Chemisches Zentralblatt.

1926 Band I. Nr. 25. 23. Juni.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Th. Steche, *Nachtrag zu dem Aufsatz: Über die Fachausdrücke in der Wernerschen Theorie der anorganischen Komplexsalze.* (Vgl. S. 1753.) Gegen das Wort -zählig von HAHN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **144**. 117; C. **1925**. II. 2601) an Stelle von -ortig. für den Begriff „koordinativ x-wertig" hat Vf. nichts einzuwenden. — Die Ansicht von RICHTER (S. 2096) über die Bezeichnung N-Methylchininiumbromid ist zutreffend. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 503. Göttingen) BUSCH.

William D. Harkins und **S. B. Stone**, *Isotopenzusammensetzung und Atomgewicht von Chlor aus Meteoriten und aus Mineralien nichtmarinen Ursprungs. (Abhandlung über Atomstabilität.)* (Vg. S. 2447.) Vff. führen *At.-Gew.*-Beststt. von *Chlor* aus einem *Meteoriten* u. aus den Mineralien *Apatit, Wernerit* u. *Sodalit* aus. Die Methode, die im Original eingehend beschrieben ist, bestand in der Best. der aus einer bekannten Menge Ag gebildeten AgCl-Menge u. war sehr genau. Das At.-Gew. des Cl aus dem Meteoriten ergab sich als dasselbe wie das des ird. Cl. Als Mittelwert wurde für das At.-Gew. des Cl aus den Mineralien der Wert $35{,}457_{55} \pm 0{,}000_2$ erhalten, während der Wert für meteor. Cl zu $35{,}458_0 \pm 0{,}000_5$ gefunden wurde. Das Mittel der besten Ergebnisse mit ird. Cl ist $35{,}457_4$, welches ident. ist mit den genauesten Ergebnissen für meteor. Cl. Das At.-Gew. des ird. Cl nicht marinen Ursprungs ist dasselbe wie das des Cl des Meeres. Die Identität der At.-Geww. von meteor., marinem u. ird. aber nicht marinem Chlor ist ein weiterer Beweis zugunsten der Theorie von HARKINS (Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 856. Philos. Magazine [6] **42**. 332; C. **1918**. I. 59. **1922**. III. 313), daß die relative Menge der Isotopen stark bedingt ist durch die relative Stabilität der Isotopen, d. i. ihre Stabilität hinsichtlich B. als auch Zerfall, u. durch die Menge der Atomarten, aus denen sie gebildet wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 938—49. Chicago [Ill.], Univ.) JOSEPHY.

W. Herz, *Die Temperaturen gleicher Oberflächenspannungen.* (Vgl. S. 5.) Zusammenstellung der Tempp. von 46 Stoffen, bei welchen die *Oberflächenspannungen* derselben einen gleichen Wert annehmen. Es zeigt sich, daß die Reihenfolge der Tempp. gleicher Oberflächenspannung im allgemeinen der der krit. Tempp. folgt, daß aber im einzelnen deutliche Individualitäten hervortreten. Die Quotienten der Tempp. gleicher Oberflächenspannung liegen ziemlich nahe um einen Mittelwert u. ebenso die Quotienten aus diesen einzelnen Tempp. u. den kritischen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 160—62. Breslau, Univ.) ULMANN.

Albert Jaeger und **Heinz Winkelmann**, *Über die Reduktion des Kohlenoxyds unter gewöhnlichem Druck.* (Vgl. S. 3393.) An einem Ni-Bimsstein-Katalysator nach SABATIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 154) wurden aus dem 26% CO, 67% H_2 enthaltenden Ausgangsgase bei 220° 12% CH_4 u. 12% CO + CO_2, bei 245° 54% CH_4 u. 7% CO + CO_2, bei 250° 66% CH_4 u. 6% CO + CO_2 erhalten. Das Optimum der CH_4-B. lag in engen Grenzen bei 250°. Ein gemischter Cu-Ni-Katalysator gab nur 6% CH_4. C_2H_4-B. aus CO u. H_2 am Pd-Kontakt konnte nicht festgestellt werden. Beim Überleiten eines Gemisches von CO, HCl u. H_2 über einen auf 200—300° erhitzten Katalysator aus Cu_2Cl_2, Cu, Fe oder Ni wurde im Gegensatz zu CHURCH (F. P. 519649; C. **1921**. IV. 653) kein CH_2O erhalten. Beim Leiten von mit HCOOH-Dämpfen beladenem H_2 über Metalle bei niederer Temp., über indifferentes Material bei höherer

Temp. u. durch ein leeres Glasrohr bei 700—750° entstand CH_2O in erheblichen Mengen. Da sich aus CO u. H_2O-Dampf bei 320° an Kieselsäurehydrat deutliche Mengen HCOOH bildeten, war die Möglichkeit der Reduktion von CO zu CH_2O über die HCOOH bei Ggw. von H_2O gegeben. Bei 450° im Quarzrohr konnten auch bis 1,5% CO zu CH_2O umgesetzt werden. Bei höherer Temp. u. größerer Strömungsgeschwindigkeit des Gases (100 ccm/Min.) war die Ausbeute geringer. Über Cu-, Ni- u. Bimssteinkontakten, oder wenn der H_2O-Dampf durch N_2 oder H_2 ersetzt wurde, entstand kein CH_2O. — Der CH_2O wurde durch Jodtitration bestimmt. — Der für die Messung des zugesetzten H_2O-Dampfes benutzte Strömungsmesser war mit Paraffin gefüllt u. befand sich auf ca. 120°. — Der aus H_2S durch Cu oder Ni frei gemachte oder bei der Dehydrierung von Tetralin freiwerdende H_2 reduzierte CO bis 400° nicht zu CH_2O. Auch gelang es nicht, CH_2O durch Red. des im K_3FeCy_5CO gebundenen CO mit H_2 zu erhalten. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 55—62. 1925. Sep. Mülheim-Ruhr.) v. Wa.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

J. de Smedt, *Die Struktur des festen Ammoniaks mit Hilfe der Röntgenanalyse.* Vf. bestätigt im wesentlichen die Befunde von Mark u. Pohland (Ztschr. f. Krystallogr. **61**. 532; C. **1925**. II. 1250), jedoch weist er auf einige Unstimmigkeiten hin; so z. B. haben die genannten Forscher bei ihren Aufnahmen nicht die Cu-K β-Linie durch Absorption, wie es der Vf. getan hat, fortgeschafft, so daß sie nicht das deutliche Zusammenfallen der 110 α- u. der 111 β-Linie beobachten konnten. Ferner werden einige Abweichungen in der D. diskutiert, die nach Ansicht des Vf.s nicht den bei der Messung vorhandenen Tempp. zugeschrieben werden kann, da nach anderen Unterss. die D. sich nur ganz unwesentlich mit abnehmender Temp. verändert. Vf. hat auch die Linie 421 gefunden, welche auf den Aufnahmen von Mark u. Pohland nicht vorhanden war. Die Eigenschaft des festen Ammoniaks, die Ebene des polarisierten Lichtes zu drehen, wird von dem Vf. bestätigt. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] **11**. 655—60. 1925.) Haase.

Werner Kolhörster, *Zur Bestimmung der Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung.* Vf. stellt in einer Tabelle die Befunde über die Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung zusammen, darunter seine eigenen Ergebnisse, sowie die letzten von Millikan (vgl. S. 2430) u. von Myssowsky u. Tuwim (vgl. S. 2168). Die Befunde stimmen sämtlich gut überein. Die Ergebnisse der genannten Forscher werden kurz diskutiert u. einige Folgerungen daraus gezogen. (Ztschr. f. Physik **36**. 147—49. Berlin.) Haase.

J. S. Lattès und **Georges Fournier**, *Über die Absorption der β-Strahlen durch Materie.* (Vgl. S. 3119.) Vff. konnten die Gültigkeit der linearen Beziehung $\mu/\varrho = a + bN$ auf eine weitere sehr durchdringende β-Strahlung ausdehnen, für die die Konstanten die Werte $a = 3{,}66$ u. $b = 0{,}0348$ besitzen. Für die bisher untersuchten 4 Gruppen von β-Strahlen der verschiedensten Durchdringungsfähigkeit ist das Verhältnis a/b konstant gleich 105. Vff. schreiben daher jetzt das lineare Gesetz für den Massenabsorptionskoeffizienten von β-Strahlen ganz allgemein in der Form $\mu/\varrho = b\cdot(105 + N)$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 1135—36. 1925.) Philipp.

M. v. Laue und **H. Mark**, *Die Zerstreuung inhomogener Röntgenstrahlen an mikrokrystallinen Körpern.* Durch Verss. an *Aluminium-* u. *Diamantpulver* wird gezeigt, daß die Intensitätsverteilung des an diesen Stoffen gestreuten, weißen Röntgenlichtes ohne besondere Annahmen über die Atomstruktur erklärt u. berechnet werden konnte. Die Verss. wurden an einem Al-Stäbchen von 0,8 mm Durchmesser, das polykrystallin war u. keine Anisotropieerscheinungen zeigte, mit Hilfe weißen Röntgenlichtes (Öffnungskegel etwa 2—3°) ausgeführt u. der erhaltene Film ausphotometriert. Die Übereinstimmung mit den theoret. berechneten Werten ist bei kleinen Winkeln am größten, die Abweichung bei den großen Winkeln wird von den Vff. auf folgende, bisher nur

wenig berücksichtigte Faktoren zurückgeführt. Als solche Faktoren sei die Berücksichtigung der Intensität zwischen den Interferenzmaximis, des Fluorescenzvorganges, des Comptonschen Streuprozesses u. der Absorption der Strahlung in dem beleuchteten Präparat anzusehen u. bei der Beurteilung der räumlichen Verteilung der Streuintensität zu beachten. Die Verss. an dem Diamantpulver brachten eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit den theoret. berechneten Werten, zumal durch Wegblenden der höheren Frequenzen eine Störung durch die Comptonstrahlung nur in geringerem Maße zu befürchten war als bei dem Al. Der Intensitätsabfall zwischen 0 u. 90° ist hier weniger steil als bei dem Al, ebenso ist der Wiederanstieg bis 180° viel deutlicher zu erkennen. Im Falle des Diamantes ist die Übereinstimmung mit dem theoret. Errechneten unter Berücksichtigung der Fehlermöglichkeiten der Verss. recht gut. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **1926**. Physikal.-mathem. Kl. 58—72.) HAASE.

S. J. M. Allen, *Die Röntgenstrahlenabsorption von Wellenlängen bis herab zu 0,08 Å.* Vf. setzte seine frühere Arbeit (Physical Review [2] **24**. 1) fort, bis herab zu Wellenlängen von 0,08 Å. Als Strahlungsquelle diente auch hier die Coolidgeröhre bis zu einem Potential von 200000 Volt. An Stelle der üblichen Schlitzmethode wurde die von SOLLER angegebene Mehrfachschlitzmethode angewendet, wodurch eine zehnfach größere Intensität u. eine bessere Festlegung des Nullpunktes erzielt wurde. Die Absorptionsmessungen wurden in der üblichen Weise ausgeführt, daß die absorbierenden Medien so angeordnet wurden, daß keine Streustrahlung in die Ionisationskammer gelangen konnte. In Tabellen sind die Massenabsorptionskoeffizienten für C, Paraffin, Al, S, Fe, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, Sn, Ba, W, Pt, Au, Pb, Bi, Th, U, zusammengestellt, aus welchen man ersehen kann, daß die früheren Angaben (die Sprünge in den Absorptionswerten von den *L*- zu den *K*-Serien nehmen ständig ab mit zunehmender Ordnungszahl), bestätigt u. erweitert worden sind. Das abweichende Verh. des Paraffins in bezug auf seine Streuung, welche im Vergleich mit der der Kohle u. des Al wesentlich größer ist, wird durch den vielen Wasserstoff im Paraffinmol. erklärt. — Es wurden ferner Unterss. angestellt mit „End"-filtrierten Röntgenstrahlen von hoher Spannung. Die zwei Collimatoren wurden entfernt, die Ionisationskammer in die Nullage gebracht u. die Strahlen durch eine 1 cm dicke Zinnplatte u. eine 2 cm dicke Al-Platte filtriert. In den Strahlengang kam ein Kohleblock oder andere Elemente, u. es ergab sich eine Steigerung der Ionisation an Stelle einer Abnahme. Daraus wird gefolgert, daß die meisten Strahlen in Richtung der auffallenden Strahlen gestreut werden u. nur wenige senkrecht dazu. Werden dagegen die Collimatoren so angeordnet, daß ihre Ebenen senkrecht zueinander stehen, so findet man wieder das n. Verh. Die Ergebnisse dieser Verss. sind in einer Tabelle zusammengestellt, aus der das Gesagte hervorgeht. (Physical Review [2] **27**. 266—76. Cincinnati, Univ.) HAASE.

