, dad. gek., daß der M. vor dem Vulkanisieren ungesättigte hydroxylierte geschwefelte KW-stoffe oder Gemische solcher Verbb., deren einzelne Bestandteile wenigstens je eine der angegebenen Eigenschaften haben, zugesetzt werden. — Die ungesätt. hydroxylierten schwefelhaftigen KW-stoffe lassen sich aus Erdölen, Erdölteeren u. Braunkohlenteeren durch Auswaschen der Teere mit A. oder Aceton oder wss. A. oder wss. Aceton gewinnen; der Zusatz solcher KW-stoffe bewirkt eine Erleichterung u. Verbesserung der Vulkanisation. (D. R. P. 416877 Kl. 39b vom 14/4. 1923, ausg. 1/8. 1925.) FRANZ.

Chadeloid Chemical Company, New York, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Halogenerter Kautschuk*. Man walzt Kautschuk unter Zusatz geringer Mengen eines Kautschuklösungsmittels u. setzt den plast. gewordenen Kautschuk unter Walzen u. Kühlen einer Cl₂-haltigen Atmosphäre aus; zum Plastischmachen verwendet man Bzl., Toluol, Solventnaphtha, CCl₄, Trichloräthylen; führt man die Chlorierung des Kautschuks unter Verwendung von Bzl. oder anderen chlorierbaren Kautschuklösungsmitteln bei erhöhter Temp. durch, so wird auch das Lösungsm. chloriert. (A. P. 1544529 vom 27/6. 1921, ausg. 30/6. 1921.) FRANZ.

Chadeloid Chemical Company, New York, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Chlorieren von Kautschuk*. Man läßt auf Kautschuk in Ggw. einer Fl., die sowohl Kautschuk als Chlorkautschuk löst, Cl₂ einwirken, solche Fl. sind CCl₄, Bzl., Toluol, Chlf., Trichloräthylen, man erhält einen Chlor-kautschuk, der 67% u. darüber Cl enthält. (A. P. 1544530 vom 26/7. 1921, ausg. 30/6. 1925.) FRANZ.

Chadeloid Chemical Company, übert. von: **Carleton Ellis** und **Norris Boehmer**, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Chlorieren von Kautschuk*. Man setzt den Kautschuk der Einw. von überschüssigen Cl₂ unter Druck aus, man kühlt anfangs u. steigert die Temp. allmählich auf 70°, nach dem Reinigen erhält man einen Chlorkautschuk mit etwa 68—69% Cl. (A. P. 1544531 vom 22/3. 1924, ausg. 30/6. 1925.) FRANZ.

Chadeloid Chemical Company, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Chlorieren von Kautschuk*. Man suspendiert zerkleinerten, unvulkanisierten Kautschuk in einem Kautschuklösungsmittel, wie CCl₄, Chlf., Bzl., Toluol, Trichloräthylen u. leitet unter Rühren Cl₂ ein; als Katalysator kann man der Fl. Jod zusetzen, die Temp. wird auf 45—55° gehalten; man erhält einen Chlor-kautschuk mit mehr als 67% Cl. (A. P. 1544532 vom 22/3. 1924, ausg. 30/6. 1925.) FRANZ.

Chadeloid Chemical Company, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Chlorieren von Kautschuk*. Man behandelt unvulkanisierten Kautschuk in einer Reihe von Kesseln unter Druck mit einem Gemisch von Cl₂ u. HCl, anfangs ist der Gehalt des Gasgemisches an HCl hoch, er wird allmählich ver-

ringert, schließlich erfolgt die Behandlung mit reinem Cl₂. (A. P. 1544533 vom 22/3. 1924, ausg. 30/6. 1925.) FRANZ.

Chadeloid Chemical Company, New York, übert. von: **Carleton Ellis** und **Norris Boehmer**, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Chlorieren von Kautschuk*. Man läßt Cl₂ unter Druck auf lose geschichtete Kautschukstückchen einwirken, der gebildete HCl wird öfters entfernt. (A. P. 1544534 vom 14/7. 1922, ausg. 30/6. 1925.) FRANZ.

Chadeloid Chemical Company, übert. von: **Carleton Ellis** und **Norris Boehmer**, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Chlorieren von Kautschuk*. Man läßt Cl₂ auf zerkleinerten Kautschuk unter Kühlen u. unter so hohem Druck einwirken, daß das Cl₂ in dem Chlorierungsgefäß verflüssigt wird. (A. P. 1544535 vom 18/5. 1923, ausg. 30/6. 1925.) FRANZ.

Western Electric Company, Inc., New York, übert. von: **Frank S. Malm**, Chicago, Illinois, V. St. A., *Schwammförmiger Kautschuk*. Man vermischt Kautschuk mit Schwefel, Füllstoffen, einem Beschleuniger, einer beim Erhitzen gasentwickelnden Verb., wie Ammoniumcarbonat, u. einem flüchtigen Kautschuklösungsmittel, wie Bzl. u. vulkanisiert in Formen; die M. eignet sich zur Herst. von Hörmuscheln von Kopfhörern. (A. P. 1533197 vom 28/2. 1923, ausg. 14/4. 1925.) FRANZ.

The Grasselli Chemical Company, übert. von: **Wellington Lee Tanner**, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man halogenierte Alkylamine, wie *Dichlormethylamin*. (A. P. 1535963 vom 29/7. 1924, ansg. 28/4. 1925.) FRANZ.

Thomas W. Miller, Ahlsand, Ohio, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Das Kautschukschwefelgemisch, dem zweckmäßig ZnO oder PbO zugesetzt sein können, wird in einem Vulkanisierkessel erwärmt u. der Einw. eines einen gasförmigen Vulkanisationsbeschleuniger enthaltenden Gasstromes ausgesetzt. (A. P. 1537858 vom 25/11. 1922, ausg. 12/5. 1925.) FRANZ.

Thomas W. Miller, Ahlsand, Ohio, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Man vermischt Kautschuk mit Schwefel u. einem organ. Vulkanisationsbeschleuniger, walzt zu dünnen Fellen aus u. bestreut, während die Felle noch warm sind, mit einem Gemisch von Stärke u. einem Metalloxyd, wie ZnO, PbO, CaO; man kann auch die geformten Kautschukgegenstände vor der Vulkanisation mit dem Metalloxyd einstäuben. (A. P. 1537859 vom 23/12. 1922, ausg. 12/5. 1925.) FRANZ.

National Aniline & Chemical Company, Inc., New York, übert. von: **John Young**, Caldwell, New Jersey, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man ditolylsubstituierte Guanidine, wie *Di-o-tolylguanidin* oder *Di-p-tolylguanidin* oder Gemische derselben. (A. P. 1538076 vom 8/7. 1922, ausg. 19/5. 1925.) FRANZ.

Hevea Corporation, New York, übert. von: **Chauncey C. Loomis**, **Yonkers** und **Horace E. Stump**, Brooklyn, N. Y., *Verwendung von kolloidalem Schwefel zur Herstellung von vulkanisiertem Kautschuk*. Man führt den S in den natürlichen Latex ein u. vulkanisiert das Gemisch alsdann. (A. P. 1543932 vom 26/4. 1923, ausg. 30/6. 1925.) KAUSCH.

Boston Rubber Shoe Company, Malden, übert. von: **Allen G. McKinnon**, Andover, Massachusetts, *Aufbringen von Kautschuk auf Leder*. Man tränkt das entfettete Leder mit einem pflanzlichen, nicht oxydierbaren Öl, wie Rizinusöl; hierauf wird der Kautschuk auf das Leder gebracht, gewalzt, u. kalt vulkanisiert; die Kautschukoberfläche wird durch Behandeln mit Halogenen, z. B. Br-Lsg. gehärtet. (A. P. 1534456 vom 5/6. 1923, ausg. 21/4. 1925.) FRANZ.

Henry V. Dunham, Mount Vernon, New York, V. St. A., *Kaugummi*. Kautschukharze, wie Jelutong, Pontianak, Almeidina usw., werden mit etwa 5—10% Ölen oder Fetten durch Erhitzen auf etwa 115—130° zu einer gleichmäßigen M.

verschmolzen, nach dem Erkalten erhält man eine M., die auch bei längerem Lagern nicht brüchig wird, sie soll als Kaugummi verwendet werden. (A. P. 1534931 vom 16/1. 1923, ausg. 21/4. 1925.) FRANZ.

Henry V. Dunham, Mount Vernon, New York, V. St. A., *Kaugummi*. Man vermischt ein hydriertes Öl, F. 55—65°, im geschmolzenen Zustand mit Kautschuk, bis eine gleichförmige M. gebildet ist, der Mischung können noch Harze zugesetzt werden. (A. P. 1534929 vom 11/7. 1922, ausg. 21/4. 1925.) FRANZ.

Henry Vail Dunham, Mount Vernon, New York, V. St. A., *Kaugummi*. Zur Verringerung oder völligen Beseitigung der Elastizität des Kautschuks erhitzt man ihn mit Ölen, Fetten oder Wachsen auf 100—200°; die zugesetzten Öle usw. können ganz oder teilweise durch Behandeln mit Alkalien entfernt werden; der so erhaltene Kautschuk kann als Kaugummi verwendet werden. (A. P. 1534930 vom 29/12. 1922, ausg. 21/4. 1925.) FRANZ.

Meade Rubber Sales Company, übert. von: James Meade, Stoughton, Massachusetts, V. St. A., *Mit Kautschuk überzogene Gewebe*. (Can. P. 243018 vom 9/1. 1924, ausg. 16/9. 1924. — C. 1924. I. 1452.) FRANZ.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

Geza Austerweil, *Die Verwendung von Nopinen zur Herstellung von Terpinhydrat und Terpeneol*. Bei Verwendung von Nopinen waren in 65 Stdn. 109% Terpinhydrat, auf das Rohmaterial berechnet, gebildet, während in der gleichen Zeit die Terpinhydratausbeute aus Pinen nur 32% betrug u. nach 185 Stdn. sich maximal auf 92% steigern ließ. Terpinhydrat aus Nopinen scheint ein besseres Terpeneol zu geben als Terpinhydrat aus α -Pinen oder Terpentinöl. Nopinen kann an Stelle von Terpentinöl bei der Fabrikation ohne jede Änderung verwendet werden. (Perfumery Essent. Oil Record. 16. 187—88. Boulogne a. Seine, Forschungslaboratorium der Compagnie Landaise de la Gemme et ses Derives.) BARK.

Alexander St. Pfau, *Der Citronellalgehalt des Öls von Eucalyptus Citriodora*. Vf. untersuchte den Citronellalgehalt des Öls von *Eucalyptus Citriodora* (HOOK) nach verschiedenen Methoden u. fand ihn entgegen den Literaturangaben wesentlich niedriger. Die Methode von KLEBER gab 61,2—61,6, die von DUPONT u. LABAUNE 60,3—62,5, die von BENNETT 57,4—62,3, die von PENFOLD 88—90% Citronellal. 12 Ölproben aus den Jahren 1920—25 ergaben nach KLEBERS Methode 49,3—68,6% Citronellal. Ein Öl von *Leptospermum Liverisidgi*, Type b, enthält nur 30,4% Citronellal, während es nach PENFOLD 70—82% haben sollte. (Perfumery Essent. Oil Record. 16. 183.) BARK.

E. Puxeddu, *Untersuchungen über ätherische Öle von sardinischen aromatischen Pflanzen*. I. Bericht über die Unters. äther. Öl sardin. Pflanzen. Es wurde sowohl das Rohöl, wie es von der Pflanze abdest. war, als auch das rektifizierte Öl auf seine Kennzahlen hin untersucht. Die rektifizierten Öle waren bedeutend heller, ergaben höhere Werte u. hielten sich besser an der Luft. 1. *Rosmarinöl* von *Rosmarinus officinalis* L. Grünlich gelbes Öl von bitteraromat. Geschmack u. angenehm campherartigem Geruche. Erstarrt in Kältemischung nicht. 1 cem 5%ig. Br-Lsg. in Chlf. wird durch 5 Tropfen Öl entfärbt, 1 cem 5% Jodlsg. in PAc. färbt sich mit 3 Tropfen über Rotviolett in Weinrot, 1 cem alkoh. HCl gibt mit 1 Tropfen eine hellgelbe Färbung, H₂SO₄ wird dadurch rot gefärbt. — 2. *Lavendelöl* von *Lavandula Stoechas* L. Gelbes Öl von bitterem Geschmack u. starkem Camphergeruch. Bei der Redest. hinterbleibt ein geringer Harzrückstand. Erstarrt in Kältemischung nicht. Bromprobe mit 4 Tropfen Entfärbung mit grünlichem Schein, Jodprobe mit 1 Tropfen Braunrot unter Abscheidung eines Nd., HCl-Probe mit 1 Tropfen Hellgelb, H₂SO₄-Probe mit 1 Tropfen Blutrot. — 3. *Beifußöl* von *Artemisia arborescens* L. Roh u. rektifiziert ein tiefblaues Öl. Bromprobe mit 1 Tropfen

Trübung unter Bräunung, Jodprobe tiefe Braunfärbung, HCl-Probe keine Rk., H₂SO₄-Probe tiefe Rotbraunfärbung. — 4. *Poleiöl* von *Tenacium Polium* L. Roh goldgelbes, rektifiziert hellgelbes Öl. Bromprobe mit 3 Tropfen Öl charakterist. Blaufärbung, Jodprobe mit 1 Tropfen Farbenumschlag über Rotviolett in Braun, HCl-Probe Gelbrot mit 1 Tropfen, Tiefgrünbraun mit 2 Tropfen, H₂SO₄-Probe Tiefrotbraun. — 5. *Thymianöl* von *Thymus capitatus* Lk. Rohöl frisch gelb, an der Luft bald dunkelrot, rektifiziert haltbar gelb. Bromprobe mit 3 Tropfen über Leuchtendrot in Gelbrot, Jodprobe über Rotviolett in Hellrot mit 3 Tropfen, HCl-Probe mit 1 Tropfen Weinrot, H₂SO₄-Probe mit 1 Tropfen Rot. Thymianöl besteht größtenteils aus Phenolen. — Tabelle im Original gibt die bestimmten Kennzahlen wieder. (Annali Chim. Appl. 15. 159—70. Cagliari.) GRIMME.

E. Puxeddu, *Untersuchungen über ätherische Öle von sardinischen aromatischen Pflanzen*. II. *Rosmarinöl* (*Rosmarinus officinalis* L.). (I. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Sardin. Rosmarinöl unterscheidet sich von sizil. u. französ. durch niedrigere D., erhöhte n_D, stark erhöhte α_D u. höheren Gehalt an Gesamtalkoholen, mit französ. Öl hat es die hohe Jodzahl gemeinsam. Es enthält die gleichen Bestandteile wie die Öle anderer Herkunft (Pinen, Camphen, Cineol, Campher u. Borneol) aber in wechselnden Mengen. Der Gehalt an Camphen ist sehr gering, Cineol 17%, Borneol 13,89%. (Annali Chim. Appl. 15. 170—82. Cagliari.) GRIMME.

Kishori Lal Moudgill, *Ätherische Öle von Travancore*. V. *Das ätherische Öl aus Ageratum conyzoides*, Linn. (*Appa grass*). (III. vgl. S. 1490.) Das durch Wasserdampfdest. gewonnene Rohöl war dunkelbraun; die Farbe ist einem Pigment zuzuschreiben, das durch Dest. abgetrennt werden kann. Der Hauptbestandteil des Öles ist eine Verb. C₁₂H₁₆O₂, die aber wegen der geringen Ausbeute noch nicht näher untersucht wurde. Die Ölausbeute betrug 0,02% aus frischen Pflanzen, 0,16% aus getrockneten Pflanzen; D.²⁰, 1,008, n_D²⁰ = 1,5230, SZ. 0, EZ. 17,4, Acetylzahl 45,6. Durch Dest. wurde es in zwei Fraktionen zerlegt: 1. Kp.₁₀ 130 bis 135°, 77%, [α]_D²⁰ = ±0°, D.²⁰, 1,019, n_D²⁰ = 1,5293; 2. Kp.₁₀ über 135°, 12%, n_D²⁰ = 1,5283. Nach nochmaliger Dest. hatte die 1. Fraktion folgende Konstanten: Kp.₁₀ 130—135°, Kp.₇₅₅ 254—256°, D. 1,019, n_D²⁰ = 1,5298, opt.-inakt., chem. Zus. = C₁₂H₁₆O₂. (Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. 1. 273—76. Trivandrum [Travancore], MAHARAJAS Coll. of Science.) ZANDER.

Alexander St. Pfau, *Der Nachweis von Benzylalkohol als Dibenzylloxalat*. Vf. schlägt zum Nachweis von kleinen Mengen Benzylalkohol in äth. Ölen Dibenzylloxalat vor. In einem Probeglas wurden 0,03 gm calc. Soda mit 10 Tropfen der zu untersuchenden Fraktion (es ist mehr zu nehmen, wenn der Benzylalkoholgehalt unter 50% liegt) u. 5 Tropfen Diäthylloxalat schwach erwärmt. A. destillierte ab. Nach Erstarren oder Gelbwerden der Mischung war zu kühlen u. 2 ccm W. hinzuzufügen. Durch Erwärmen wurde Soda herausgelöst. Beim Kühlen mit Eis setzte sich Dibenzylloxalat als feste Kruste am Glase ab. Aus A. umkristallisiert F. 79—80°. Andere primäre Alkohole gaben fl. Oxalate u. hinderten Dibenzylloxalat an der Krystallisation. Impfen erforderlich. Die Methode war nur dann nicht anwendbar, wenn mehr andere primäre Alkohole als Benzylalkohol anwesend waren. (Perfumery Essent. Oil Record. 16. 190—91. VERNIER-Genf, Laboratorium von L. GIVAUDAN u. Co.) BARK.

L. Guy Radcliffe und E. H. Sharples, *Vanillin, Piperonal und Cumarin, eine Prüfung der Bestimmungsmethoden*. (Vgl. Perfumery Essent. Oil Record. 15. 396. 16. 51; C. 1925. I. 1460. 2119.) Bei der Bestimmung von Vanillin (I) u. Piperonal (II) nach BENNETT mit Hydroxylamin wurden übereinstimmende Ergebnisse nicht erhalten. Mit NESSLERS Reagenz konnten nach BOUGLAT u. GROS Vanillin, Piperonal und Cumarin (III) nicht bestimmt werden. Die Bisulfitmethode nach RIPPER gab für I u. II zu niedrige Werte. Neutrales Sulfit nach SADTLER

ermöglichte auch nicht die Best. I u. II. Best. von I nach einer Variation der officinellen Methode der U.S.A. für Vanilleextrakt. Fortlassen des Bleihydroxyds ergab 100—108% bei Verwendung einer bekannten Vanillinlösung, 97,5—98,8% bei einem Vanilleextrakt. Bei der Zugabe von Bleihydroxyd wurden nur 89—95% gefunden. Best. von I nach MOULIN gab nur 91,6—96%, Best. nach FELLENGER 89—95%, Best. nach BODINUS sehr unbefriedigende Ergebnisse. Quantitative Oxydation von III nach OBERMAYER gab 98—99,6%. Danach ließ sich auch der *Cumarinegehalt in Tonkabohnen* bestimmen. Best. von I, III u. Acetanilid nach WINTON u. BAILEY gab gute Ergebnisse. In Ggw. von II wurden ungenaue Zahlen erhalten. Best. von III nach WICHMANN in Ggw. von I gab 91,2—96%.