W. H. Mc Curdy und **A. Bramley**, *Änderungen im Brechungsindex von Helium, die durch Glimmentladung hervorgerufen werden.* Da nach der Lorentzschen Theorie die Ggw. angeregter Atome in einem Gase den Brechungsindex desselben ändern soll, so versuchten Vff. diese Änderung mit Hilfe eines Interferometers zu messen u. daraus womöglich auch die Konz. der sich im angeregten Zustande befindlichen Atome zu bestimmen. Die Verss. wurden an He durchgeführt u. erwiesen die Brauchbarkeit dieser Methode, wenn auch die Genauigkeit noch nicht sehr hoch war. (Physical Review [2] **27**. 314—17. Princeton, N. J. Palmer, Phys. Lab.) HAASE.

Erich Krause und **Willy Fromm**, *Die Atomrefraktion des Zinks in seinen Dialkylverbindungen und die Reindarstellung gemischter Zinkdialkyle.* Vff. vergleichen die Mol.-Refraktionen s. u. gemischter Zinkdialkyle u. finden, daß die Werte für die Atomrefraktion des *Zinks* mit der Größe der Alkylgruppen ansteigt, u. zwar von 8,271 im Diäthylzink bis zu 9,663 für H α im Di-i-amylzink. Gleichzeitig geben Vff. eine Methode zur Reindarst. gemischter Zinkdialkyle aus Alkylzinkjodid u. Alkyl-

magnesiumhaloiden. Die erhaltenen Verbb. sind unbeständig u. sehr empfindlich gegen erhöhte Tempp., Luft usw. Im Laufe einiger Tage lagern sie sich zum Teil in die s. Zinkdialkyle um. — *Diäthylzink* $(C_2H_5)_2Zn$, aus Äthylzinkjodid u. Phenylmagnesiumbromid, Kp.$_{9,5}$ 16°, D.$_4$ 1,245. — *Äthyl-n-propylzink*, $(C_2H_5)Zn(nC_3H_7)$, Kp.$_{10}$ 27°, D.$_4$ 1,1558, M_D 34,293. — *Dipropylzink*, $(nC_3H_7)_2Zn$, Kp.$_{10}$ 48°, M_D 39,259, D.$_4$ 1,1034. — *Äthyl-i-butylzink*, $(C_2H_5)Zn(C_4H_9)$, Kp.$_{11}$ 48°, D.$_4$ 1,0861, M 39,272. — *n-Propyl-i-butylzink*, $(C_3H_7)Zn(C_4H_9)$, Kp.$_9$ 52°, D.$_4$ 1,0465, M 44,053. — *Di-i-butylzink*, $(C_4H_9)_2Zn$, Kp.$_{10}$ 55°, D.$_4$ 1,0080, M 48,782. — *i-Butyl-i-amylzink*, $(C_4H_9)\cdot Zn(C_5H_{11})$, Kp.$_{11}$ 84°, D.$_4$ 1,0058, M 53,517. — *Di-i-amylzink*, $(C_5H_{11})_2Zn$, Kp.$_{10}$ 102°, D.$_4$ 0,9939, M 58,303. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 931—34. Berlin, Techn. Hochschule.) RAECKE.

Erich Krause, *Die Atomrefraktion und Atomdispersion des Quecksilbers im Quecksilberdimethyl und Quecksilberdiäthyl.* Vf. findet, daß die Atomrefraktion u. die Atomdispersion des *Quecksilbers* ähnlich der des Zn (vgl. vorst. Ref.) in den Quecksilberdialkylen mit der Größe der Alkylgruppen ansteigt, u. zwar von $AR_{H_\alpha} = 12\cdot148$ im Dimethylquecksilber bis $AR_{H_\alpha} = 12\cdot442$ im Diäthylquecksilber. Eine ähnliche Gesetzmäßigkeit gilt auch für die Dialkylverbb. des *Cadmiums* u. die Tetraalkylarylverbb. des *Zinns* u. *Bleis*. — *Dimethylquecksilber*, $(CH_3)_2Hg$, aus $HgBr_2$ u. CH_3MgBr, Kp.$_{761}$ 92° (unkorr.), D.$_4$ (Vak.) 3,0836, M_D 23,717. — *Diäthylquecksilber*, $(C_2H_5)_2Hg$, aus $HgBr_2$ u. C_2H_5MgBr, Kp.$_{16}$ 57°, D.$_4$ (Vak.) 2,4660, M_D 33,262. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 935—36. Berlin, Techn. Hochschule.) RAECKE.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

K. C. Sen, *Elektrische Erscheinungen an Grenzflächen.* Anführung einiger Daten über die Potentialdifferenz zwischen zwei Phasen bei verschiedenen kataphoret. u. elektroosmot. Verss., welche die in einer früheren Mitt. (S. 1122) behandelte Erscheinung des *Ionenantagonismus* näher beleuchten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 221—24. Allahabad [Indien], Univ.) ULMANN.

A. Gutbier, *Thermische Kolloidsynthesen.* (Experimentelle Mitarbeit von **Richard Köhler**.) Mit Hilfe einer aus Quarzglas gefertigten App., welche es gestattet, überhitzten S-Dampf in ein Dispersionsmittel einzuleiten, gelingt es Vf., aus besonders gereinigtem S in W. weiße, milchig trübe u. undurchsichtige Präparate von *kolloidem S* darzustellen. Die ausgesprochen hydrophoben Sole zeigen das Tyndallphänomen u. erweisen sich ihrem ganzen Verh. nach als polydispers. Die Haltbarkeit der Präparate schwankt zwischen 2—6 Wochen u. ist abhängig vom Gehalt an kolloid-disperser Phase; die S-reichsten Systeme enthielten 0,082% S. Unters. der D., Oberflächenspannung u. Zähigkeit ergaben Werte, die von denen des Dispersionsmittels nur ganz unbedeutend abwichen. Im Coehnschen App. tritt Wanderung nach der Anode auf. Änderung der Temp. wirkt nicht ohne weiteres zerstörend. Ionen koagulieren nur mit geringer Geschwindigkeit, außer OH′, welches chem. wirkt. Verss. mit Schutzkolloiden führten zu keinem Ergebnis. — In frischen S-Solen läßt sich H_2S in geringen Mengen nachweisen, ist aber nicht mehr festzustellen in der nach erfolgter Koagulation durch $^1/_{10}$-n. $LaCl_3$-Lsg. (vgl. E. HEINZE, Journ. f. prakt. Ch. [2] **99**. 109; C. **1919**. III. 473) filtrierten Fl. Dieselbe wurde von Vf. nach der Vorschrift von F. FOERSTER u. Mitarbeitern näher untersucht. (Vgl. FOERSTER u. HORNIG, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **125**. 86; C. **1923**. I. 571; FOERSTER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **139**. 246; **141**. 228; C. **1925**. I. 209; FOERSTER u. KUBEL, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **139**. 261; C. **1924**. II. 2640; NOACK, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **146**. 239; C. **1925**. II. 2134.) Nachgewiesen wird *H_2SO_4* u. *Polythionsäuren*, von diesen sicher *Pentathionsäure*; auch H_2SO_3 wird von Vf. vermutet. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 163—79. Jena, Univ.) ULMANN.

Heinrich Kraut, *Zur Chemie der Tonerdehydrogele.* Im Anschluß an die Arbeiten von WILLSTÄTTER u. KRAUT (S. 1374 ff. u. früher) gibt Vf. einen Überblick über die Chemie der Tonerde-Hydrogele, die Untersuchungsmethoden der *Hydroxydgele* u. Darst. u. Eigenschaften chem. einheitlicher *Tonerdehydrogele.* — In nachstehender Tabelle wird eine vergleichende Übersicht der Tonerdesorten u. eine Zusammenstellung der Versuchsresultate gegeben:

	Wasser-Gehalt in %[1]	Formel	Aussehen	Löslichkeitsgrenze in Salzsäure kalt	Salzsäure warm	Natronlauge kalt	Natronlauge warm	Adsorptionsvermögen Größenordnung	Adsorptionsvermögen Selektion[2]
Orthohydroxyd									
α	53	$Al(OH)_3$	weiß, flockig etwas plastisch	0,1%	0,1%	0,4%	0,1%	sehr groß	wenig selektiv
β	43–51	$4\,Al(OH)_3 - 3\,H_2O + x\,H_2O$	gelbstichig plastisch, kompakt	10%	0,1%	0,4%	0,1%	etwas kleiner als α	sehr selektiv
γ	53	$Al(OH)_3$	weiß, flockig etwas plastisch	37%	1%	—[3]	0,1%	wie α	noch weniger selektiv als α
Mineralisiert	53	$Al(OH)_3$	weiß, pulvrig	—	5%	—	4%	sehr klein	?[3]
aus Aluminat	53	$Al(OH)_3$	weiß, pulvrig	15%	?	—	30%[4]	sehr klein	?
Polyhydroxyd									
B	39–43	$[4\,Al(OH)_3 - 3\,H_2O] + 2\,H_2O$ bis $[8\,Al(OH)_3 - 7\,H_2O] + 4\,H_2O$	gelbstichig sehr plastisch	—	5–10%	—	0,1%	wie γ	?
A	22–27	$4\,Al(OH)_3 - 3\,H_2O$ bis $8\,Al(OH)_3 - 7\,H_2O$	rötlichgelb sehr plastisch	—	37%	—	30%[4]	etwas kleiner als B	?
Metahydroxyd	18	AlOOH	graustichig, mehr plastisch als flockig	—	—	—	?	klein	noch selektiver als β

[1]) Ber. auf Al_2O_3. — [2]) Gegenüber dem Gemisch von Invertin u. Maltase. — [3]) — bedeutet nicht merklich l., ? nicht geprüft. — [4]) Nächstniedere Konzz. nicht geprüft.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. **1926**. 64—80. München, Bayer. Akad. d. Wiss.) BUSCH.

K. Nishikawa, *Zur Kolloidchemie der Tone und Kaoline.* Unterss. über die *Viscosität* verschiedener *Tone* zeigte, daß das Hagen-Poiseuillesche Gesetz im allgemeinen annähernd gilt, u. zwar um so genauer, je größer die Fließgeschwindigkeit ist, u. je verdünnter die Suspension angewandt wird. Unterschiede in den Viscositäten verschiedener Tone treten erst hervor, wenn man zu kleinen Drucken u. damit zu kleinen Geschwindigkeiten übergeht, wenn man in das Gebiet der „*Strukturviscosität*" kommt. Hier liegt nicht nur ein gutes Kennzeichen des Abbindens, sondern es ergibt sich auch eine gute analyt. Unterscheidungsmethode für Tone verschiedener Herkunft. Vf. bestimmt empir. eine Kennzahl für die Strukturviscosität. — Ein Vergleich verschiedener Materialien ergab, daß die Gewichtsverluste beim Trocknen bezw. beim Brennen annähernd die gleichen sind, während die Volumenabnahme große Unterschiede aufwiesen. (Kolloid-Ztschr. **38**. 328—33. Keijo [Japan], Leipzig, Univ.) Ulm.

Tsuruji Kuroda, *Die Oberflächenwirkung der Silbersalze, als Kolloidphänomen mikroskopisch dargestellt.* Mkr. Demonstration der Ag-Wrkg. auf die Mundschleimhaut. (Vierteljahrsschr. f. Zahnheilk. **41**. 96—110. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 270. Ref. Behrens.) Oppenheimer.

S. Mokruschin und **O. Essin**, *Über die elektrische Adsorption.* (Vgl. S. 605.) Vff. versuchen die *elektr. Adsorption* vom Standpunkt der Wahrscheinlichkeitstheorie zu erklären, wobei die adsorbierten Moll. als „Dipole" angesehen werden u. das Adsorbendum als eine Fläche die eine Ladung trägt. Die von Vff. abgeleitete Gleichung $a = S/N \cdot (1 - {}^1/_{2\beta})$ (a = Zahl der adsorbierten Moll., N = Avogadrozahl, S = Zahl der „Elementarflächen" S_0, die die gegebene reale Fläche des Adsorbendum $S\infty$ bilden, β = ein durch die Konz. der Lsg. bestimmter Wert der Molekelzahl) erwies sich in voller Übereinstimmung mit den Verss. von S. Ghosh u. N. R. Dhar. (Kolloid-Ztschr. **35**. 144; C. **1924**. II. 2517.) (Kolloid-Ztschr. **38**. 307—10. Swerdlowsk, Uraler Polytechn. Inst.) Ulmann.

Heinrich Herbst, *Über einige physikalische Eigenschaften von aktiven Kohlen und über die Wärmetönung beim Benetzen der aktiven Kohlen mit Flüssigkeiten.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **115**. 204; C. **1921**. III. 390.) Nach Vf. beruht die Erscheinung der *Adsorption* bei *aktiver Kohle* nicht auf einer Oberflächenwrkg., sondern sie hängt ab von der Anzahl der vorhandenen aktiven, frei zugänglich gelagerten u. nicht abgesättigten C-Moll. Die Adsorption wird im allgemeinen von einer Wärmetönung begleitet, so auch bei Benetzung einer Kohle mit einer Fl. Die vom Vf. gemessene *Benetzungswärme* ist um so größer, je größer die Aktivität der Kohlensorte ist. Sie beträgt bei Benetzung mit W. bei einer Kohle von 100% Aktivität 50 cal pro 1 g. Bzl. gibt noch um einiges höhere Werte. (Kolloid-Ztschr. **38**. 314—21. Jena.) Ulmann.

V. R. Main, *Die Viscosität wässeriger Natriumsilicatlösungen.* Zur Best. der Viscosität von verschieden konz. Natriumsilicatlsgg. bediente sich der Vf. des Ostwaldschen u. des Ubbelohdeschen App. Der letztere lieferte stets höhere Werte. Die Eichung erfolgte mit reinem W. Die Viscosität-Konzentrationskurven weisen die gleichen Eigenschaften wie die der lyophilen Sole auf, das Abbiegen der Kurve ist von dem Verhältnis $Na_2O : SiO_2$ abhängig, u. zwar stärker bei viel SiO_2 enthaltenden Lsgg. Aus Viscositätsmessungen ist ferner auch der Einfluß zu erkennen, den die Zugabe von SiO_2 zu NaOH-Lsgg. bewirkt; anfänglich nimmt die Viscosität nur langsam zu, aber sobald das Verhältnis von $Na_2O : SiO_2 = 1 : 2$ überschritten ist, sehr rasch. Der Temp.-Einfluß wird durch eine lineare Beziehung dargestellt. Aus allem wird geschlossen, daß Natriumsilicatlsgg. unterhalb des Verhältnisses $1 : 2 = Na_2O : SiO_2$ nicht kolloidal sind, darüber dagegen werden kolloidale Aggregate gebildet, deren Größe u. Natur von der Konz. der Lsg. abhängig ist. (Journ. Physical Chem. **30**. 535—61. London, Univ. Coll.) Haase.

B. Anorganische Chemie.

M. L. Nichols und **I. A. Derbrigny**, *Die Reduktion von Stickoxydul.* Die Red. des *Stickoxyduls* erfolgte durch das Hindurchperlen des Gases durch wss. Lsgg. der Reduktionsmm. Als solche dienten *Titanochlorid, Zinnchlorür* u. *Natriumsulfit.* Die Gesamtheit des Stickoxyduls wurde durch langsame Verbrennung an einem erhitzten Pt-Draht im Gemisch mit H_2 vorgenommen. Die Abhängigkeit der Reduktionsmm. von der Temp. u. der Acidität wurde untersucht u. gefunden, daß das Stickoxydul unter B. von Ammoniak, Hydroxylammin, u. Stickstoff zers. wird u. zwar in abnehmendem Maße mit steigender Temp. u. zunehmender Acidität. Die Reduktionswrkg. läuft parallel mit zunehmender Konz. des reduzierenden Agenz. Platiniertes Pt befördert in $TiCl_3$-Lsgg. die Red. Einige Verss. wurden auch mit *schwefliger Säure* ausgeführt, doch wurde dieses Reduktionsmittel verlassen, weil dessen Konz. zu inkonstant war. — Der Verlauf der Rk. wird von dem Vf. als ein Hydratisierungsprozeß aufgefaßt nach folgendem Schema: $N_2O + H_2O = (NOH)_2$; $(NOH)_2$ wird dann sekundär zersetzt. (Journ. Physical Chem. **30**. 491—506. Cornell Univ., Baker Lab. of Chemistry.) Haase.

Wilhelm Moldenhauer, *Über die Vereinigung von Phosphor und Stickstoff unter dem Einfluß elektrischer Entladungen.* Unter Mitarbeit von **H. Dörsam**. Vf. beschreibt eine Methode u. einen App., um *P* u. *N* unter der Wrkg. der Entladungen eines Induktors miteinander zu vereinigen. Unter den Versuchsbedingungen reagiert roter P nicht mit N, sondern nur weißer. Die Trennung des Gemisches von weißem u. entstandenem roten Phosphor u. Phosphornitrid erfolgt durch Lösen des weißen P in CS_2 u. Sublimieren des roten P bei 500—550° unter einem Druck von ca. 12 mm. Das entstandene *Phosphornitrid* PN ist ein leichtes, gelbbraunes Pulver, unl. in allen Lösungsmm.; es ist nur durch Kochen mit konz. H_2SO_4 oder durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd aufzuschließen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 926—31. Darmstadt, Techn. Hochschule.) Raecke.

Hans Tropsch und **Walter Krönig**, *Beobachtungen über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisenoxyd.* Der bei 720° durch Fe_2O_3 aus CO abgeschiedene C ist zumeist freier C u. nur zum kleinen Teil als Carbid gebunden: Durch Salzsäure lassen sich nur geringe Mengen KW-stoffe erhalten, der übrige C bleibt unverändert. Die Abscheidung des C steigt allmählich von 0—9% u. darüber hinaus. Ein Gebiet schnellerer Abscheidung konnte im Gegensatz zu Hilpert (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1281; C. **1915**. II. 387) nicht festgestellt werden. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 46—48. 1925. Sep. Mülheim-Ruhr.). v. Wangenheim.

G. Tammann und **G. Siebel**, *Die spektrometrische Messung der Dickenzunahme von Anlaufschichten.* (Vgl. S. 608.) Vermittelst einer näher beschriebenen Versuchsanordnung messen Vff. auf spektrometr. Wege die Dickenzunahme der Anlaufschicht bei *Ni* in Luft u. *Cu* in O_2, N_2-O_2-Gemischen u. Luft, bei verschiedenen Tempp. Das exponentielle Anlaufgesetz bei Ni u. das abweichende Verh., welches man bei Cu beobachtet, wird versucht zu deuten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 149—59. Göttingen, Univ.) Ulmann.

K. Jabłczyński und **W. Wiechowski**, *Über Stannophosphate. Tertiäres Stannophosphat,* $Sn_3(PO_4)_2$, gelang es Vff. nicht nach den Angaben von Lensen (Liebigs Ann. **114**. 113) zu erhalten, wohl aber fällt es aus beim Eingießen einer 10%ig. Lsg. von Na_2HPO_4 in eine mit wenig H_2SO_4 angesäuerte Lsg. von $SnSO_4$. Weiße, amorphe Substanz, an der Luft beständig, in W. unl., ll. in verd. Mineralsäuren u. in Alkalilaugen; $D.^{17,4}_4 = 3,823$. — *Secundäres Stannophosphat,* $SnHPO_4$. Durch Lösen von Sn in überschüssiger H_3PO_4 (D. 1,23) in der Wärme, wobei langsam W. zugegeben wird, damit die Lsg. nicht zu dick wird. Beim Erkalten bilden sich große, stark lichtbrechende,

sechsseitige Tafeln. Eine zweite Modifikation wird erhalten, indem man nach Lösen des Sn in H_3PO_4 (D. 1,7) in die konz. Lsg. schnell h. W. einrührt; feiner seidenglänzender Nd., u. Mk. Schiffchenform. Das $SnHPO_4$ ist an der Luft beständig, ll. in verd. Mineralsäuren, in Alkalilaugen erst bei Überschuß, in NH_3 unl., $D.^{15,5}_4$ 3,476. — *Primäres Stannophosphat*, $Sn(H_2PO_4)_2$. $SnHPO_4$ wird mit H_3PO_4 (D. 1,7) so lange bei 140° erwärmt, bis die Wasserdampfentw. fast aufhört. Beim Abkühlen im Exsiccator über P_2O_5 bilden sich große, stark lichtbrechende Rhomben. In Berührung mit W. tritt momentan Hydrolyse ein, an der Luft werden die Krystalle sofort matt, indem Umwandlung in $SnHPO_4$ eintritt. $D.^{22,8}_4$ 3,167. — *Stannopyrophosphat*, $Sn_2P_2O_7$, wird erhalten durch längeres Erhitzen (6 Stdn. in einer CO_2-Atmosphäre) von $SnHPO_4$ bei 350—400°. Amorph, an Luft beständig, in W. unl., langsam l. in verd. Mineralsäuren, schnell in konz., Alkalilaugen lösen erst bei Überschuß. $D.^{16,4}_4$ 4,009. — *Stannometaphosphat*, $Sn(PO_3)_2$ wird aus $Sn(H_2PO_4)_2$ erhalten durch Erhitzen (5 Stdn.) bis zu 390°. Glasige, amorphe, sehr hygroskop. Substanz, unl. in W. u. verd. Säuren, langsam in konz. $D.^{22,8}_4$ 3,380. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 207—12. Warschau, Univ.) Ul.

D. Organische Chemie.

A. Steopoe, *Beitrag zur Kenntnis der Oxydation organischer Substanzen mittels Kupferoxyd.* Im Gegensatz zum gewöhnlichen schweren *Kupferoxyd*, wie es durch Veraschen von Cu-Salzen oder Oxydation von Cu erhalten wird, ist das aus $Cu(OH)_2$ in sd. W. entstehende CuO, welches Vf. „leichtes CuO" nennt, ein viel energischeres Oxydationsmittel. Z. B. wird ersteres erst von 180° ab, letzteres schon von 130° ab von H reduziert. Wegen seiner feinen Verteilung u. geringen D. ist das leichte CuO besonders für die Oxydation organ. Substanzen geeignet, da es in der Schmelze nicht zu Boden sinkt u. infolgedessen eine große Oberfläche darbietet, so daß die Substanz schnell u. vollständig oxydiert wird. Es ist bedeutend wirksamer als z. B. MnO_2, PbO_2 oder PbO. Zu seiner Darst. wird eine sd. $CuSO_4$-Lsg. nach u. nach mit NaOH gefällt, der Nd. gewaschen u. bei höchstens 120° getrocknet. Erhitzt man solches CuO mit einer organ. Substanz schnell auf hohe Temp., so tritt explosive Oxydation unter Red. des CuO zu Cu ein, während bei tieferen Tempp. das CuO nur bis zu Cu_2O reduziert wird. Man ermittelt daher in einem Vorvers. für jede Substanz die Explosionstemp. u. bleibt bei den Oxydationsverss. ca. 50° unter derselben. Man kann die zu heftige Oxydation auch durch Zusatz inerter Substanzen, z. B. $BaSO_4$, vermeiden. Man fällt aus der $CuSO_4$-Lsg. erst das SO_4'' mit $BaCl_2$ aus u. schlägt auf dem $BaSO_4$ gleich darauf das CuO nieder, wodurch ein sehr fein verteiltes u. oxydativ wirksames, keine Explosionen verursachendes Reagens erhalten wird. Nach beendigter Oxydation muß die M. vollständig abkühlen, bevor sie der Luft ausgesetzt wird, da sich sonst das Cu_2O heftig, oft bis zur Entzündung der M. oxydiert. — Oxydation von *Paraffin*. Entflammung mit CuO bei 280°. Ohne geeigneten Zusatz ist die Wrkg. sehr schwach, da das CuO zusammenklebt. Als Zusätze wurden $BaSO_4$, Na_2CO_3 u. NaOH benutzt. Günstigste Temp. 230—240°. Es treten 3 Rkk. ein: völlige Verbrennung, B. von Fettsäuren u. B. eines niederen Paraffins. $BaSO_4$ u. besonders Na_2CO_3 begünstigen die erste Rk., NaOH verhindert diese u. begünstigt die beiden anderen Rkk., so daß sich das niedere Paraffin wahrscheinlich durch Abspaltung von CO_2 aus den Fettsäuren bildet. — Oxydation von *α-Naphthylamin*. Entflammung mit CuO oberhalb 300°. Die Oxydation mit schwerem CuO besitzt folgende Nachteile: Da die Rk. erst bei ca. 300° einsetzt, bilden sich reichlich sekundäre Zers.-Prodd.; die Berührungsfläche zwischen Substanz u. Agens ist klein, so daß viel Substanz unangegriffen bleibt. Mit leichtem CuO beginnt die Rk. schon bei 125°; das Agens bleibt während der ganzen Rk. fein verteilt, so daß diese schon in ca. 5 Min. vollendet ist. Man nimmt am besten nicht mehr als die berechnete Menge CuO (Red. zu Cu_2O vorausgesetzt). Als Rk.-Prodd.

erhält man außer CO_2, NH_3 u. H_2O ein Gemisch von *Indulinen*, *as. Naphthazin* u. höheren Kondensationsprodd. Das Mengenverhältnis dieser Prodd. hängt nicht von der Dauer des Erhitzens, sondern allein von der Höhe der Temp. ab. Bei 140—145° entstehen hauptsächlich Induline, deren Menge bei höherer Temp. stark abnimmt, während die des Naphthazins (bis zu 10%) u. besonders der höheren Prodd. zunimmt. Zur Gewinnung des Naphthazins arbeitet man am besten bei 220—225° (5 Min.), extrahiert mit A. u. unterwirft den Extrakt der Sublimation. — Ein zum Vergleich mit PbO ausgeführter Vers. zeigt die Nachteile dieses Agens gegenüber CuO. — Im theoret. Teil gibt Vf. an Hand neuerer Anschauungen eine Erklärung für die leichte B. von as. Naphthazin sowohl aus α- wie aus β-Naphthylamin. — *as. Naphthazin*, $C_{20}H_{12}N_2$, gelbe Krystalle aus Nitrobenzol, F. 281°. — *Nitroderiv.*, $C_{20}H_{11}O_2N_3$. Mit der berechneten Menge KNO_3 in konz. H_2SO_4 unter Kühlung. Nach Umkrystallisieren aus Nitrobenzol u. Auskochen mit Eg. mikrokrystallines Pulver, F. 304—308°. — *Dinitroderiv.*, $C_{20}H_{10}O_4N_4$. Darst. analog. Mkr. gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 330—332°, also ident. mit der bekannten Verb. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucuresti **27**. 11—40. 1924. Bukarest, Univ.) LINDENBAUM.