Teil 2. quantitative Prüfung der Eigenschaften von Vanillin, Piperonal u. Cumarin. I gibt, je nach den Bedingungen, bei der Einw. von Essigsäureanhydrid *Acetvanillin* u. *Acetvanillidendiacetat*, II gibt keine Monoacetylverb. u. III wird überhaupt nicht angegriffen. Es wurden maximal 95% Acetvanillin u. 94% Triacetylverb. gebildet. II gab quantitativ Diacetat. Als Quecksilberverb. ließen sich I, II u. III nicht bestimmen. Fällung von I als *K-Salz* aus äther. Lsg. gab sehr beständige, jedoch etwas zu niedrige Werte. Im Höchsfalle wurden 94,2% erhalten. Ähnliche Werte wurden bei der Zugabe von p-Toluidin zu der äther. Lsg. und Fällung des K-Salzes der Schiffschen Base gefunden. Vanillinsalze. Ba-, Mg-, Zn-, Pb- u. Ag-Salze waren zur Best. ungeeignet. Uraniumnitrat gab eine braune Färbung, aber keinen Nd. Eisenchlorid gab mit I Vanillin einen weißen krystallinen, nicht quantitativen Nd. Best. von I mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid nach RIEGLER gab unbrauchbare Resultate. Bei der Tritration von Vanillin nach VAUBEL mit n/10-Diazobenzolsulfosäurem Na war der Endpunkt unscharf. Es ließ sich eine Methode darauf stützen, daß das Na-Salz von Piperonal-p-nitrophenylhydrazon in wss. Alkali völlig hydrolysiert ist u. die entsprechende Vanillinverb. nicht. In einem bekannten Gemisch wurden 99,0—100,25% Piperonal u. 99,2—100,5% Vanillin gefunden. Rkk. der Aldehydgruppe. Die B-Salze der Naphthionsäure, Sulfanilsäure, Aminosalicylsäure, Metanilsäure, 1-Naphtol-7-amino-3-sulfonsäure, 1-Amino-2-naphtol-3-carbonsäure konnten zur Best. von I oder II nicht benutzt werden. VAN ECK'S Methode für die Eugenolbest., Benutzung von ammoniakal. Silbernitrat, ließ sich nicht auf I übertragen, ebensowenig die vom Vf. modifizierte Methode von TOLLENS. II konnte mit 100,4—100,7% bestimmt werden als Phenylhydrazon nach der Pharmacopoe der U.S.A., I dagegen nicht. Die Methode von MEYER, basierend auf der Rk. von Jod mit freiem Hydroxylamin, gab bei II 94—96,4%, bei I keine übereinstimmenden Zahlen. I konnte als Vanillinsemioxamazon bestimmt werden, dabei wurden 93,6—95,3% erhalten. Der zu niedrig gefundene Wert ist nahezu konstant u. kann durch Multiplikation mit einem Faktor, 1,0637, korrigiert werden. II gab nach der gleichen Methode 96,7—97,25%, III nach 24 Stdn. keinen Nd. Nach PERKIN u. anderen nimmt III in nicht wss. Lsg. 2 Atome Halogen auf, Vf. stellte fest, daß Bromwasser nicht entfärbt wurde. Best. von III als Cumarincobaltcyanid $3C_8H_6O_2 \cdot H_5Co(CN)_6 \cdot 3H_2O$ nach MORGAN u. MICKLETHWAITE gab nur 72% Ausbeute. Eine Titrationsmethode ließ sich darauf gründen, daß III in Natron- u. Kalilauge mit gelber Farbe unter B. von Alkalisalzen der o-Cumarinsäure sich löst. (Perfumery Essent. Oil Record. 16. 20—23. 87—92. 156—62. 197—99.)

BARK.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Friend Lee Mickle und Robert S. Breed, *Eine gasbildende Gärung von Tomatenpülpel und verwandter Produkte*. Als Erreger der zwar nicht krankheits-erregenden, aber für Tomatenerzeugnisse verderblichen Gärung wurde ein an Tomaten verbreiteter Milchsäurebacillus, *Lactobacillus lycopersici* Mickle gefunden.

Abtötung desselben durch 5 Min. bei 65° oder 2 Min. bei 76°. (New York State Agr. Exp. Station. Techn. Bull. 110. 23 Seiten. 1925.) GROSZFEELD.

G. d'Ippolito, *Über die Ursachen, welche die bessere oder schlechtere Kochbarkeit von Gemüsen bedingen*. Systemat. Kochverss. mit den verschiedensten Hülsenfrüchten ergaben, daß die gute Kochfähigkeit in direktem Zusammenhange mit der histolog. Zus. des Stärkegewebes steht. Hoher Pektidgehalt erleichtert das Weichkochen, während hoher Cellulosegehalt es beeinträchtigt. (Staz. sperim. agrar. ital. 58. 128—45. Modena.) GRIMME.

P. Leone, *Über die Analyse von Eierteigwaren*. 70 g der gepulverten Probe werden in gut verschlossenem Kolben mit 100 ccm W. 1 Stde. lang stehen gelassen. 5 ccm des klaren Filtrats mit der gleichen Menge einer Lsg., welche 2% Citronensäure u. 1% Pikrinsäure enthält, versetzen. Gelber Nd. zeigt Hühnerei an. Kolbeninhalt bis zum Ausbleiben der Pikrinsäurerk. mit W. auswaschen, darauf mit 25 ccm 10%ig. NaCl-Lsg. behandeln. Filtrat aufkochen. Koagulation zeigt Hühnereigelb an. Führt man die Pikrinsäurerk. im Esbachschen Albuminometer aus, so nimmt bei einem Gehalt von 2 Eiern auf 1 kg Mehl der Nd. ungefähr die Hälfte der Skala ein. (Annali Chim. Appl. 15. 156—59. Rom.) GRIMME.

Ch. Granvigne, Gillet und Denizot, *Die Milche des Gexlandes*. Das Land ist entsprechend seiner landschaftlichen Gestaltung in 4 Zonen geteilt worden, deren Milch im Gesamtgehalt im Mittel enthält (g/l) an Fett 40,25 u. an fettfreier Trockensubstanz 94,25. Das Milchvieh des Landes ist durch geeignete Maßnahmen zu einer einheitlichen Rasse geworden. (Ann. des Falsifications. 18. 331—35. Dijon.) RÜHLE.

A. C. Dahlberg, *Die Konsistenz von Sahneis*. Unters. über den mkr. Aufbau von Sahneis u. den Einfluß gewisser Behandlungen u. Zusätze auf die Konsistenz desselben. Die Größe der Luftzellen war sehr verschieden, betrug im Mittel 60 μ , war hauptsächlich durch die Art der Homogenisierung, nicht durch die Zus. beeinflusst u. stand in keiner eindeutigen Beziehung zur Konsistenz. Zucker verbesserte die Konsistenz durch Verminderung der gebildeten Eismenge, indem das W. teilweise ausfror u. eine konz. nicht frierende Zuckerlsg. zurückließ. Die Wrkg. von Gelatine ist hauptsächlich eine Gel-B. nach Entfernung von der Kältemaschine. Die B. großer Eiskristalle wurde hierdurch nicht mehr als durch Casein verhindert. Milchlsg. verhinderte durch mechan. Wrkg. die B. großer Eiskristalle, ein Erzeugnis mit 30% Fett, 0,3% Protein u. 13,0% Zucker blieb noch weich, nicht wenn das Fett durch andere feste Milchbestandteile ersetzt wurde (B. langer Eisnadeln trotz hohen Proteingehaltes). Die vereinigte Wrkg. von Milchlsg. u. fettfreier Milchsubstanz war größer als die der Komponenten, die zur Gel-B. benötigte Menge Gelatine war dann geringer. Homogenisierung erhöht die vereinigte Wrkg. von Milchlsg. u. fettfreier Milchsubstanz weiterhin, weitere Verringerung der benötigten Gelatinemenge. (New York State Agr. Exp. Station. Techn. Bull. 111. 38 Seiten.) GROSZFEELD.

H. A. Kirsch, *Joghurt als diätisches Volksnahrungsmittel*. Histor. u. Chem. über Gewinnung, Eigenschaften u. Wrkg. des Joghurt u. verwandter Präparate. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 65. 436—37.) DIETZE.

J. F. Hußmann-Hergatz, *Neue Untersuchungen über die Käseerzeugbarkeit der Elektrosilomilch*. Vf. weist durch Verss. nach, daß Elektrosilomilch zwar etwas von Dürrfuttersilomilch abweiche in bezug auf Acidität, ihr aber gleiche im Bakteriengehalt u. Art derselben. Käse, die aus $\frac{1}{3}$ Silomilch u. $\frac{2}{3}$ Dürrfuttersilomilch hergestellt wurden, lieferten den Beweis, daß Silomilch nicht unbedingt zu Betriebsstörungen in der Käseerei führen muß. (BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 54. 324—25.) HAASE.

J. S. Willcox und H. T. Cranfield, *Die Einwirkung von Palmkernmehl auf Schweinefett (Bacon Fat)*. Nach Fütterungsverss. u. der chem. Unters. der Fette

ist eine wesentliche Einw. vom Palmkernmehl auf die Zus. u. die Beschaffenheit von Schweinefett nicht nachweisbar. (Analyst. 50. 323—27.) RÜHLE.

L. Randoin, *Die Frage nach dem Vorkommen von Vitaminen in künstlichen Zubereitungen*. Bei Unters. solcher vitaminierter Zubereitungen sind die Fragen zu beantworten, ob Vitamin vorhanden ist oder nicht, welches Vitamin vorhanden ist u. in welcher Menge. Vf. erörtert zusammenfassend die physiolog. Verff.; die zu dem Zwecke geeignet sind (Tierverss.), die Art der Anstellung u. Ausführung der Verss. u. die Deutung der Ergebnisse. (Ann. des Falsifications. 18. 325—31.) RÜHLE.

Hans Geilinger und Karl Schweizer, *Zur Unterscheidung von Weizen- und Roggenmehlen*. Die besten Ergebnisse wurden mit der Best. der „Wasser-Alkohol-Differenz“ nach GURY (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 113; C 1913. II. 312.) erhalten. Schon ein Zusatz von 20% Roggenmehl zu Weizenmehl hatte eine deutliche Einw. auf die erzielten Werte. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 16. 95—99.) RÜHLE.

J. Tausz und H. Rumm, *Schnellmethode zur Bestimmung des Aschengehaltes der Mehle*. Die Best. der Asche in Mehlen kann man beschleunigen, indem man die zu einer Pastille gepreßte Probe in einem Rosetiegel mit Goldblecheinsatz verkohlt u. den Rückstand unter Einleiten von O₂ verbrennt. (Chem.-Ztg. 49. 665—66. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) JUNG.

Joh. H. Ezendam, *Über den Einfluß der Salpetersäurekonzentration auf die Ergebnisse des Verfahrens zur Bestimmung des Kakaoschalengehaltes in Kakaopulvern*. Verss. mit 8-, 10- u. 12%ig. HNO₃ lieferten die gleiche Ausbeute, doch war das mkr. Bild verschieden, wodurch das Ergebnis der Zählmethode allerdings beeinflußt sein kann. (Pharm. Weekblad 62. 866—68.) GROSZFELD.

E. Arbenz, *Zum Nachweis der beginnenden Fäulnis in Fleisch und Fleischwaren*. Das Sauerstoffzehrungs- u. des Methylenblauverf. nach TILLMANS u. seinen Mitarbeitern (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel. 47. 25; C. 1924. I. 2841) werden für die Beurteilung von Fleisch u. Fleischwaren auf beginnende Fäulnis vor anderen, dazu angegebenen Verff. empfohlen. Die genaue Ausführung beider Verff. wird angegeben. Das zu gleichem Zwecke von TILLMANS empfohlene Salpeterreduktionsverf. kann weggelassen werden. Die beiden empfohlenen Verff. sind auch zur Unters. von Fischfleisch auf beginnende Fäulnis geeignet. Fleisch u. Fleischwaren, die konserviert worden sind, können nach den beiden Verff. nicht beurteilt werden, es sei denn, daß bei ungenügender Konservierung eine etwa beginnende Fäulnis auf Bakterien zurückzuführen wäre. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 16. 84—95.) RÜHLE.

K. Teichert und W. Stocker, *Die Verwendung von Butylalkohol bei der Gerberschen Fettbestimmung*. An vergleichenden Verss. wurde festgestellt, daß sich Butylalkohol (Butanol) nur dann zur Milchfettbest. mit H₂SO₄ eignet, wenn zuerst 2,4 cem Butanol, sodann erst 8,6 cem H₂SO₄ (1,825) u. zum Schluß 11 cem Milch in die Milchprüfer abgemessen werden. Die so erhaltenen Werte stimmen mit denen nach GERBER völlig überein. Unter anderen Verhältnissen schlechte Übereinstimmung oder Pfropfenbildungen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 54. 113—15. Wangen im Allgäu, Milchwirtschaftl. Forschungsanstalt.) GROSZFELD.

Harold Lowe, *Der Nachweis von Annatto in Milch*. Man behandelt 5 cem Milch wie bei der Fettbest. nach GOTTLIEB-RÖSE; das Annatto findet sich in der wss. Lsg., diese gelb färbend. Man bläst daraus den Ä. ab u. senkt ein Stück Filtrierpapier in diese Lsg. Bei einer Menge Annatto, die 0,35 grains auf eine Gallone Milch entspricht, ist die wss. Lsg. deutlich gelb gefärbt, das Filtrierpapier war, wenn es mit der wss. Lsg. über Nacht in Berührung geblieben war, deutlich braun gefärbt; die Braunfärbung geht beim Betupfen mit SnCl₂ oder mit Citronensäure in Rosa über, mit HNO₃ in Grünblau. (Analyst 50. 335.) RÜHLE.

Alessandro Bernachon, Italien, *Konservieren von Nahrungsmitteln*. Man verwendet bei der Herst. der Konserven an Stelle gewöhnlichen W. natürliches oder künstlich erzeugtes radioaktives oder ozonisiertes W. (F. P. 591894 vom 22/12. 1924, ausg. 20/7. 1925. Ital. Prior. 15/1. 1924.) OELKER.

Clifford B. Pape, Chicago, *Konservierender Überzug für Nufkerne* bestehend aus As₂O₃-freiem Schellack, Äthylacetat u. A. (A. P. 1546606 vom 29/11. 1924, ausg. 21/7. 1925.) KAUSCH.

Paul Jörn, Hamburg, *Konservieren von Würsten der Wiener und Frankfurter Art*. Man legt die trockenen Würste unter Zusatz von reinem Fett in Zinnbehälter, evacuiert diese u. erhitzt sie nach dem Verschließen auf eine über dem F. des Fettes, aber nicht über dem Kp. des W. liegende Temp. (A. P. 1545330 vom 15/1. 1925, ausg. 7/7. 1925.) OELKER.

Richard Willstätter und **Harry Sobotka**, München, *Herstellung von Hefepreparaten*. Man vermischt Hefe mit einer solchen Menge Zucker, welche genügt, um die Gärung zu verhindern, erhitzt die Mischung etwa 1 Stde. auf 55°, steigert dann die Temp. auf 100° u. kühlt dann die verflüssigte M. nach etwa 1 Stde. ab. — Es wird ein an Vitaminen u. Enzymen reiches Prod. erhalten, das, gegebenenfalls nach dem Trocknen u. Vermischen mit Mehl, Kakao oder anderen geeigneten Substanzen für Back-, diätet. u. therapeut. Zwecke geeignet ist. (A. P. 1538366 vom 3/1. 1923, ausg. 19/5. 1925.) OELKER.

Isaac F. Harris, Tuckahoe, New York, V. St. A., *Haltbarmachung von Vitaminen*. Man vermischt die aus lebenden Hefezellen erhältlichen, in W. l., hygroskop. Vitamine mit gleichen Teilen Milchzucker u. Galaktose. — Zweckmäßig gibt man zu einem Teil des Vitamins 5—10 Teile des Zuckergemisches u. preßt die innige Mischung zu Tabletten. Die Hefevitamine sind so luftbeständig. Die Tabletten sind in W. ll. u. lösen sich leicht in fl. Nahrungsmitteln, wie Milch. (A. P. 1540883 vom 26/12. 1919, ausg. 9/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Naamlooze Vennootschap Industrielee Maatschappij voorheen Noury & van der Lande, Deventer, Holland, übert. von: **Egbert Cornelis Sutherland**, Deventer, *Verfahren zum Bleichen, Konservieren und Verbessern der Backfähigkeit von Mehl u. dgl.* Man vermischt das Mehl mit einem organ. Peroxyd, z. B. Benzoylperoxyd, u. behandelt es dann mit einem Mittel, welches geeignet ist, die Rk. zu beschleunigen, insbesondere mit ultravioletten Strahlen. (A. P. 1539701 vom 24/11. 1920, ausg. 26/5. 1925.) OELKER.

Otto J. Steinwand, Selma, Calif., *Herstellung von Marmeladen u. dgl. aus Früchten*. Die Früchte, z. B. Rosinen, getrocknete Pflaumen, Aprikosen u. dgl. wurden 3—7 Minuten in auf 170—200° F. erhitztes W. getaucht u. danach 15—30 Sekunden in eine h. Sodalsg. (212° F.), worauf sie mit k. W. gewaschen u. dann zu einer breiartigen M. verarbeitet werden. (A. P. 1544282 vom 19/7. 1924, ausg. 30/6. 1925.) OELKER.

Adolphe Chalas, Neuilly, Seine, *Herstellung eines trockenen Kaffee-Extraktes*. (D. R. P. 416890 Kl. 53d vom 16/4. 1921, ausg. 3/8. 1925. F. Prior. 16/4. 1920. — C. 1922. II. 1114.) OELKER.

Kellogg Company, Battle Creek, Michigan, übert. von: **John L. Kellogg**, Battle Creek, *Kaffeersatzmittel*, welches durch Vermischen von gekeimtem, invertiertem u. geröstetem Getreide mit invertierter, gerösteter Kleie u. gegebenenfalls Caramel erhalten wird. (A. PP. 1544648 u. 1544649 vom 2/2. 1921, ausg. 7/7. 1925.) OELKER.

Alfred Charles Buensod, New York, *Behandlung von Tabak*. Um eine Bräunung der Tabakblätter herbeizuführen, unterwirft man sie der Einw. von Luftströmen, welche eine Temp. von 75—85° F. u. einen Feuchtigkeitsgehalt von 80% aufweisen. Nachdem die Zellen abgetötet sind, setzt man diese Behandlung bei der gleichen

Temp. fort unter allmählicher Erniedrigung des Feuchtigkeitsgehalts der Luftströme auf 70%. (A. P. 1545811 vom 14/3. 1917, ausg. 14/7. 1925.) OELKER.

T. Schloesing, Paris, *Tabak*. Zwecks Nicotinentziehung wird der Tabak mit einem Gemisch von Dampf u. NH₃-Gas behandelt u. Druck aufrecht erhalten. Die Nicotin u. aromat. KW-stoffe enthaltenden Dämpfe werden kondensiert u. dann mit Petroleum oder einem anderen Nicotinklösungsm. behandelt, das alsdann durch eine Säure (H₂SO₄) vom Nicotin getrennt wird. (E. P. 234845 vom 29/5. 1925, Auszug veröff. 22/7. 1924. Prior. 30/5. 1924.) KAUSCH.