Stefan Goldschmidt und **Walter Schön**, *Über den Mechanismus der Wurtz-Fittigschen Synthese.* Um zu dem II. entsprechenden *o,o'-Dikresol* zu gelangen, haben Vff. nach Mißerfolgen in anderer Richtung schließlich auf den *Jodkresoläthyläther* I. Na zur Einw. gebracht. Die Umsetzung verläuft kompliziert, u. zwar verschieden, je nachdem man in PAe. oder Ä. arbeitet. In PAe. werden außer ca. 35% *o-Kresoläthyläther* drei Verbb. $C_{18}H_{22}O_2$ (Verkettung zweier Moll. I. unter Herausnahme des J) u. eine Verb. $C_{27}H_{32}O_3$ (Verkettung dreier Moll.) erhalten. Die Verbb. $C_{18}H_{22}O_2$ entsprechen nach Eigenschaften u. OC_2H_5-Bestst. wahrscheinlich den Formeln II., III. u. IV., während sich für die Verb. $C_{27}H_{32}O_3$ vorläufig keine Formel aufstellen läßt. In Ä. entstehen ca. 65% o-Kresoläthyläther, etwas II. u. ein Prod., in dem nach der Analyse 5 Kerne verkettet sein könnten, während die Mol.-Gew.-Best. dafür spricht, daß trotz einheitlichem Kp. ein Gemisch einer Verb. $C_{27}H_{32}O_3$ u. einer J-haltigen Verb. V. vorliegt. Es ist bemerkenswert, daß diese J-Verb. nicht in PAe. entsteht. — Nach den Unterss. von SCHLUBACH u. GOES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2889; C. **1923**. I. 229) bilden sich bei der WURTZ-FITTIG-Synthese zweifellos in erster Phase Na-Alkyle bezw. -Aryle (A). Die weitere Umsetzung soll nach genannten Autoren über die freien Radikale (B), kann aber auch ohne letztere erfolgen (C). Die B. der unerwarteten Rk.-Prodd. — z. B. aus C_6H_5Br oder I. — läßt sich mittels der von SCHORIGIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2723 [1908]) aufgefundenen Rk. erklären, nach der sich Na-Alkyle u. aromat. KW-stoffe zu Na-Arylen u. aliphat. KW-stoffen umsetzen. Ihre allgemeinste Fassung erhält diese Rk. in der Gleichung D. Sie wird bei beweglichem

$$R\cdot Na + R'\cdot Hal \begin{cases} R\cdot Hal + 2Na = R\cdot Na + NaHal & (A) \\ NaHal + R + R' \longrightarrow R\cdot R' & (B) \\ NaHal + R\cdot R' & (C) \end{cases}$$

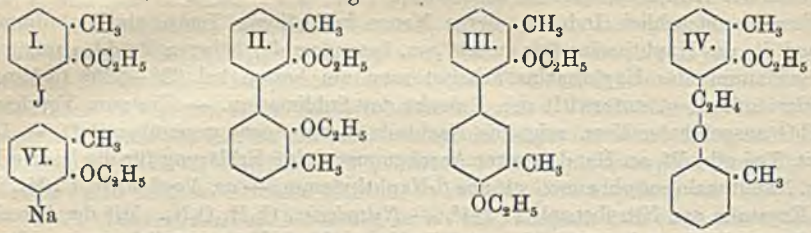
$$R\cdot Na + R'\cdot H \rightleftharpoons R'\cdot Na + R\cdot H \quad (D)$$

Hal völlig zurücktreten (Halogenalkyle), sich aber bei reaktionsträgem Hal mehr oder weniger stark bemerkbar machen (C_6H_5Br, I.). Im vorliegenden Falle entsteht zuerst VI. Dann treten folgende Rkk. ein: VI. + I. ⟶ II. — VI. + I. ⟶ o-Kresoläthyläther + VII. — VII. + I. ⟶ V. — VI. + o-Kresoläthyläther ⟶ VIII. u. IX. — VIII. + I. ⟶ III. — IX. + I. ⟶ IV. — Die reichliche B. des o-Kresoläthyläthers in Ä. erklärt sich wie folgt (SCHORIGIN):

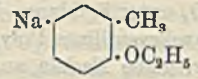
$$R\cdot Na + C_2H_5\cdot O\cdot C_2H_5 \longrightarrow R\cdot H + Na\cdot C_2H_4\cdot O\cdot C_2H_5 \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_5\cdot ONa.$$

Die Annahme von Radikalen hat man mit dem Auftreten scheinbarer Disproportionierungsprodd. im Sinne der Gleichung $R + R' = (R - H) + (R' + H)$ begründet. Wie aber oben gezeigt, läßt sich die B. des o-Kresoläthyläthers auch ohne Annahme eines Radikals gut erklären. Auch andere Erscheinungen, z. B. die wenig glatte Syn-

these des Diphenyls, die recht glatte des Propylbenzols, sprechen gegen die Radikalhypothese. Der Verlauf der Wurtz-Fittig-Synthese läßt sich durch die Rkk. *A*, *C* u. *D* lückenlos zum Ausdruck bringen.



V. $C_6H_2(CH_3)(OC_2H_5)(J)$ | $C_6H_3(CH_3)(OC_2H_5)$

VIII. 

VII. $C_6H_2(CH_3)(OC_2H_5)(J)(Na)$

IX. $C_6H_4(CH_3)(OC_2H_4 \cdot Na)$

Versuche. *3-Jod-2-äthoxy-1-methylbenzol*, $C_9H_{11}OJ$ (I.). Man diazotiert 3-Amino-2-kresoläthyläther als fein verteiltes Sulfat, gibt NaJ zu u. trägt Cu-Paste ein. Nach Dampfdest. Kp.$_{13}$ 127—128°. — Die Rk. von I. mit Na in Ä. wird durch einen Tropfen C_2H_5Br aktiviert u. durch Kochen vollendet, das Prod. im Vakuum, dann Hochvakuum fraktioniert. Erhalten: 1. *o-Kresoläthyläther*, $C_9H_{12}O$. — 2. II. (vgl. unten). — 3. *Gemisch von 50% $C_{27}H_{32}O_3$ + 50% $C_{18}H_{21}O_2J$* (V.), Öl, Kp.$_1$ 230—235°. — Die Umsetzung in PAe. verläuft zu Anfang heftiger. Erhalten: 1. o-Kresoläthyläther. — 2. *Dikresoläthyläther*, $C_{18}H_{22}O_2$ (III.), Nadeln aus A., F. 53°. — *2,4'-Dioxy-3,3'-dimethyldiphenyl*, $C_{14}H_{14}O_2$. Aus III. mit HJ (D. 1,78) in sd. Eg. Krystalle aus PAe., F. 110°, ll. in A., Bzl., Chlf., NaOH, wl. in PAe., CCl_4. Die äth. Lsg. färbt sich mit PbO_2 braunrot. — 3. *Dikresoläthyläther*, $C_{18}H_{22}O_2$ (II.), Blättchen aus A., F. 85°, durch HJ schwer verseifbar. — *2,2'-Dioxy-3,3'-dimethyldiphenyl*, $C_{14}H_{14}O_2$, Nadeln aus PAe., F. 108°, nach Sublimation 113°, ll. in A., Ä., Bzl., h. NaOH, wl. in PAe., k. NaOH. Die äth. Lsg. gibt bei —78° mit PbO_2 schnell verschwindende Violettfärbung. — 4. *Verb. $C_{18}H_{22}O_2$* (IV.), Öl, Kp.$_{12}$ 205—207°. Gibt mit HJ in sd. Eg. *o-Kresol*. — 5. *Verb. $C_{27}H_{32}O_3$*, Öl, Kp.$_{12}$ 240—245°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 948—55. Würzburg, Univ. u. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

C. F. van Duin, *Die Einwirkung von anorganischen Jodiden auf α,β-Dibromverbindungen. II. Über den allgemeinen Charakter der Reaktion und den Einfluß von Substituenten.* (I. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **43**. 341; C. **1924**. II. 185, ferner Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 585; C. **1925**. I. 1859.) Vf. hat übersehen, daß Biilmann (Rec. trav. chim. Pays-Bas **36**. 319; C. **1918**. I. 1148) sich mit demselben Thema beschäftigt u. aus seinen Verss. den Schluß gezogen hat, daß es sich um eine bimolekulare Rk. handelt. Vf. hält jedoch das von Biilmann angewandte Verf. nicht für einwandfrei u. ist nach wie vor der Ansicht, daß die Rk. als trimolekulare anzusehen ist. — An einem großen Versuchsmaterial wird gezeigt, daß die Rk.:

$$R \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot R' + 2\,MeJ = R \cdot CH : CH \cdot R' + J_2 + 2\,MeBr$$

allgemeinen Charakter besitzt. Man läßt die *α,β-Dibromverb.* u. 4 Moll. KJ in 90°/ig. A. oder Essigsäure bei Zimmertemp. aufeinander wirken, bis die J-Abscheidung beendet ist, u. entfernt das J mit konz. Thiosulfatlsg. Für die präparative Darst. von Äthylenderivv. wird man zwar das Verf. von v. Braun (Einw. von Mg auf die Dibromide in absol. Ä.) meist vorziehen. Wenn aber dies Verf. — z. B. wegen B. einer Organomagnesiumverb. — versagt, so wird man das Verf. des Vf. mit gutem Erfolge benutzen können, besonders wenn man schon zu Anfang Thiosulfat zugibt, um jede Nebenwrkg. durch das J auszuschalten. Zur Darst. u. Reinigung der Dibromide sind möglichst OH-freie Lösungsmm. zu benutzen, besonders wenn aktivierende Gruppen zugegen sind. — Um den Einfluß von Substituenten auf die Rk.-Geschwindigkeit kennen zu lernen, war es zur Erlangung vergleichbarer Werte nötig, Messungen bei

verschiedenen Konzz. auszuführen, sowohl wegen der verschiedenen Wrkg. von J' u. nicht dissoziiertem Jodid als auch wegen des katalyt. Einflusses des Kations. Es ist unmöglich, beide Einflüsse getrennt zu bestimmen. Wenn jedoch das Verhältnis der bei verschiedenen Konzz. erhaltenen Rk.-Konstanten für sämtliche Verbb. das gleiche ist, so sind auch die Konstanten selbst miteinander vergleichbar. Die Messungen wurden in wss.-alkoh. Lsg. mit n. u. $^1/_2$-n. KJ bei 25° ausgeführt u. haben folgendes ergeben: 1. Das Verhältnis der Rk.-Konstanten verändert sich — von einigen Ausnahmen abgesehen — nur in engen Grenzen. 2. C_6H_5, CO_2H, CO_2R u. $COCH_3$ wirken beschleunigend, Br verzögernd, u. zwar nach folgender Ordnung: $COCH_3 > C_6H_5$, $CO_2CH_3 > CO_2C_2H_5$, $CO_2H > H > Br$. 3. Die Konfiguration spielt eine wesentliche Rolle; die Konstante der meso-Dibrombernsteinsäure ist viel höher als die der rac. Säure. [Für sämtliche anderen Dibromverbb. wurde gleiche Konfiguration angenommen, da alle durch Addition von Br an die trans-Äthylenverbb. dargestellt wurden.] 4. Zwei CO_2H-Gruppen (Dibrombernsteinsäuren) beschleunigen nicht entsprechend mehr als eine, sondern neutralisieren sich mehr oder weniger, je nach der Konfiguration. Dies ist mittels der Theorie von der induzierten abwechselnden Polarität wohl zu verstehen, da der Einfluß der O-Atome des CO_2H auf das α-ständige Br dem auf das β-ständige Br entgegengesetzt ist.

Präparativ ist folgendes mitzuteilen: *Zimtsäureäthylester*, E. 7,5°. — *p-Methoxydibromhydrozimtsäureäthylester*, $C_{12}H_{14}O_3Br_2$, F. 115° (korr.). — *3,4-Methylendioxydibromhydrozimtsäure*, F. 151—152° (korr.). — *Äthylester*, F. 89—90° (korr.). — *Dimethylkaffeesäure*. Aus Veratrumaldehyd, Essigester u. Na. Ausbeute 80%. — *Dibromid*, $C_{11}H_{12}O_4Br_2$, Krystalle aus Ä. + PAe., F. 149° (korr.). — *α-Cyan-β-[3,4-dimethoxyphenyl]-acrylsäureäthylester*, $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2C_2H_5$. Aus Veratrumaldehyd u. Cyanessigester (+ Piperidin) bei 100°. Blau fluoreszierende Nadeln aus Eg., F. 155° (korr.). — *Freie Säure*, $C_{12}H_{11}O_4N$. Mit sd. Gemisch von Eg. u. konz. HCl an Stelle der erwarteten Dimethylkaffeesäure. Hellgelbe Nadeln aus 80%ig. Essigsäure, F. 202—203° (korr.). — *Piperonylidenacetondibromid*, $C_{11}H_{10}O_3Br_2$, Krystalle aus Chlf. + PAe., F. 125° (korr.). — *Veratrylidenaceton*, $C_{12}H_{14}O_3$. Aus Veratrumaldehyd, wss. Aceton u. 10%ig. NaOH (Zimmertemp., 15 Min.), mit W. fällen. Hellgelbe Blättchen aus PAe., F. 84—85° (korr.). — *Dibromid*, $C_{12}H_{14}O_3Br_2$. Darst. im Dunkeln. Krystalle aus Chlf. + PAe., F. 98° (korr.). — *p-Methoxystilben*. Aus Anisaldehyd u. Benzyl-MgCl entsteht zunächst wesentlich das zu erwartende Carbinol, das unter at-Druck erhitzt werden muß. — *i-Eugenoläthyläther*. Aus i-Eugenol, p-Toluolsulfonsäureäthylester u. Alkali bei 100°. Aus Ä., F. 63—64°. — *Di-i-eugenoläthyläther*, $(C_{12}H_{16}O_2)_2$. Aus dem Dibromid des vorigen u. KJ an Stelle des erwarteten Monomeren. Nadeln aus 70%ig. A., F. 127,5—128° (korr.). (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 345—62. St. Andrews, Univ.) LINDENBAUM.