E. H. Brune, St. Louis, V. St. A., *Behandlung von Abfällen*. Grüne Abfälle werden in einer Presse zu Brei zermahlen, der als Tier- u. Geflügelfutter oder als Dünger verwendet werden kann. Die dabei abgeschiedene Fl. wird mit Dampf erhitzt, wobei sich die koagulierten Eiweißstoffe, die Öle u. Fette an der Oberfläche sammeln, abgeschöpft u. ebenfalls zu Tiernahrungsmitteln verwendet werden. (E. P. 234700 vom 27/10. 1924, ausg. 25/6. 1925.) KAUSCH.

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

John L. Parsons, *Graf Hilaire de Chardonet, der Wissenschaftler und Erfinder*. Schilderung des Lebenswerkes des am 1. März 1839 in Besançon geborenen, am 25. März 1924 verstorbenen Gelehrten, der sich hauptsächlich auf dem Gebiete der Celluloseverarbeitung (Kunstseide) verdient gemacht hat. (Ind. and Engin. Chem. 17. 754—55. New Haven [Conn.]) GRIMME.

W. Dickson, *Die quantitative Bestimmung von Baumwolle, Leinen und Holzfasern in Papierpülpe*. In Fortsetzung einer früheren Arbeit (vgl. Analyst 47. 373; C. 1924. I. 980) wird die Unterscheidung der vorstehend genannten 3 Fasern u. Mk. u. im polarisierten Lichte nach Verstärkung ihrer ihnen eigentümlichen Merkmale durch Beizen mit AgNO₃ (Nd. von Ag auf den Fasern) besprochen. Zu dem Zwecke wird das zu untersuchende Papier in Pülpe übergeführt (Analyst 48. 373; C. 1924. I. 980), im Goochiegel gesammelt u. zum Zwecke des Beizens in ein Reagensglas übergeführt, das 10 ccm 5% AgNO₃-Lsg. enthält, die unmittelbar vor Gebrauch mit 20 ccm NH₃-Lsg. versetzt worden war. Man beizt durch 1/2-std. Erhitzen im sd. Wasserbade. Dann filtriert man durch ein zähes Filtrierpapier ab, wäscht gut mit W., dann zweimal mit je 10 ccm A. u. trocknet; die trockne Pülpe entfernt man vom Filterpapier u. zupft sie sorgfältig aus, da sonst das sich anschließende Klären ungleichmäßig ausfällt. Zu dem Zwecke erwärmt man 20 ccm 2%ig. HNO₃ auf 70—80°, gibt die trockne Pülpe hinzu u. rührt während 5 Minuten häufig um; man filtriert schnell, wäscht mit W. sorgfältig nach u. stellt die Pülpe auf die Anfangskonz. ein. Weiter wird wie früher (l. c.) angegeben, verfahren. Die Merkmale der 3 Fasern u. Mk. werden auf einer Tafel gegeben. (Analyst 50. 317—23.) RÜHLE.

C. J. Stand und H. Le B. Gray, *Bestimmung der Kupferzahl von Cellulosematerialien*. 3 g der Probe gibt man in einen mit Rückflußkühler u. Rührer, sowie Zufußtrichter versehenen 1,5 Literkolben. Man stellt in ein Wasserbad von 100° u. läßt eine auf 100° erhitze Mischung von 350 ccm W., 20 ccm CuSO₄-Lsg. (137 g CuSO₄·5H₂O zu 2 Liter W.) u. 30 ccm Alkalitartratlg. (692 g K-Na-tartrat gel. in 1 l W., alkalisiert mit 200 g NaOH, auffüllen zu 2 Liter) innerhalb 20 bis 30 Sekunden einfließen. 3/4 Stdn. unter Rühren auf dem Wasserbade erhitzen, darauf sofort filtrieren, auswaschen mit 1 l k. W., dann mit 750 ccm sd. W. Trichterinhalt mit 25—50 ccm Eisenalaunlg. (100 g (NH₄)₂SO₄·Fe₂(SO₄)₃·24H₂O gel. in 700 ccm W., zugeben von 140 ccm konz. H₂SO₄, nach dem Erkalten auffüllen auf 1 Liter) ausziehen, mit 100 ccm 2-n. H₂SO₄ auswaschen u. Gesamfiltrat mit 0,04-n.

KMnO₄-Lsg. auf hellrot titrieren.
$$\frac{\text{ccm KMnO}_4 \times 0,00254 \times F100}{\text{Einwage}} = \text{Kupferzahl.}$$
 1 ccm 0,04-n. KMnO₄ = 0,00254 g Cu. *F* = Faktor der KMnO₄-Lsg. (Ind. and Engin. Chem. 17. 741—45. Rochester [N. Y.] GRIMME.

Walter Gierisch, *Beiträge zur Pentosanbestimmung im Holz*. I. u. II. Teil. Infolge der sich bei der Holzunters. vielfach ergebenden einander widersprechenden Werte, ist die Brauchbarkeit des Phloroglucidverf. für die Unters. von Hölzern u. anderen Naturerzeugnissen wiederholt bezweifelt worden. Vf. hat deshalb mit den vorliegenden Unters. bezweckt, zur Klärung der bestehenden Unstimmigkeiten beizutragen. Es ist deshalb zunächst ein Vergleich der HCl-Destillationsprodd. der wesentlichen Kohlehydratbestandteile des Holzes mit qualitativen Verff. durchgeführt worden; ferner ist die Anwendbarkeit der wichtigsten Pentosanbestimmungsverff. untersucht u. schließlich der Verlauf der Dest. nach TOLLENS beim Holz mit quantitativen Verff. verfolgt worden. Zu den Verss., über die eingehend berichtet wird, wurde Rotbuche u. Fichte verwendet; die Ergebnisse der Verss. sind im allgemeinen: Bei der Dest. nach TOLLENS erreicht die Furfurolabspaltung aus Xylose bereits nach 5 ccm Destillat ihre volle Höhe, die Methylfurfurolproduktion aus Rhamnose setzt später ein als die des Furfurols u. erreicht erst bei etwa 35 ccm Destillat ihren Höchstwert. Die Oxymethylfurfurolbildung aus Cellulose steigt ebenfalls bis zu 30 ccm Destillat u. bleibt dann konstant; die Oxymethylfurfurolbildung aus Monosacchariden (Glucose, Mannose) erfolgt dagegen fast allein innerhalb der ersten 35 ccm des Destillats. Das Phloroglucidverf. eignet sich in oxymethylfurfurolhaltigen Destillaten nur zur Feststellung der Summe aller drei Furfurole, da das Phloroglucid des Oxymethylfurfurols nur teilweise in A. 1. ist. Das Semioxamazidverf. ist in den Destillaten nach TOLLENS nicht ohne weiteres anwendbar u. bietet keine Vorteile vor den anderen Verff. Die Barbitursäurefällung gibt in oxymethylfurfurolhaltigen Destillaten die günstigsten Werte; sie gibt die Summe des Furfurols u. Methylfurfurols an; das reine Oxymethylfurfurol wird durch Barbitursäure nur in hohem Konz. gefällt. Die Furfurolausbeute ist in hohem Maße von der Menge der Einwage abhängig. Mit Rotbuchenholz durchgeführte fraktionierte Destst. nach TOLLENS (Fällungen mit Phloroglucin u. Barbitursäure) zeigten den hydrolyt. Abbau der Hexosane u. Pentosane wie folgt: In den ersten 60 ccm fand sich in abnehmendem Maße Oxymethylfurfurol, dessen Menge zwischen 60 u. 90 ccm einen niedrigsten Wert erreicht u. dann wieder bis zum Schlusse der Destst. (bis 420 ccm) ansteigt. Die Abspaltung des Furfurols steigert sich von Beginn der Dest. an, erreicht zwischen 30 u. 60 ccm ihren Höchstwert u. ist mit 150 ccm beendet. B. von Methylfurfurol findet nach 150 ccm Dest. auch nicht mehr statt. Es ist anzunehmen, daß die leicht hydrolysierbaren Anteile der Hexosane (Hemicellulosen) bereits im Anfange der Dest. völlig abgebaut werden; das später übergehende Oxymethylfurfurol kann nur noch der Cellulose entstammen. Bei der Dest. mit 12%ig. HCl nach TOLLENS u. der Dest. ohne Nachfüllen mit 200 ccm HCl derselben Konz. zeigte sich in den Rückständen beider Destst. bis zum Übergehen von etwa 120 ccm Destillat annähernd die gleiche Säurekonz. Es wird deshalb vorgeschlagen, bei Verwendung der Barbitursäurefällung die letztere Art der Dest. unter Berücksichtigung gewisser Vorschriften (Erhitzen im CaCl₂-Bade, Einwage von höchstens 2 g, Übergießen des Holzes mit der sd. Säure) anzuwenden. (Cellulosechemie 6. 61—74. 81—93. Beil. zu Papierfabr. 23. Tharandt.) RÜHLE.

Günther Bugge, Konstanz a. B., *Erhöhung der Haltbarkeit von Strumpfwaren (Strümpfen, Socken, Fußlappen usw.)* dad. gek., daß man sie ganz oder teilweise mit etwa 4—5%ig. Lsgg. von Acetylcellulose imprägniert, denen man desinfizierende,

desodorierende u. weichmachende-Mittel zusetzen kann. (D. R. P. 416739 Kl. 8k vom 27/4. 1924, ausg. 25/7. 1925.) FRANZ.

Flintkote Company, Boston, übert. von: **Albert L. Clapp**, Danvers, Massachusetts, V. St. A., *Wasserdichtmachen von Faserstoffen*. Man vermischt im Holländer Zellstoff oder andere Faserstoffe mit einer wässrigen Emulsion von bituminösen Stoffen, wie Asphalt, Pech, u. kolloidalem Ton, hierzu gibt man eine Lsg. von Eiweißstoffen, wie Lederabfälle, Haare, getrocknete Fischschuppen, in Alkalien; dann gibt man eine Lsg. von Alaun zu, wodurch die bituminösen Stoffe, die Eiweißstoffe u. das Aluminium gefällt werden, hierauf wird die M. auf der Papiermaschine zu dünnen Schichten geformt. (A. P. 1533100 vom 25/10. 1920, ausg. 14/4. 1925.) FRANZ.