Jean-Marc Dumoulin, *Über die katalytische Dehydratisierung der Vinylalkylcarbinole.* Vf. hat sich mit demselben Thema beschäftigt wie PRÉVOST (S. 3216). Dehydratisierungsverss. mit $KHSO_4$ u. $Al_2(SO_4)_3$ gaben nur ca. 25 bezw. 35% Ausbeute. Bessere Resultate lieferte Al_2O_3 bei 250—280° mit je 15—20 g Carbinol. Die Zus. der entstandenen KW-stoffgemische wurde durch $KMnO_4$-Oxydation, Trennung u. Identifizierung der gebildeten Säuren, ferner durch die Bromadditionsprodd. ermittelt. — Aus *Vinyläthylcarbinol*: *Pentadiene*, C_5H_8. Ausbeute 50%. Kp. 38—43°, Hauptfraktion 42—43°, $D.^0_0$ 0,6944, $D.^{19}_0$ 0,6812, $n_D^{16} = 1,4303$ (Exaltation 1,15). Oxydation lieferte Essigsäure u. Spuren Propionsäure; Ameisensäure wird verbrannt. Es liegt also die *1,3-Verb.*, verunreinigt durch Spuren *1,2-Isomeres*, vor. Mit Br in Chlf. oder CS_2 bei —15°: *Dibromid*, $Kp._{20}$ 75—80°; ohne Lösungsm.: *Tetrabromid*, F. 114°. — Aus *Vinylpropylcarbinol*: *Hexadiene*, C_6H_{10}. Ausbeute 60%. Kp. 70—80°. Oxydation lieferte Essigsäure u. Propionsäure. Es liegt also ein Gemisch der *1,3-* u. *2,4-Isomeren* vor. Mit Br in Chlf. bei —15°: *Dibromid*, $Kp._{25}$ 111—112°; ohne Lösungsm.:

dasselbe Dibromid, ferner zwei *Tetrabromide*, F.F. 179,5 u. 88,5°. Letzteres scheint *1,2,3,4-Tetrabromhexan* (F. 91°) zu sein. — Aus *Vinylbutylcarbinol*: *Heptadiene*, C_7H_{12}. Ausbeute 65%. Kp. 95—105°. Oxydation lieferte Essigsäure, Propionsäure u. Buttersäure. Es liegt also ein Gemisch der *1,3-* u. *2,4-Isomeren* vor. Das letztere herrscht vor u. konnte herausfraktioniert werden; Konstanten: Kp. 103—106°, D.$^0_0$ 0,7436, D.$^{14}_0$ 0,734, n_D^{16} = 1,4524 (Exaltation 1,82). (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 974—76.) LINDENBAUM.

S. Lebedew und **M. Platonow**, *Über Monothio- und Dithiotriacetaldehyde.* Vff. polymerisierten Acetaldehyd in Ggw. von H_2S u. kamen zu einem anderen Resultat als MARCKWALD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 1831 [1886]), der ein Dimeres erhalten zu haben glaubt. Sie stellten die B. eines *Monothiotriacetaldehyds* als erstes Polymerisationsprod. fest, einen *Dithiotriacetaldehyd* als Zwischenprod. u. als Endprod. des Prozesses *Trithiotriacetaldehyd.*

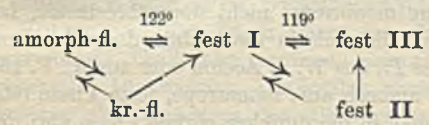
Versuche. *Monothiotriacetaldehyd*, $C_6H_{12}O_2S$. Reinigung durch Sublimation. F. 53,5—54°. Mol.-Gew. 139,5, 139. Kp. oberhalb 160° (bedeutende Zers.). Unl. in W., ll. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm. Leicht flüchtig. Scharfer spezif. Geruch. Oxydation mit rauchender HNO_3 unter Aufflammen u. S-Abscheidung, mit feuchtem Ag_2O B. von AgS, essigsaurem u. ameisensaurem Ag. Reagiert nicht mit $C_6H_5NH \cdot NH_2$ u. Semicarbazid. Nach langem Zusammenstehen mit fuchsinschwefliger Säure blaue Farbe. — *Sulfon aus Monothiotriacetaldehyd*, $C_6H_{12}O_4S$. Mittels saurer $KMnO_4$-Lsg. in Bzl. Aus Bzl. F. 150—152°. Wl. in h. W., Ä. u. Aceton, ll. in w. Bzl. — *Dithiotriacetaldehyd*, $C_6H_{12}OS_2$. Nebenprod. bei der Darst. der Monothio-Verb. oder durch längere Einw. von H_2S auf saure Acetaldehydlsg. neben Monothio- u. Trithiotriacetaldehyd. Reinigung durch Vakuumdest. u. fraktionierte Sublimation. F. 70—72°. — *Disulfon aus Dithiotriacetaldehyd*, $C_6H_{12}O_5S_2$. Oxydation in Toluol. Beginn der Zers. bei 215°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 762—67. Leningrad, Militärmedizin. Akademie.) SCHUSTER.

Robert Walter, *Über krystallinisch-flüssige Thallosalze organischer Säuren.* Die von HOLDE u. a. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 523. 1788; C. **1925**. I. 1974. II. 2312) beschriebenen Thallosalze erwiesen sich als krystallin-flüssig (im folgenden kr.-fl. abgekürzt). Die meisten Thallosalze erwiesen sich unter dem Polarisations-Heizmikroskop als enantiotrop (im folgenden en. abgekürzt) kr.-fl.; bei diesen stimmten dann die beim Schmelzen im Röhrchen beobachteten Vorgänge mit der Beschreibung von HOLDE u. SELIM (l. c.) gut überein. Die weißliche Krystallmasse wird bei dem F. der festen Phase (F. II) durchscheinend u. sintert stark zusammen usw.; die zähe M. selbst erscheint dabei nicht allzu stark getrübt. Das Zusammenlaufen erfolgt dann ruckartig bei einer bestimmten Temp., die sich bei erneuter Darst. immer wieder einstellt; sie ist als F. der kr.-fl. Phase (F. I) anzusehen, da der Übergang kr.-fl. ⟶ amorph-fl. von einem starken Sprung in der Zähigkeit begleitet ist. Beim Abkühlen der amorphen Schmelze ist der Übergang zur krystallinen Fl. nur an einer geringen Kontraktion der M. u. am Rauhwerden der Meniskusoberfläche wahrzunehmen, dafür wird das Eintreten der festen Phase sehr deutlich u. ebenso ihr Schmelzen beim Wiederanwärmen, so daß F. II beim zweiten Aufschmelzen sicherer als beim ersten zu bestimmen ist, während F. I dann kaum sichtbar ist. — Dagegen schmelzen alle Salze, die am Heizmikroskop nicht oder monotrop (im folgenden mo. abgekürzt) kr.-fl. erschienen, im Röhrchen unter Meniscus-B. sofort klar auf. — Bei den Thallosalzen der n. Fettsäuren geben die so bestimmten FF., in Beziehung zur Kettenlänge gebracht, für die festen u. kr.-fl. Phasen je eine zusammenhängende Kurve, in denen das sonst für homologe aliphat. Reihen charakterist. abwechselnde Auf- u. Absteigen der FF. fehlt. — Abbildung u. Diskussion der Kurven u. Resultate vgl. Original. — Das in steilem Ansteigen erreichte Maximum der FF. I beim heptylsauren Tl kann darauf hindeuten, daß die Säurereste in den kr.-fl. Phasen sich ringförmig anordnen. —

Einführung kurzer Seitenketten in das Fettsäure-Mol. hat auf die kr.-fl. Eigenschaften nur geringen Einfluß. Die spezielle Einw. der Salzbildung auf den kr.-fl. Zustand, der „Salzfaktor" Vorländers (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43.** 3120; C. **1910.** II. 1803), überwiegt den strukturellen Einfluß. F. II wird dagegen durch die Seitenketten stark herabgedrückt; bei verhältnismäßig starker Verzweigung verschwinden die kr.-fl. Phasen vollständig. Doppelbindungen im Säurenmol. erniedrigen beide FF. des Tl-Salzes; einen Schluß auf die Konfiguration der Stereoisomeren erlauben die Ergebnisse nicht. — In manchen Fällen mögen die Thallosalze zur Strukturbest. von aliphat. Säuren herangezogen werden können (vgl. Säuren aus Montanwachs). — Die Erscheinungsformen der kr.-fl. Phasen von Thallosalzen sind von denen nicht salzartiger kr.-fl. Körper nicht grundsätzlich verschieden, doch bewirkt die viel schwächere Doppelbrechung u. die große Zähigkeit der Phasen einige Abweichungen im mikroskop. Bilde. Die sog. Schlierenphasen fehlen bei den kr.-fl. Salzen vollständig. Die Salze mit niedrigem Mol.-Gew. der Säure (bis ca. C_8) zeigen in ihren kr.-fl. Phasen ähnliche Erscheinungen wie die kr.-fl. Zimtsäureester: Pocken, die aber im Gegensatz zu diesen Interferenzringe zeigen; bei höher molekularen Salzen (C_8 bis C_{14}) treten die Pocken zurück zugunsten einer eigentümlichen Schichtstruktur. Auch diese Schichtung ist schon bei Zimtsäurederivv., z. B. bei *Estern der p-Azozimtsäure*, vorhanden. — Die höchstmolekularen Salze (vom Stearat ab) haben in der kr.-fl. Phase keine charakterist. Struktur.

Versuche. Die Thallosalze wurden aus der Säure in A. + $^1/_{10}$-n. Tl(OH)-Lsg. dargestellt (l. c.). Die Salze der niederen Fettsäuren sind, von den beiden niedrigsten Gliedern abgesehen, in A., CH_3OH, Chlf. sll., lassen sich aus Toluol, Xylol, Aceton umkrystallisieren. Mit steigendem Mol.-Gew. nimmt die Löslichkeit in allen Lösungsmm. ab; die Salze, die in A. u. Chlf. ll. sind, konnten mit Aceton gefällt werden. — Die angegebenen FF. sind korrigiert. — *Ameisensaures Tl*, aus A., F. 104°, stark hygroskop.; Mikroskop. Befund (im folgenden Mikr. abgekürzt): doppeltbrechende Nadeln, schm. amorph; aus der amorphen Schmelze eine monotrope, nicht doppelbrechende, feste Phase in rechtwinkligen Krystallskeletten, die sich in die stabile doppelbrechende Phase umlagert; nicht kr.-fl. — *Essigsaures Tl*, aus W. u. Aceton oder aus A., F. 130°; Mikr.: doppelbrechende Blättchen, schm. amorph auf; monotrope, feste Phase (stark doppelbrechende Strahlen), lagert sich schnell in die dunklere stabile Phase um; nicht kr.-fl. — *Propionsaures Tl*, aus A., sintert stark bei 90°, F. 188°; Mikr.: doppelbrechende Blättchen; Doppelbrechung verschwindet beim Erhitzen plötzlich fast vollständig, dann erst schm. es; aus der Schmelze entsteht zunächst eine flächige Phase mit geringer, diffuser Doppelbrechung u. eingestreuten, etwas stärker doppelbrechenden Nadeln, beim weiteren Abkühlen Umlagerung in eine feste Phase, parallele, doppelbrechende Nadeln; die Umwandlung ist en.; nicht kr.-fl. — *n-Buttersaures Tl*, aus A. + Aceton, Chlf. + Aceton oder Toluol, F. 182°; Mikr.: sehr schwach doppelbrechende Blättchen, Doppelbrechung wird gegen den F. noch geringer; aus der amorphen Schmelze entsteht eine flächige, fast nicht doppelbrechende, feste Phase; nicht kr.-fl.; durch Misch-F.-Beststt. ist eine latente kr.-fl. Phase, F. >164°, ca. 175°, wahrscheinlich gemacht. — *Valeriansaures Tl*, aus A. + Aceton; FF.: fest II $\overset{78^0}{\rightleftharpoons}$ fest I $\overset{175^0}{\rightleftharpoons}$ kr.-fl. $\overset{212^0}{\rightleftharpoons}$ amorph-fl.; Mikr.: doppelbrechende Blättchen, lagert sich beim Anwärmen in eine schwach doppelbrechende Phase um (fest I), dann zur stark doppelbrechenden kr.-fl. Phase u. schließlich zur amorphen Schmelze; Näheres über Pocken-B. etc. vgl. Original. — *Capronsaures Tl*, aus A. + Aceton; F. I 223—224°; F. II 152°; Mikr.: doppelbrechende Blättchen, en. kr.-fl. Phase. — *Önanthsaures Tl*, aus Aceton; F. I 227°; F. II 143°; Mikr.: doppelbrechende Blättchen; en. kr.-fl. — *Caprylsaures Tl*, aus A.; F. I 220°; F. II 135—136°; Mikr.: doppelbrechende Blättchen; en. kr.-fl. — *Pelargonsaures Tl*, aus A. oder Aceton; F. I 215°; F. II 130°; Mikr.: vor dem Übergang zu en. kr.-fl. Phase

en. Umwandlung in eine zweite feste Phase. Die kr.-fl. Phase ist nur an einigen Stellen schwach doppelbrechend. — *Caprinsaures Tl*, aus Aceton + CH_3OH; F. I 207°, F. II 127°; Mikr.: doppelbrechende Blättchen; gehen über eine zweite en. feste Phase in eine schwach doppelbrechende kr.-fl. Phase über. — *Undecylsaures Tl*, aus Aceton + CH_3OH; F. I 200—201°; F. II 126°; Mikr.: beim Anheizen tritt zuerst eine en. feste Phase, dann die en. kr.-fl. Phase auf. — *Laurinsaures Tl*, aus A. + Aceton; F. I 197°; F. II 123°; Mikr.: zwei feste Phasen (Enantiotropie). — *Myristinsaures Tl*, aus A.; F. I 181,5°; F. II 119,5°; Mikr.: zwei feste Phasen (Enantiotropie). — *Palmitinsaures Tl*, aus A., F. I 172°; F. II 114—116°; Mikr.: zwei feste Phasen, en.; die höher schm. mit sehr kurzem Existenzgebiet; die kr.-fl. Phase zeigt weißliche Stäbchen. — *Stearinsaures Tl*, aus A., F. I 163°; F. II 118°; Mikr.: eine feste Phase; die en. kr.-fl. Phase besteht aus weißen Stäbchen in nicht doppelbrechender Grundmasse. — *Cerotinsaures Tl*, aus absol. A., F. I 125°; F. II 113—114°; Mikr.: doppelbrechendes Pulver; die en. kr.-fl. Phase ist schwach doppelbrechend. — *Säuren aus Montanwachs* (vgl. Diss. Kröner u. Diss. Eggert, Halle 1925): $C_{26}H_{51}O_2Tl$, aus Xylol, F. 116°; ganz schwach mo. kr.-fl. — $C_{27}H_{53}O_2Tl$, aus Xylol, F. 116°; ganz schwach mo. kr.-fl. — $C_{29}H_{57}O_2Tl$, aus Xylol, F. 116—117°; ganz schwach mo. kr.-fl. — Danach hätten diese 3 Säuren ein verzweigtes C-Skelett (s. o.). — *i-Buttersaures Tl*, aus CH_3OH + Aceton, F. II 124°; Mikr.: zwei feste Phasen (Enantiotropie); eine mo. kr.-fl. Phase (weiße Stäbchen); F. I nicht bestimmbar. — *Diäthylessigsaures Tl*, Nadeln, aus Aceton, F. 112°; nicht kr.-fl. — *Dipropylessigsaures Tl*, Nadeln, aus Aceton, F. 122—123°, nicht kr.-fl. — *i-Propylessigsaures Tl*, Blättchen, aus Aceton, F. I 174°, F. II 156,5°; Mikr.: en. kr.-fl. bunt marmorierte Phase mit undeutlichen Pocken u. Stäbchen. — *i-Amylessigsaures Tl*, Blättchen, aus Aceton, F. I 218°, F. II 118,5°; Mikr.: en. kr.-fl. Phase. — *Hexahydrobenzoesaures Tl*, Nadeln, aus A.; F. I 238°; F. II 218°; Mikr.: en. kr.-fl. — *α-Crotonsaures Tl*, aus CH_3OH + Aceton; F. 122°, starkes Sintern (Umlagerung) bei 119°; Mikr.: Nadeln, schm. über eine zweite en. feste Phase amorph auf. Aus der Schmelze krystallisiert eine stark doppelbrechende feste Phase (I) (vgl. nebenst. Schema), daraus beim Abkühlen eine schwach doppelbrechende (II), die sofort in eine höher schm. nadelige Phase (III) übergeht. III schm. wieder zu I auf; an kleinen Tropfen wird eine mo. kr.-fl. Phase (Stäbchen) sichtbar. — *i-Crotonsaures Tl*, Blättchen, aus Aceton, sehr hygroskop.; F. 107°; Mikr.: schm. über eine en. feste Phase amorph auf; an kleinen Tropfen mo. kr.-fl. (Stäbchen). — *Ölsaures Tl*, Blättchen, aus Aceton; F. I 131—132°; F. II 81°; Mikr.: en. kr.-fl.; die Phase ist schwach doppelbrechend. — *Elaidinsaures Tl*, Blättchen, aus Aceton, F. I 144°; F. II 90°. — *Erucasaures Tl*, aus CH_3OH; F. I 125°; F. II 78,5°; Mikr.: en. kr.-fl. — *Brassidinsaures Tl*, aus CH_3OH; F. I 122°; F. II 96°; Mikr.: en. kr.-fl. — *Benzoesaures Tl*, Blättchen, aus W. oder A.; F. 340—345°; nicht kr.-fl. — *o-Toluylsaures Tl*, aus W. oder A.; F. 115—118°; nicht kr.-fl. — *m-Toluylsaures Tl*, aus W. oder A.; F. I 193—195°; F. II 180°; Mikr.: en. kr.-fl. — *p-Toluylsaures Tl*, Blättchen, aus W. oder A., F. 317°; nicht kr.-fl. — *Phenylessigsaures Tl*, Tafeln, aus A., F. 157—158°; nicht kr.-fl.; die amorphe Schmelze unterkühlt, krystallisiert erst beim Impfen. — *Hydrozimtsaures Tl*, Blättchen, aus A.; F. 193—195°; Mikr.: schm. über eine sehr kurzlebige, sehr schwach doppelbrechende, zweite feste Phase amorph auf; beim Abkühlen krystallisiert die höher schm. Phase tafelig, die tieferschmelzende in parallelen Nadeln; nicht kr.-fl. — Die Hoffnung, die FF. mo. oder latenter kr.-fl. Phasen bei den Thallosalzen ebenso wie bei rein organ. kr.-fl. Körpern (vgl. S. 1355) durch Mischen mit Salzen von bekanntem F. I bestimmen zu können, erfüllte sich nicht. — Die mit *n-Butyrat* ausgeführten Mischungen beweisen immerhin, daß dieses Salz eine latente kr.-fl. Phase besitzt, deren F. über 164,2° liegen muß. —



Es wurden die *Brechungsindices* von Tl-Salzen der *Stearin-, Caprin-, Öl-* u. *Erucasäure* bestimmt. Die Doppelbrechung in den kr.-fl. Phasen ist überall klein, höchstens ca. 0,02; die festen Phasen sind stärker, aber doch recht schwach doppelbrechend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 962—72. Halle, Univ.) BUSCH.

Wm. L. Nelson und **Carl J. Engelder**, *Die thermische Zersetzung von Ameisensäure.* Die Unterss. über die therm. Zers. von wasserfreier Ameisensäure wurden bei Tempp. von 250—550° in Pyrexglas-, unglasierten Porzellan-, ungeätzten u. geätzten Quarz- u. Kupferröhren ausgeführt. Die Analysen der gasförmigen Zerfallsprodd. ergaben in der Hauptsache H_2 u. CO_2 u. in fast allen Fällen mehr oder weniger CO. Im wesentlichen verläuft demnach die Rk. wie folgt: $HCOOH = CO_2 + H_2$; ein kleiner Teil zers. sich auch nach der Gleichung: $2HCOOH = CO_2 + H_2O + HCHO$; die sich nunmehr hieraus ergebenden Rkk. erklären das Auftreten von CO;

$$HCOOH = CO + H_2O; \quad HCHO = CO + H_2.$$

Bei 450° ist die Rk. zu 90% vollständig, u. zwar im Pyrexglas geht sie am langsamsten u. im Cu-Rohr am schnellsten vor sich. Durch Anätzung wird auch das Quarzrohr wirksamer. Quantitative Unterss. konnten nicht gemacht werden, da der katalyt. Wandeinfluß ein zu wechselnder u. zu unbestimmter war. (Journ. Physical Chem. **30**. 470—75. Pittsburgh, Univ.) HAASE.

B. B. Wescott und **Carl J. Engelder**, *Die katalytische Zersetzung von Ameisensäure.* Vff. untersuchen den katalyt. Einfluß kleiner Mengen reinsten TiO_2, Al_2O_3 u. feinst verteiltem, metall. Ni auf die therm. Zers. von gasförmiger, wasserfreier Ameisensäure. Wie im vorst. Ref., so zeigt sich auch hier, daß die Zers. der Ameisensäure in H_2 u. CO_2 bevorzugt wird bei niedrigen Tempp., bei höheren dagegen u. zwar besonders bei Anwesenheit von Ni als Katalysator tritt eine stärkere CO-Bildung ein; Erklärungsmöglichkeiten hierfür werden gegeben. Der Einfluß des Rohres wird erst oberhalb von 350° deutlich erkennbar. (Journ. Physical Chem. **30**. 476—79. Pittsburgh, Univ.) HAASE.

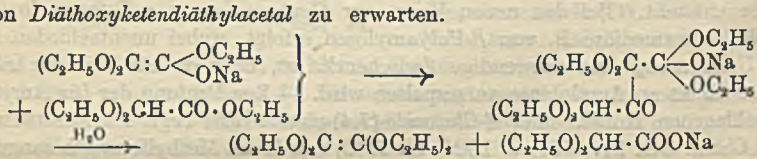
Hans Pringsheim und **Arnold Steingroever**, *Zur Kenntnis der Amylobiose.* (*Beiträge zur Chemie der Stärke.* XVII.) (XVI. vgl. S. 3403.) Früher ist schon festgestellt worden, daß Amylobiose sowohl aus α-Polyamylosen als auch aus β-Hexaamylose entsteht. Bei den neuen Verss. zur Gewinnung aus *α-Tetraamylose* zeigte sich, daß intermediäre B. von β-Polyamylosen erfolgt, wobei unentschieden ist, ob diese Umlagerung eine notwendige Zwischenrk. ist, oder ob ein Teil der α-Tetraamylose direkt zu Amylobiose aufgespalten wird. — Zur Prüfung der für Amylobiose vorgeschlagenen Konst. einer *4-Glucosido-(1,4)-glucose-(1,6)* (vgl. PRINGSHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1581; C. **1924**. II. 2243) wurde die Methylierung herangezogen. Mit $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH u. Nachmethylierung mit CH_3J u. Ag_2O gelang Einführung von 6 CH_3-Gruppen, weitere aber auch bei Wiederholung dieser Prozesse u. auf dem Umwege über das acetylierte Methylprod. nicht, das übrigens nur eine der beiden freien OH-Gruppen acetyliert enthielt. Als Vorvers. wurde die Methylierung von *acetylierter Methylo-α-tetraamylose* versucht, die zur Dimethylostufe, aber nicht weiter führte. Nach Spaltung der Hexamethylamylobiose mit 5%ig. H_2SO_4 oder 1%ig. methylalkoh. HCl ließ sich die n. Tetramethylglucose als Anilid bezw. als Methylglucosid nachweisen, wodurch die n. Struktur des Glucosidoteils entsprechend der vorgeschlagenen Formel bewiesen ist. Der Glucoseteil wurde nach Einw. der methylalkoh. HCl als Dimethylozucker, *Monomethylmethylglucosid,* sehr ähnlich dem von IRVINE aus Diacetonglucose dargestellten 3-Methylmethylglucosid, isoliert. Es kann daraus höchstens gefolgert werden, daß das 3. OH weder an der Verknüpfung der beiden Zuckerreste noch am Lactolring beteiligt ist. Die γ-Struktur des Glucoseteils wird noch dadurch bestätigt, daß die Fehlingsche Lsg. nicht mehr reduzierende Hexamethylamylobiose die Farbe von verd. alkal. $KMnO_4$-Lsg. momentan umschlagen läßt. — Im Anschluß hieran wurde auch die *Methylierung des Trihexosans* versucht.

Die Dimethylostufe ließ sich glatt in einem Arbeitsgang erreichen, weitere Methylierung durch mehrfache Wiederholung der Operation nur sehr langsam u. allmählich.

Hexamethylamylobiose, $C_{12}H_{16}O_5(OCH_3)_6$, gelblich weißes Pulver, bei 0,04 mm bis 350° Badtemp. nicht übergehend, l. in k. W., Chlf., CH_4O, A. u. Bzl., wl. in Ä., unl. in h. W. u. PAc. — *Acetylhexamethylamylobiose*, $C_{12}H_{15}O_4(OCH_3)_6(C_2H_3O_2)$, l. in W. — *Tetramethylglucoseanilid*, F. 133—134° (unkorr.), $[\alpha]_D = +233,5°$ (in Aceton). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1001—06. Berlin, Univ.) SPIEGEL.