Frank H. Coyne, Bryn Mawr, Pennsylvania, *Wasserdichte Schichten aus faserigen Stoffen*. Man vereinigt Papier, Gewebe- usw. -schichten mit Hilfe von geschmolzenem Schwefel, der so hoch erhitzt ist, daß er möglichst stark klebend ist. Nach dem Zusammenpressen der Schichten wird schnell gekühlt. (A. P. 1537752 vom 8/3. 1919, ausg. 12/5. 1925.) FRANZ.

René Louis Mérel, Seine-Inférieure, Frankreich, *Behandeln von Leinöl*. Man erhitzt in einem geschlossenen Gefäß 1 Liter Leinöl mit 60 g Bleisubacetat; 900 Teile des so erhaltenen Leinöles werden in einem Druckgefäß mit 50 Teilen Bzn., 160 Teilen HNO₃ erhitzt, bis lebhaftes Schäumen eintritt, das erhaltene Prod. wird dann unter Rühren mit einer Lsg. von Na-Hypochlorit oder verd. NH₃ behandelt, mit W. gewaschen, bis zum Dickwerden erhitzt u. in Terpentinöl gelöst; man kann das erhaltene Prod. auch ohne vorherige Behandlung mit Alkalien längere Zeit erhitzen, durch Leinen filtrieren u. in Terpentinöl lösen; das so behandelte Leinöl dient zum *Undurchlässigmachen von Geweben* zur Herst. von Kunstleder usw. (F. P. 589663 vom 26/11. 1924, ausg. 3/6. 1925.) FRANZ.

Köln-Rottweil Akt.-Ges., Berlin, *Vorbehandlung von Kunstfasern für den Spinnprozeß*, dad. gek., daß man die Fasermasse nach beendeter Koagulation u. nachfolgender Nachbehandlung vor der Fertigtrocknung mit wss. Lsgg. von mehrwertigen Alkoholen (z. B. Glykol, Glycerin usw.) oder Zuckern u. Seife, also Schmelzmitteln behandelt. (D. R. P. 417336 Kl. 29a vom 2/11. 1922, ausg. 10/8. 1925.) KAUSCH.

R. Englert & Dr. F. Becker Chemische Fabrik, Prag (Erfinder: **Wilhelm Becker**), *Walkmittel*. Herst. eines Walkmittels, dad. gek., daß man zu den an sich bekannten Walkmitteln aldehyd- oder ketonschwefligsaure Salze beimischt. — Man erzielt eine Verkürzung des Walkprozesses u. eine innigere Verfilzung der Fasern. (D. R. P. 417013 Kl. 8k vom 23/12. 1924, ausg. 4/8. 1925.) FRANZ.

Textilpatentgesellschaft, Basel, *Veredelung von Pflanzenfasern*. (D. R. P. 412333 Kl. 8k vom 9/9. 1923, ausg. 22/6. 1925. — C. 1925. I. 796.) FRANZ.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Griesheim a. M. (Erfinder: **Ludwig Löchner**), *Bleichen von Wolle*, dad. gek., daß beliebig vorbehandelte, ungebleichte Wolle mit kalter oder schwach erwärmter, stark verd. Bisulfitslg. getränkt, kurz darauf von der überschüssigen Lsg., etwa durch Abquetschen, befreit u. dann getrocknet wird. — Man behandelt Wolle mit einer Bisulfitslg. von etwa 0,5—1° Bé. 2—5 Minuten. (D. R. P. 415583 Kl. 8i vom 1/8. 1923, ausg. 2/7. 1925.) FRANZ.

David Mc Intosh, Halifax, und **George Mc Intosh**, Bradshaw, England, *Bleichen von Gewebfasern*. (D. R. P. 415584 Kl. 8i vom 24/8. 1922, ausg. 25/6. 1925. E. Prior. 15/10. 1921 u. 24/7. 1922. — C. 1923. IV. 330.) FRANZ.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Griesheim a. M. (Erfinder: **Ludwig Löchner** und **Gustav Köhler**), *Bleichen von Borsten*, dad. gek., daß man der üblichen Superoxydbleiche eine Behandlung mit freier unterchloriger Säure enthaltenden Bleichlösungen, wie angesäuerten Chlorkalk- oder Alkalihypochlorit-

laugen, oder mit Chlorwasser vorausgehen läßt. — Hierdurch wird die Bleichdauer herabgesetzt u. ein besseres Weiß erzielt. (D. R. P. 417407 Kl. 8i vom 25/6. 1924, ausg. 11/8. 1925.) FRANZ.

Lydia B. Koch, New York, übert. von: **William E. Oliver**, Detroit, Michigan, *Härtungs- und Konservierungsmittel für Papier, Gewebe u. dgl.* Man läßt Gelatine in dest. W. quellen, löst sie darauf in h. dest. W. und vermischt diese Lsg. mit einer h. Auflösung von Pfeilwurzelpulver (arrow root). — Das Papier oder Gewebe wird mit dieser Fl. gesätt. und dann einer Pressung unterworfen. — Es wird ein festes, wasserundurchlässiges Papier o. dgl. erhalten. (A. P. 1537960 vom 26/3. 1923, ausg. 19/5. 1925.) OELKER.

Albert L. Clapp, Danvers, Massachusetts, *Verfilzen von Faserstoffen.* Man vermischt etwa 60 Teile Baumwolle mit 40 Teilen tier. Haare, wie Ziegen-, Kuhhaare, unter Zusatz von W. in einer Schlagmaschine; um eine Zers. der nassen tier. Haare zu verhüten, setzt man der Mischung Carbonsäure zu. (A. P. 1538465 vom 4/10. 1920, ausg. 19/5. 1925.) FRANZ.

Aubrey Edgerton Meyer, Frankreich, *Textilfäden.* Um die Güte von gummiertem, aufgedrehten Textilfäden zu verbessern, wird der Gummi der Fäden hinreichend feucht oder klebrig während oder unmittelbar nach dem Aufdrehen gemacht. (F. P. 590184 vom 22/10. 1924, ausg. 12/6. 1925. A. Priorr. 12/11. u. 30/9. 1924.) KAUSCH.

L. Lilienfeld, Wien, *Behandlung pflanzlicher Textilrohstoffe.* Um ein seiden-glänzendes u. elast. Prod. zu erhalten, wird Lein, Flachs, Hanf, Ramie, Jute, Baumwolle in Ggw. von Alkalien mit einem anorgan. Ester eines einwertigen Alkohols behandelt. (E. P. 234847 vom 29/5. 1925, Auszug veröff. 22/7. 1925. Prior. 30/5. 1924.) KAUSCH.

Paul François Joseph Destailleur und **Fernand Jean Baptiste Périé**, Frankreich, *Entfernung der Teerstempel aus Wollen.* Man verwendet dazu Bäder, die Seife u. NH₃ enthalten bei 35—40° u. wäscht, spült u. trocknet die Wolle. (F. P. 589906 vom 2/12. 1924, ausg. 8/6. 1925.) KAUSCH.

Charles P. Cole Sr., Paterson, New Jersey, *Erschweren und Färben von Seide.* Teilweise abgekochte Rohseide wird mit Zinnsalz, Natriumphosphat u. Wasserglas erschwert, verwebt, im Stück gefärbt u. völlig entbastet. (A. P. 1536564 vom 5/3. 1923, ausg. 5/5. 1925.) FRANZ.

Willibald Fuhrmann, Tetschen a. Elbe, *Einrichtung zum Entfernen abgelagerter Teilchen von Geweben, Geflechten oder Filzen aus Textilgut oder Metall, insbesondere von Filzen und Metalltüchern für die Papierherstellung mit Hilfe von Elektrosmose*, dad. gek., daß diese Gewebe usw. im Waschtrog zwischen ruhenden oder sich bewegenden Elektroden ruhend oder sich bewegend angeordnet sind u. beim Durchgang von Gleichstrom zwischen den Elektroden die sich auf den Geweben usw. abgelagerten Unreinigkeiten oder Schwebestoffe durch Kataphorese oder Elektrolyse auf den Anoden zur Ablagerung gebracht werden. (D. R. P. 416281 Kl. 55d vom 14/3. 1923, ausg. 11/7. 1925.) OELKER.

C. F. Burgess Laboratories, Wisconsin, übert. von: **Arlie William Schorger**, Madison, Wisconsin, *Herstellung von Papierstoff aus harzhaltigem Holz.* Das Holz wird während des Vermahlens der Einw. einer wss. Lsg. von Stoffen ausgesetzt, welche eine lösende u. emulgierende Wrkg. auf das Harz ausüben, wie z. B. NaOH u. dgl. (A. P. 1539433 vom 25/5. 1920, ausg. 26/5. 1925.) OELKER.

Jacob Janser, Wien, *Leimen von Papierzeug*, dad. gek., daß als Leimungsmittel eine kolloidale, durch Vermahlen in einer Kugelmühle oder einer ähnlich wirkenden Vorr. unter Wasserzusatz erzielte, hoch dispergierte Lsg. von Holz oder einem anderen cellulosehaltigen Körper verwendet wird. — 2. dad. gek., daß das Leimungsmittel in derartiger, 8—20% des Zeuges betragender Menge zugesetzt

wird, daß es die Poren des Papiers so vollkommen erfüllt, daß das erhaltene Papier transparent wird. — Das Papier zeichnet sich durch eine sehr hohe Festigkeit aus. (D. R. P. 415675 Kl. 55c vom 30/11. 1922, ausg. 27/6. 1925. Oe. Prior. 7/2. 1922.) OELKER.

Jacob Samuel, Bonn, *Herstellung von Papier aus den bei der Lederverarbeitung abfallenden Hautspalten*, dad. gek., daß die zu einer formlosen M. zerkleinerten, in W. zu einem Brei angerührten Hautspalten auf Flächen ausgegossen werden, auf denen das W. verdunsten gelassen wird. — Das erhaltene Papier zeichnet sich gegenüber dem aus Cellulose hergestellten durch eine sehr hohe Festigkeit aus. (D. R. P. 415464 Kl. 55f vom 15/4. 1923, ausg. 20/6. 1925.) OELKER.

Carl Felix Thunert und **Karl Ernst Heinig**, Leipzig, *Herstellung von Luxuspapier*, dad. gek., daß auf eine undurchsichtige Papierlage eine gefärbte Seiden- o. dgl. durchscheinende Papierlage aufgeklebt wird, worauf eine weitere Lage Seidenpapier o. dgl., welches zur Erzeugung von Aderungen u. Maserungen vor dem Auflegen auf die undurchsichtige Papierschicht in geknitterten Zustand gebracht worden ist, aufgelegt wird. — Die so erhaltenen Papiere zeichnen sich durch Bruchfestigkeit aus u. können zum Einbinden von Büchern, zur Herst. von Tapeten usw. Verwendung finden. (D. R. P. 416283 Kl. 55f vom 28/10. 1919, ausg. 30/7. 1925.) Oe.

Koloman Rezsny, Budapest, *Mit einem Metallstift beschreibbares Papier* mit einem Überzug aus Metallverb. wie Zinkweiß u. dgl. an den zu beschreibenden Stellen, dad. gek., daß der Überzug mit einem in W. nicht l. u. schnell trocknenden Klebmittel versetzt ist, das aus in Bzl., Bzn. o. dgl. l. Gummi oder in A. l. Harz besteht. — Die auf solchem Papier durch einen Metallstift erzeugte Schrift leidet nicht durch Feuchtigkeit. (D. R. P. 416430 Kl. 55f vom 13/3. 1923, ausg. 16/7. 1925.) OELKER.

Richard W. G. Stutzke, Chicago, Ill., *Entfernen von Druckerschwärze aus Papier*. Man behandelt das Papier mit einer Lsg. von Natriumsilicat u. NaHCO₃ u. wäscht die M. dann mit W. aus. (A. P. 1545707 vom 8/8. 1924, ausg. 14/7. 1925.) OELKER.

Paraffine Companies, Inc., San Francisco, übert. von: **Dozier Finley**, Berkeley, California, V. St. A., *Dachpappe*. Papier, das in der M. schwarz gefärbt worden ist, wird mit einer halbfesten Asphaltmasse getränkt, dann mit einem Überzug von Asphalt mit hohem Erweichungspunkt versehen u. schließlich mit einem pulverförmigen schwarzen Körper bestreut, wie Kohle, Ruß, Graphit; der Papiermasse kann man Zn- oder Cu-Salze, oder Creosot als Konservierungsmittel zusetzen. (A. P. 1534371 vom 19/9. 1922, ausg. 21/4. 1925.) FRANZ.

Paraffine Companies, Inc., San Francisco, übert. von: **Dozier Finley**, Berkeley, California, V. St. A., *Dachpappe*. Man trinkt ein in der M. mit Ruß schwarz gefärbtes Papier mit einem halbfüssigen Steinkohlenteer, überzieht mit einem Steinkohlenteerpech von hohem Erweichungspunkt, u. bestreut mit fein pulverisierten schwarzen Körpern, wie Kohle, Ruß, Graphit. (A. P. 1534372 vom 19/9. 1922, ausg. 21/4. 1925.) FRANZ.

A. Peetz, Darmstadt, *Herstellung von Cellulose*. Bei der Erzeugung von Cellulose nach dem Bisulfitprozeß wird die beim Überschreiten des Höchstdruckes im Kocher erforderliche Verminderung des Druckes durch Ablassen eines Teiles der Lauge bewirkt. — Es wird dadurch eine wesentliche Ersparnis an Hochdruckdampf erzielt. (E. P. 233318 vom 24/3. 1925, Ausz. veröff. 24/6. 1925. Prior. 30/4. 1924.) OELKER.

Carl Gustav Schwalbe, Deutschland, *Verkohlung von Sulfitzellstoffablauge*. Man läßt die Lauge auf Stoffe großer Oberfläche (Holzkohle, Ton) einw. u. erhitzt die M. alsdann während 8 Stdn. auf etwa 180°. (F. P. 591452 vom 7/1. 1925, ausg. 4/7. 1925. D. Prior. 30/1. 1924.) KAUSCH.

Société Chimique des Usines du Rhône, Paris, übert. von: Jean Altwegg, Lyon, Frankreich, *Vorbehandlung von Cellulose zur Veresterung*. Man behandelt Cellulose mit so geringen Mengen Essigsäure, daß mit dem in der Cellulose hygrokop. zurückgehaltenen W. eine 70 bis 85%ig. Essigsäure gebildet wird. Hierdurch wird die Esterbildung erleichtert. Man vermischt 50 Teile einer mercerisierten Cellulose mit einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 8% mit 11 Teilen Eg., nachdem die Essigsäure die Cellulose gleichmäßig durchtränkt hat, versetzt man die Cellulose mit 250 Teilen Eg., dem 0,5% H₂SO₄ zugesetzt sind, man hält etwa 3 Stdn. bei 45°, versetzt mit 150 Teilen Essigsäureanhydrid u. erwärmt auf 50 bis 60°, man erhält eine klare, viscose Lsg. von *Acetylcellulose*; an Stelle der mercerisierten Baumwolle kann man auch Holz Zellstoff verwenden. (A. P. 1543310 vom 3/10. 1924, ausg. 23/6. 1925.) FRANZ.

Société de Stéarinerie et Savonnerie de Lyon und P. Berthon, Lyon, Frankreich, *Celluloseester*. Die Veresterung der Hydrocellulose mit höheren Fettsäuren nach dem Verf. des Hauptpatents erfolgt in Ggw. eines Verdünnungsmittels, wie Toluol, Xylol. (E. P. 233263 vom 28/11. 1924, ausg. 28/5. 1925. Zus zu E. P. 201510; C. 1923. IV. 961.) FRANZ.

Société de Stéarinerie et Savonnerie de Lyon, Rhône, Frankreich, *Herstellung von gemischten Celluloseestern*. Man behandelt Ester der Cellulose mit höheren Fettsäuren mit acidylierenden oder nitrierenden Mitteln. Man erwärmt z. B. den Mono- oder Dilaurinsäureester der Cellulose in einem Gemisch von Bzl. u. Eg. mit Essigsäureanhydrid auf etwa 80°. (F. P. 589237 vom 30/1. 1924, ausg. 25/5. 1925.) FRANZ.

Eastman Kodak Company, übert. von: Paul C. Seel, Rochester, New York, V. St. A., *Celluloseacetat*. In das Acetylierungsgemisch wird unter lebhaftem Rühren ein warmer Luftstrom eingeleitet; der mit Essigsäure beladene Gasstrom wird durch Kühlen von der Essigsäure befreit, wieder erwärmt u. von neuem durch das Acetylierungsgemisch geleitet, hierbei gewinnt man das Celluloseacetat in feiner Pulverform. (A. P. 1536311 vom 18/8. 1923, ausg. 5/5. 1925.) FRANZ.

Eastman Kodak Company, übert. von: Edward S. Farrow, Jr., Rochester, New York, *Wiedergewinnung von Essigsäure aus dem Acetylierungsgemisch der Cellulose*. Man behandelt das Celluloseacetatgemisch mit einer Fl., die mit der Essigsäure einen Ester bildet, u. die Celluloseacetate nicht löst; pulverförmiges Celluloseacetat, das noch etwa 30% Essigsäure enthält, wird in einer Mischvorr. mit A. vermischt u. so lange erwärmt, bis die Essigsäure vollständig verestert ist, man leitet dann einen warmen Luftstrom durch das Gemisch, scheidet aus diesem den Essigester durch Kühlen ab, erwärmt die Luft wieder u. leitet sie wieder durch das Gemisch, das Verf. wird so lange fortgesetzt, bis der gesamte Essigester entfernt ist; an Stelle des A. kann man auch Methyl-, Propyl- usw. alkohol verwenden. (A. P. 1536334 vom 19/4. 1924, ausg. 5/5. 1925.) FRANZ.

American Cellulose and Chemical Manufacturing Co., Ltd., Delaware, V. St. A., übert. von: Walter Bader und William Alexander Dickie, Spondon b. Derby, England, *Celluloseestermassen* (s. E. P. 195849 C. 1923. IV. 343). Als Lösungs- u. Gelatinierungsmittel für Celluloseacetat verwendet man *1,1,1-Trichlor-2-methylpropanol-2*, das man durch Kondensation von Aceton mit Chlf. erhalten kann, F. 96—97°, Kp. 167°, fast unl. in W., l. in Aceton, Essigsäureäthylester, A. u. Chlf. (A. P. 1536052 vom 14/2. 1925, ausg. 5/5. 1925.) FRANZ.

Société Chimique des Usines du Rhône, Seine, Frankreich, *Massen und Lösungen aus Celluloseestern oder -äthern*. Man verarbeitet die Cellulosederivv. unter Zusatz von Kondensationsprodd. von Ketonen mit Polyalkoholen, wie *Acetonglycerin*, *Propionylacetonglycerin*, *cyclo-Hexanonglycerin*, *Methyläthylketonglycerin*; durch den Zusatz dieser Verbb. wird die Weichheit, Elastizität u. Klarheit der aus

den Cellulosederivv. hergestellten Prodd. wie plast. MM., Filme, Kunstfäden, Lacke usw. erhöht. (F. P. 589732 vom 7/2. 1924, ausg. 4/6. 1925.) FRANZ.