E. W. Guernsey, J. Y. Yee, J. M. Braham und **M. S. Sherman**, *Einige Faktoren, welche die Bindung von Stickstoff als Natriumcyanid beeinflussen.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 1932; C. **1925**. II. 1786 u. S. 2894 u. 2903.) Vff. untersuchen den Einfluß der Änderung der Zus. der Charge, den Einfluß der Temp., der CO-Konz. im N_2 u. des N_2-Überschusses auf die Geschwindigkeit u. das Maximum der Umwandlung von Na_2CO_3 in *NaCN* durch Erhitzen einer Charge Na_2CO_3, Kohle u. Fe im N_2-Strom. SiO_2 verringert die NaCN-Ausbeute, da ein Teil des Na_2CO_3 durch B. von Na-Silicat der Cyanidbildung entzogen wird. Bei Ggw. von 30% CO im N_2 beträgt bei 950° die maximale Umwandlung von Na_2CO_3 in NaCN nur 64%, bei Ggw. von 50% CO 67% bei 1000°. Diese Werte stimmen mit den Messungen von INGOLD u. WILSON (Journ. Chem. Soc. London **121**. 2278; C. **1923**. III. 817) überein. Die Cyanidbildung verläuft schnell, wenn der N_2-Überschuß groß genug ist, um die CO-Konz. niedrig zu halten. So können z. B. 71% des Na_2CO_3 in 15 Min. in NaCN umgewandelt werden. Die Temp. muß für eine günstige Ausbeute mindestens 1050° betragen. — Bei höherer Temp. kann die Menge des Fe-Katalysators verringert werden; bei 1050° reichen 1 bis 2% Fe aus. — NaCN kann wegen seiner therm. Zers. (vgl. S. 2903) aus einer rohen Charge nicht durch Dest. erhalten werden. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 243—48. Washington [D. C.], Fixed Nitrogen Research Labor.) JOS.

Helmuth Scheibler, *Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs.* I. *Über Kohlenoxyddiäthylacetal, seine Darstellung aus Diäthoxyessigsäureäthylester, sowie aus Ameisensäureäthylester.* Entsprechend dem Reaktionsverlauf der Acetessigestersynthese (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **36**. 6; C. **1923**. I. 740) war nach untenstehendem Reaktionsschema, ausgehend vom Diäthoxyessigsäureäthylester die B. von *Diäthoxyketendiäthylacetal* zu erwarten.



Dieser Körper, das *Tetraäthoxyäthylen*, zerfällt aber nach seinen physikal. Eigenschaften zu einer Verb. mit dem halben Mol.-Gew., dem *Kohlenoxyddiäthylacetal* oder *Diäthoxymethylen* $C^{II}(OC_2H_5)_2$ mit zweiwertigem C. — Derselbe Körper entsteht auch, ausgehend vom *Ameisensäureäthylester*, nach den Gleichungen:

I. $H \cdot CO \cdot OC_2H_5 + NaOC_2H_5 = C^{II}(OC_2H_5)(ONa) + HO \cdot C_2H_5$

II. $2\,C^{II}(OC_2H_5)(ONa) + POCl_3 = 2\,C^{II}(OC_2H_5)(Cl) + NaPO_3 + NaCl$

III. $C^{II}(OC_2H_5) \cdot Cl + Na \cdot OC_2H_5 = 2\,C^{II}(OC_2H_5)_2 + NaCl$

IV. $C^{II}(OC_2H_5)(ONa) + H_2O = NaOH + CO + C_2H_5OH$

V. $C^{II}(OC_2H_5)_2 \longrightarrow C^{II}O + (C_2H_5)_2O$

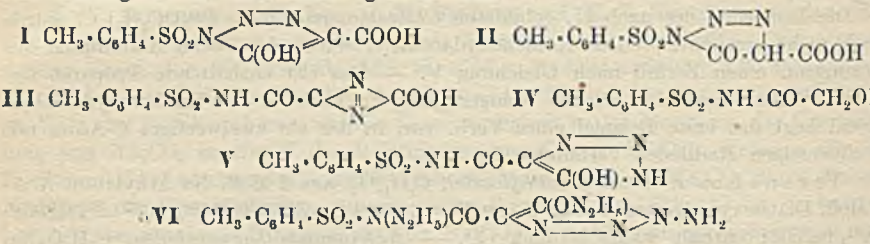
Ameisensäureester entwickelt mit Natriumamid in Ä. bereits in der Kälte NH_3; augenscheinlich sind also die Ester der Ameisensäure gleichfalls enolisierbar. Der Natriumameisensäureester (vgl. Gleichung I.) enthält ein 2-wertiges C-Atom. Um eine übersichtliche Nomenklatur dieser neuen Körperklasse zu ermöglichen, faßt man sie zweckmäßig als Derivv. des *Methylens* CH_2 auf; der *Natriumameisensäureester* ist demnach als *Natriumoxyäthoxymethylen* zu bezeichnen. Bei der hydrolyt. Spaltung mit W. erfolgt Lsg. u. nach Gleichung IV. B. von genau 1 Mol. NaOH u. CO,

dagegen nicht B. von Ameisensäureester bezw. Natriumformiat. Durch dieses Verh. unterscheidet es sich von den Esterenolaten, die als hydrolyt. Spaltprodd. stets die Ester u. die Salze der betreffenden Säuren liefern. Es ist daher nicht angebracht, die Salze des Oxyalkyloxymethylens als Enolate der Ameisensäureester zu bezeichnen, da sie nicht in diese zurückverwandelt werden können; die freien Oxyalkyloxymethylene zerfallen vielmehr bei ihrer B. entsprechend Gleichung IV. — Natriumoxyäthoxymethylen entsteht auch aus CO + Na-Äthylat im Hochdruckautoklaven. — Die Isolierung des nach II. gebildeten *Chloräthoxymethylens* $C^{II}(OC_2H_5)\cdot Cl$ wurde noch nicht versucht. — Das Kohlenoxydacetal erleidet schon beim Abdampfen des Lösungsm. einen Zerfall nach Gleichung V. — Das CO enthaltende Präparat hat giftige Wrkg., das reine scheint weniger giftig zu sein. — Im Kohlenoxyddiäthylacetal liegt das erste Beispiel einer Verb. vor, in der ein zweiwertiges C-Atom mit 2 einwertigen Radikalen verbunden ist.

Versuche: *Kohlenoxyddiäthylacetal*, $C_5H_{10}O_2$, aus 2 Moll. Na-Äthylat in Ä. + 2 Moll. Diäthoxyessigester; Kp.$_{700}$ 77°; $n_\alpha^{23} = 1,41295$; $n_D^{25} = 1,41420$; $n_\beta^{23} = 1,42008$; D.$^{23}_4$ 0,7503; enthält wahrscheinlich CO. — *Natriumoxyäthoxymethylen*, $C_3H_5O_2Na$, aus Ameisensäureäthylester u. Na-Äthylat in Ä. bei gewöhnlicher Temp. oder mit Natriumamid bei Siedetemp.; in letzterem Fall entstehen auch N-haltige Verbb. (Natriumformamid?); farblose Prismen; unl. in w. A., Ameisensäureäthylester, Ä., Bzl.; ist trocken einige Zeit haltbar, in feuchter Luft erfolgt Zers. — Gibt in PAe. + $POCl_3$ u. Einw. von Na-Äthylat *Kohlenoxyddiäthylacetal*; Kp.$_{365}$ 56—57°; D.$^{20}_4$ 0,7879; D.$^{15}_4$ 0,7899; D.$^{14}_4$ 0,7902; bei 14° $n_\alpha = 1,37834$; $n_D = 1,38023$; $n_\beta = 1,38504$; $n_\gamma = 1,38896$; bei der refraktometr. Unters. ergab sich eine so erhebliche Exaltation gegenüber den aus der Summenformel berechneten Werten, daß man am besten die bisher unbekannte *At.-Refraktion des zweiwertigen C* aus den beobachteten Daten u. dem berechneten Werte für die beiden H_5C_2O-Gruppen bestimmt; so ergibt sich für die rote H-Linie $C^{II} = 5,95$ (M_α); $M_D = 5,98$; $M_\beta = 6,08$; $M_\gamma = 6,14$. — Es hat einen eigentümlichen, dumpfen Geruch; ll. in den üblichen organ. Lösungsmm., auch in W.; ist völlig unempfindlich gegenüber Na; muß über Na oder in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt werden; die Hydrolyse erfolgt schnell mit verd. Säuren unter B. von CO u. A.; k. W. u. wss. Alkalien wirken nur langsam ein; das bei der Hydrolyse abgespaltene CO wurde mittels $PdCl_2$ nachgewiesen. Mit Br in Chlf. erfolgt auch im Sonnenlicht keine Entfärbung; dagegen erfolgt mit sodaalkal. $KMnO_4$-Lsg. deutliche Oxydationswrkg., die allerdings langsamer als beim Ketenacetal eintritt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1022—32. Berlin, Techn. Hochsch.) BUSCH.

Theodor Curtius und **Wilfrid Klavehn**, *Über die Einwirkung von p-Toluolsulfonazid auf Malonester und alkylierte Malonester.* Durch Erhitzen von p-Toluolsulfazid mit überschüssigem Malonester u. Verseifung des Rk.-Prod. wurde *1-Toluolsulfon-4-carbonsäure-5-triazolon* (II) (*Toluolsulfaminodiazomalonsäure* [III]) gewonnen. Die erststandene *Oxytriazolcarbonsäure* (I) lagerte sich so rasch in die Sulfaminodiazomalonsäure um, daß es nicht möglich war, sie zu isolieren. Verkochen der freien Säure ergab kein freies Triazolon, sondern unter CO_2- u. N_2-Abspaltung *p-Toluolsulfaminoglykolsäure* (IV). In wasserfreien Medien entstand eine Verb. $C_{10}H_{10}O_4N_2S$ (?), deren Konst. noch nicht geklärt ist. Der *Ester der Oxytriazolcarbonsäure* ist beständiger als die freie Säure. Er entsteht durch Kondensation des Sulfazids mit Malonester in Na-Äthylat. Erst nach einigen Stunden lagert er sich in den *Toluolsulfaminodiazomalonester* um, der auch durch Einw. von alkoh. HCl auf die Sulfaminodiazomalonsäure erhalten wird. Die Toluolsulfaminodiazomalonester sind im Gegensatz zu Diazofettsäureestern beständig gegen Säuren u. Kochen mit Toluol. Erst bei Zugabe von Cu-Pulver zersetzen sie sich langsam. Als Diazoverbb. erweisen sich die Ester am deutlichsten bei Einw. von NH_3 oder $NH_2\cdot NH_2$. Aus NH_3 u. Toluolsulfaminodiazomalonester erhält man das *NH_4-Salz des 1-Toluolsulfon-4-carbonamid-*

5-oxytriazols, aus diesem das freie Oxytriazol, das sich in *4-Toluolsulfaminocarbonsäure-5-oxytriazol* (V) umlagert. Die Rk. mit $NH_2 \cdot NH_2$ ist analog: Es entsteht ein *Bisdiammoniumsalz des 1-Amino-4-toluolsulfaminocarbonsäure-5-oxytriazols* (VI). Das freie Oxytriazol kondensiert sich mit aromat. Aldehyden. Mit Anilin dagegen tritt keine Rk. ein. Beim Vers., p-Toluolsulfonazid auf monoalkylierte Malonsäureester einwirken zu lassen, konnte kein Rk.-Prod. gefaßt werden, nur *p-Toluolsulfamid* u. eine flüchtige Verb. von i-nitrilartigem Geruch.