Wolf & Co., Walsrode, Emil Czapek und Richard Weingand, Bomlitz, Herstellung eines flockigen Produktes aus Cellulose, das insbesondere zur Weiterverarbeitung auf Nitrocellulose, Viscose, Watte geeignet ist, dad. gek., daß man Zellstoffpappe, Papier u. ähnliche Erzeugnisse unter Zusatz eines keine Quellung hervorrufenden Dispersionsmittels, wie Ä., A., die Chlorierungsprodd. des Acetylens, mechan. nur so weit zerkleinert, daß keine Zerstörung der Faser eintritt. — Die so erhaltenen Celluloseprodd. haben eine weiche Struktur, besitzen ein gutes Aufnahmevermögen für Säuren, Basen u. Salze; man erhält hieraus eine besonders leicht filterbare Viscose. (D. R. P. 415588 Kl. 12o vom 17/6. 1922, ausg. 26/6. 1925.) FRANZ.

Fr. Küttner, Pirna a. Elbe, Herstellung von Kunstseide nach dem Viscoseverfahren mit Hilfe von sauren Salzlsgg., 1. dad. gek., daß man den Faden sofort nach seinem Austritt aus dem Fällbade in eine Dampfatmosfera bringt. — 2. mit der Maßgabe, daß der Dampf auf die Aufwickelspule bläst. — 3. dad. gek., daß der Dampf in die Trommel der Zentrifuge eingeblasen wird. (D. R. P. 416210 Kl. 29b vom 17/6. 1923, ausg. 11/7. 1925.) KAUSCH.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, Herstellung von Kunstfäden aus Viscose. Abänderung des Verf. des D. R. P. 351871 zur Darst. von Kunstfäden aus Viscose, dad. gek., daß man die Konz. der im ersten Bade angewandten Mineralsäure, die Fällstrecke, die Abzugsgeschwindigkeit u. die Fadenführung so einrichtet, daß der in W. l. Faden genügend viel Badfl. mitreißt, um durch diese mitgerissene Badfl. nach dem Aufspülen sich allmählich ohne Zutun eines zweiten Bades in den unl. Cellulosefaden umzuwandeln. (D. R. P. 417092 Kl. 29b vom 21/6. 1912, ausg. 3/8. 1925. Zus. zu D. R. P. 351871; C. 1922. IV. 600.) KA.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., Kunstseide. Um die Luftblasenbildung im Fällbad zu vermeiden, werden diese Teile des App. vor dem Spinnen mit der Fl. in Berührung gebracht. (E. P. 235850 vom 12/5. 1925, Auszug veröff. 12/8. 1925. Prior. 18/6. 1924.) KAUSCH.

La Cellophane, Seine-et-Oise, Frankreich, Herstellung von klaren, durchsichtigen Häutchen aus Viscose. Man verwendet eine Viscose von solchem Reifungsgrade, daß der Salzpunkt zwischen 0 u. 3,5% liegt; zur Koagulation verwendet man z. B. ein Bad, das 15—17% (NH₄)₂SO₄, 10% Na₂SO₄ u. etwa 0,5% Alkalisulfide oder 10% H₂SO₄, 10% Na₂SO₄ enthält. (F. P. 586020 vom 23/11. 1923, ausg. 13/3. 1925.) FRANZ.

Viscose Company, V. St. A., Kunstseide. Viscoseseide wird konserviert, indem man sie durch ein Entschwefelungsbad, Bleichbad oder eine Farbflotte unter der Wrkg. einer Zentrifuge gehen läßt. (F. P. 590392 vom 6/11. 1924, ausg. 16/6. 1925. A. Prior. 28/12. 1923.) KAUSCH.

J. P. Bemberg A.-G., Deutschland, Ammoniakalische Kupferoxydlösung für die Kunstseidefabrikation. Man fügt zu in einem Gemisch von reinem CuO u. NH₃ gelöster Cellulose einen Elektrolyten z. B. Na₂SO₄ in geeigneter Menge hinzu. (F. P. 591456 vom 8/1. 1925, ausg. 4/7. 1925. D. Prior. 24/6. 1924.) KAUSCH.

Heinrich Voss, Mannheim, Nachbehandlung künstlicher Fäden und anderer Cellulosegebilde aus Viscose oder anderen Celluloseverbindungen, dad. gek., daß ein Bad aus Sulfitzellstoffablauge u. eine Mineralsäure, z. B. H₂SO₄, verwendet wird. (D. R. P. 416557 Kl. 29b vom 7/11. 1922, ausg. 20/7. 1925.) KAUSCH.

E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware, übert. von: Earle C. Pitman, Parlin, New Jersey, V. St. A., Herabsetzung der Viscosität von Celluloseestern. Man erhitzt Celluloseester, insbesondere rauchloses Pulver, in ungelöstem Zustande mit einer Fl., die den Celluloseester nicht löst, u. einer Alkali-

verb. Man erhitzt z. B. Schießpulver 16 Stdn. mit A., dem 5% Natriumacetat zugesetzt sind, auf 70°, hierauf wird zunächst mit A., der 0,25% HCl enthält, u. dann mit h. A. extrahiert, die so erhaltene Nitrocellulose liefert klare, wasserhelle Lsgg. von niedriger Viscosität, die sich zur Herst. von Filmen eignen. (A. P. 1535438 vom 13/12. 1922, ausg. 28/4. 1925.) FRANZ.

A. Kämpf, Premnitz, *Kunstfäden, Filme usw.* Als Fällbäder für die Viscoselsgg. werden Sulfosäuren von hydrogenierten, aromat. KW-stoffen, Oxymethylnaphthalinsulfosäuren, die Kondensationsprodd. dieser Säuren oder diejenigen von Sulfosäuren eines aromat. KW-stoffs mit Aldehyden, Ketonen usw., die besonders Leim koagulieren, enthaltende Lsgg. verwendet. Die Sulfosäuren kommen als Salze zur Anwendung. (E. P. 234188 vom 25/2. 1924, ausg. 18/6. 1925.) KAUSCH.

A. Kämpf, Premnitz, *Kunstfäden, Filme usw.* Als Fällbäder für die Viscoselsgg. werden Sulfosäuren von Mineralölen, aliphat. Teeren oder Teerölen, oder Kondensationsprodd. dieser Sulfosäuren mit Aldehyden, Ketonen, die besonders Leim koagulieren, enthaltende Fl. verwendet. Die Sulfosäuren kommen als Salze zur Anwendung. (E. P. 234433 vom 25/2. 1924, ausg. 18/6. 1925.) KAUSCH.

Charles Moriondi, Italien, *Kunstfäden, Filme usw.* Kolloidale oder gewöhnliche Lsgg. von Koniakumehl werden durch Fäll- oder Hydratationsverf. auf Kunstfäden usw. verarbeitet. (F. P. 591228 vom 30/12. 1924, ausg. 30/6. 1925.) KAUSCH.

Société Anonyme „Union Photographique Industrielle, Etablissements Lumière & Joula Réunion“, Lyon, übert. von: Louis Lumière, Lyon, *Nitrieren von regenerierten Cellulosefilmen.* Man imprägniert die Filme mit HNO₃, behandelt sie dann mit H₂SO₄, wäscht sie mit W. u. unterwirft sie noch nach dem Trocknen der Einw. von Dämpfen, welche Nitrocellulose lösen, wie z. B. Acetondämpfe. (A. P. 1538294 vom 4/4. 1924, ausg. 19/5. 1925.) OELKER.

American Hair Felt Co., Delaware, übert. von: Justin Kay Toles, Berkeley, California, V. St. A., *Wärmeisolierrmittel.* Lignocellulose, wie Weizen-, Reisstroh usw. wird durch Kochen mit verd. Alkalilauge u. darauffolgende Behandlung in einer Schlagvorr. zersäert, die so erhaltene Faser wird dann mit tier. Haaren, wie Kuhhaare, die vorher durch Kochen mit Seife von Verunreinigungen befreit worden sind, in einer Schlagvorr. vermischt u. dann mit einer wasserdicht machenden Lsg. getränkt. (A. P. 1538228 vom 27/1. 1923, ausg. 19/5. 1925.) FRANZ.

Ellis-Foster Company, übert. von: Harry M. Weber, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Plastische Massen.* Die MM. werden unter Verwendung von Harzen als Bindemittel vorgeformt, die beim Erhitzen leicht hart werden; man erwärmt z. B. eine Mischung von Steinkohlenteerphenolen, Formaldehyd u. MgO zum Sieden, vermischt mit Sägemehl u. trocknet die Mischung bei etwa 75° im Vakuum, hierauf wird unter hohem Druck geformt, die so erhaltenen rohen Formlinge werden dann unter geringerem Druck auf 160° erhitzt. (A. P. 1536253 vom 8/4. 1924, ausg. 5/5. 1925.) FRANZ.

Everett R. Lambertson, George P. Clements, Eagle Rock City, Julius Schneider, Los Angeles, übert. von: Henry G. Jaeger, Rose Hill, California, V. St. A., *Plastische Masse für Fußbodenbelag, Wandbekleidungen u. dgl.* Man trinkt eine kräftige Faser, wie Hanf, mit einer Lsg. von MgCl₂, läßt die überschüssige Fl. abtropfen u. vermischt mit einem Gemisch von fein pulverisiertem Sand u. calciniertem Magnesit, hierzu gibt man so viel einer Lsg. von MgCl₂, bis eine plast. M. gebildet ist. Die M. wird dann auf den Fußboden aufgebracht. Man kann die M. auch auf Glas aufbringen, erhärten lassen u. die so gewonnenen Tafeln verwenden. (A. P. 1536098 vom 4/10. 1922, ausg. 5/5. 1925.) FRANZ.