Versuche. I. Kondensation von p-Toluolsulfonazid mit Malonsäureester. *1-p-Toluolsulfon-4-carbonsäuremethylester-5-oxytriazol.* In der Wärme (100°) unter vermindertem Druck (20 mm) mit nachherigem Zusatz von Na-Methylat. Schweres gelbliches Öl. Gibt Enolrk. mit $FeCl_3$, zeigt ausgesprochen sauren Charakter (l. in verd. Alkali, Rötung von Lakmus). Gibt eine Reihe gut charakterisierbarer Salze (vgl. unten). Lagert sich nach mehreren Stunden um in das *1-p-Toluolsulfon-4-carbonsäuremethylester-5-triazolon* bezw. in den *Toluolsulfaminodiazomalonsäuremethylester*, $C_{11}H_{11}O_5N_3S$. Gelbe Prismen aus CH_3OH. F. 83°. Sll. in Ä., Chlf., Bzl., ll. in w. A. oder Lg., unl. in W. u. verd. Alkali, etwas l. in konz. HCl. — *Na-Salz des Enolesters*, $C_{11}H_{10}O_5N_3SNa$. Aus der Lsg. des Diazoesters in wss. CH_3OH u. Na-Methylat. Gelbe Nadeln. Zers.-Punkt 156° (schwaches Verpuffen). Ll. in W., wl. in A. u. NaOH. Max. Auslöschung zur Längsachse etwa 35°. — *Ba-Salz*, $(C_{11}H_{10}O_5N_3S)_2Ba$. Hellgelbes amorphes Pulver. — *NH_4-Salz*, $C_{11}H_{14}O_5N_4S$. Aus dem Diazoester u. wss. NH_3. Prismat. Tafeln. Zers.-Punkt 154°. Ll. in W., l. in A., wl. in starkem NH_3. Auslöschung zur Längsachse etwa 10°. — *Piperidinsalz*, $C_{16}H_{22}O_5N_4S$. F. 146° (Zers.). Ll. in A. oder Chlf., l. in w. W., in w. Bzl., unl. in Ä. u. Lg. — *1-Toluolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazol.* Durch Kondensation von Azid u. Malonester bei Ggw. von Na-Äthylat. Gelbes Öl. Zeigt nur undeutliche $FeCl_3$-Rk. Lagert sich rascher wie der Methylester um in *1-Toluolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon* oder *Toluolsulfaminodiazomalonsäureäthylester*, $C_{12}H_{13}O_5N_3S$. Aus heißem A. F. 85°. Anisotrop. Max. Auslöschungsschiefe 42—44°. — *Na-Salz des Enoläthylesters*, $C_{12}H_{12}O_5N_3SNa$. Prismat., gelbe Nadeln. Max. Auslöschungsschiefe etwa 58°. — *Pb-Salz*, $(C_{12}H_{12}O_5N_3S)_2Pb$. Amorphes weißes, kaum l. Pulver. — *NH_4-Salz*, $C_{12}H_{16}O_5N_4S$. Gelbe monokline Prismen. F. 154° (Zers.). Max. Auslöschung etwa 47°. — *Piperidinsalz*, $C_{17}H_{24}O_5N_4S$. Gelbe Rhomboeder. F. 152° (Zers.). Max. Auslöschungsschiefe etwa 50°. — *1-p-Toluolsulfon-4-carbonsäure-5-oxytriazol* (I). Durch Verseifen des Esters. Zähes Öl, das alsbald erstarrt zur *p-Toluolsulfaminodiazomalonsäure* (III), $C_{10}H_9O_5N_3S$. Schwach anisotrope, gelbe Krystalle. F. 124° (nach mehrtägigem Stehen F. 144°). Ll. in A., Ä. oder Chlf., wl. in Lg. oder Bzl., in h. W. l. unter Zers. Bildet unter Rückbildung der Oxytriazolform saure u. n. wenig beständige Salze. — *Ba-Salz*, $(C_{10}H_7O_5N_3S)_2Ba_2$. — *p-Toluolsulfaminoglykolsäure* (IV), $C_9H_{11}O_4NS$. Durch Hydrolyse der p-Toluolsulfaminodiazomalonsäure. Spießige Nadeln aus W. F. 153°. Max. Auslöschung etwa 35°. Ll. in h. W., in A., Eg. oder Ä.; fast unl. in Chlf., Lg. oder Bzl. L. in verd. Alkali. Wird beim Erwärmen mit konz. HCl gespalten in Glykolsäure u. *p-Toluolsulfonamid*, $C_7H_9O_2NS$. Blättchen aus h. W. F. 138°. Ll. in A. u. Ä. — *Verb.* $C_{10}H_{10}O_4N_2S$ oder $C_{19}H_{18}O_8N_4S_2$. Durch

Erhitzen der Toluolsulfaminodiazomalonsäure in Toluol. Gelbe anisotrope Nadeln aus h. A. F. 192° (Zers.). Max. Auslöschung 43°. Reagiert neutral gegen Lackmus, l. in Alkalien u. NH_3; unl. in W., Ä. oder Lg., wl. in Bzl., l. in Chlf. u. A. — Spaltung mit 20%ig. HCl bei 160—170° ergibt *p-Toluolsulfonsäure*, ein wasserdampfflüchtiges Öl, unl. in W., Säure u. Ä., u. weißes, wl. Salz. F. 230° (N = 15,54%). — *NH_4-Salz*, $C_{10}H_{13}O_4N_3S$. Hygroskop. — *1-p-Toluolsulfon-4-carbonsäureamid-5-oxytriazol.* Aus dem Toluolsulfaminodiazomalonsäureäthylester u. NH_3. Klebriges gelbes Öl. Lagert sich durch Aufkochen mit A. um in *4-p-Toluolsulfaminocarbonsäure-5-oxytriazol* (V), $C_{10}H_{10}O_4N_4S$. Anisotrope Prismen. Zers.-Punkt 140°. L. in W., A., Ä., wl. in Chlf. u. Bzl., unl. in Lg. — *Bisdiammoniumsalz* des *1-Amino-4-p-toluolsulfaminocarbonsäure-5-oxytriazols* (VI), $C_{10}H_{19}O_4N_9S$. Aus Toluolsulfaminodiazomalonsäureäthylester u. Hydrazinhydrat. Prismen. F. 212,5°. 44° max. Auslöschung. Wl. in k. W., A. u. Chlf., leichter in h. W., unl. in Ä., Lg., Bzl. Durch Ansäuern entsteht *1-Amino-4-p-toluolsulfaminocarbonsäure-5-oxytriazol*, $C_{10}H_{11}O_4N_5S$. Anisotrope Prismen. F. 164° (Zers.). L. in h. A., in anderen Lösungsmm. wl. bezw. unl. — *Benzalverb.*, $C_{17}H_{15}O_4N_2S$. Anisotrope Prismen. F. 212°. L. in h. W., wl. in organ. Lösungsmm. — *m-Nitrobenzalverb.*, $C_{17}H_{14}O_6N_6S$. Anisotrope gelbe Nadeln. F. 210° (Zers.). — *o-Oxybenzalverb.*, $C_{17}H_{15}N_5S$. Schwachgelbe Schüppchen. F. 190° (Zers.). — II. Einw. von Toluolsulfonazid auf alkylierte Malonsäureäthylester. Beim Vers., die Rk. unter vermindertem Druck unterhalb der N_2-Abspaltungstemp. des Azids durchzuführen, wird aus Azid u. Alkylmalonester nur *p-Toluolsulfonamid-i-bernsteinsäure* (F. 129°) bezw. *Äthylmalonester* (F. 111°) gefaßt, oberhalb dieser Temp. entsteht starker i-Nitrilgeruch u. Sulfonamid, das auch beim Vers. mit trockenem Äthylat als Kondensationsmittel entsteht. Auch aus dem Na-Salz des p-Toluolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazols u. Dimethylsulfat, C_2H_5J, Chlorkohlensäureäthylester oder Benzoylchlorid wurden keine Substitutionsprodd. erhalten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 112. 65—87. Heidelberg, Univ.) Schuster.

Theodor Curtius und **Bruno Jeremias**, *Die Einwirkung von Benzylsulfonazid auf Malonester.* (Vgl. vorst. Ref.) Aus Benzylsulfonazid u. Malonester wird außer dem *1-Benzylsulfon-4-carbonsäureester-5-oxytriazol* der *Benzylsulfonmalonester* erhalten; mit Na-Äthylat als Kondensationsmittel bilden sich beide gleichzeitig, mittels wss. NaOH je nach den Versuchsbedingungen der eine oder andere Körper. Die Unters. hat unzweifelhaft ergeben, daß die Anlagerung des Benzylsulfonazids an Malonester nur unter Einw. von Lauge oder Äthylat, niemals spontan erfolgt. Der *Oxytriazolester* (aus dem primär entstandenen Na-Salz durch Ansäuern erhalten) lagert sich unter dem Einfluß der negativen Benzylgruppe rasch in einen *Diazomalonaminosäureester* um, wobei die B. eines *Triazolonesters* als Zwischenprod. angenommen wird. Der *Benzylsulfaminodiazomalonester* zeigt als Abkömmling des Diazomalonesters dessen Beständigkeit. Die *Diazosäure* ist dagegen sehr unbeständig, ändert fortwährend ihren Zers.-Punkt u. bildet beim Verkochen *Benzylsulfaminglykolsäure.* Durch Einw. von NH_3 u. $NH_2 \cdot NH_2$ auf den Ester wurden Verbb. erhalten analog der im vorigen Ref. erhaltenen Tolylverbb.

Der *Benzylsulfaminomalonester* aus Sulfazid u. Malonester ist ident. mit dem Rk.-Prod. aus Benzylsulfochlorid u. Na-Malonester. Hydrazin wirkt auf ihn ein unter B. von *Benzylsulfonessigsäurehydrazid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, als Hauptprod. u. einer kleinen Menge des *Diammoniumsalzes des cycl. sekundären Benzylsulfonmalonhydrazids* (I). Die Diammoniumgruppe wird durch Benzaldehyd abgespalten, auf die B. des sekundären Hydrazids, das selbst nicht analysiert werden konnte, wird aus Analogien geschlossen. Das Benzylessigsäurehydrazid bildet eine *Benzalverb.*, geht durch Diazotieren in das *Azid* über, das sich mit Anilin u. Toluidin zum *Benzylsulfonessigsäureanilid* bezw. *-p-toluidid* umsetzen läßt.

Versuche. Die Kondensation von Sulfazid u. Malonester unter ver-

mindertem Druck in der Wärme verlief resultatlos, durch NaOH in der Kälte entstand das Na-Salz des *Benzylsulfon-4-carbonsäureester-5-oxytriazols*, in der Wärme das *Na-Salz des Benzylsulfonmalonesters*, durch Na-Äthylat bildeten sich die Na-Salze der beiden Ester. Durch Ansäuern wird zunächst der durch Umlagerung entstandene *Benzylsulfaminodiazomalonester* erhalten, aus der Mutterlauge das Gemisch von *1 Mol. Benzylsulfaminodiazomalonester mit 2 Moll. Benzylsulfonmalonester* vom konstanten F. 73°. Seine Lösungsverhältnisse gleichen völlig denen des Benzylsulfaminodiazomalonesters. Durch Behandlung mit NaOH kann das Gemisch getrennt werden. — *1-Benzylsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazol.* Durch Ansäuern des Na-Salzes. Öl. Wandelt sich schnell um in den festen *Benzylsulfaminodiazomalonsäureäthylester*, $C_{12}H_{13}O_5N_3S$. Hellgelbe, zweiachsige Prismen von schiefer Auslöschung. F. 123°. Ll. in h. A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in W., k. A., PAe. — *Na-Salz des 1-Benzylsulfon-4-carbonsäureäthylesters*, $C_{12}H_{12}O_5N_3SNa$. Aus Benzylsulfonazid u. Malonester oder aus Benzylsulfaminodiazomalonester u. Na-Äthylat. Gelbe Rosetten mit gerader Auslöschung aus A. F. 184° (Zers. u. Braunfärbung). L. in W., wl. in A. — *NH_4-Salz des 1-Benzylsulfon-4-carbonsäureäthylesters*, $C_{12}H_{16}O_5N_4S$. Aus dem Diazoester u. alkoh. NH_3. Anisotrope Prismen. F. 140° (Zers.). L. in W. u. A. — *Ba-Salz*, $C_{24}H_{24}O_{10}N_6S_2Ba$, krystallin. — *1-Benzylsulfon-4-carbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol.* Durch Verseifen des Diazoesters mit NaOH u. Ansäuern. Zähe, schmierige, farblose M. Erstarrt beim Streichen auf Ton zur *Benzylsulfaminodiazomalonsäure*, $C_{10}H_9O_5N_3S$. Sehr unbeständig. Ll. in A., Ä., Chlf., wl. in Bzl. u. Lg. — *Benzylsulfaminoglykolsäure*, $C_9H_{11}O_4NS$. Durch Kochen der Diazosäure mit W. Nadeln von gerader Auslöschung aus A. F. 120°. Ll. in h. W., A., Eg., Chlf., wl. in Ä. u. Lg., l. in Bzl. — *Benzylsulfamid*, $C_7H_9O_2NS$. Spaltprod. der vorigen Verb. (neben *Glykolsäure*) mittels HCl. Prismen aus W. F. 105°. — *1-Benzylsulfon-4-carbonamid-5-oxy-1,2,3-triazol.* Aus dem Benzylsulfondiazomalonester u. NH_3 u. Ansäuern. Rotgelbes klebriges Öl. Lagert sich um in *4-Benzylsulfaminocarbonsäure-5-oxytriazol*, $C_{10}H_{10}O_4N_4S$. Gelbe anisotrope Prismen von gerader Auslöschung aus A. F. 148° (Zers.). Wl. in W., Ä., Bzl., Chlf., Lg., l. in h. A. — *NH_4-Salz*, $C_{10}H_{13}O_4N_5S$. Aus dem Diazomalonester u. überschüssigem NH_3. Schwefelgelbe zweiachsige Krystalle. F. 155° (Zers.). — *Bisdiammoniumsalz des 1-Amino-4-benzylsulfaminocarbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazols*, $C_{10}H_{19}O_4N_9S$. Aus dem Diazoester u. Hydrazinhydrat. Anisotrope Krusten aus W. Zers.-Punkt 179°. Wl. in k. W. u. A. — *1-Amino-4-benzylsulfaminocarbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol*, $C_{10}H_{11}O_4N_3S$. Durch Ansäuern des Bisdiammoniumsalzes. Anisotrope Prismen. Zers.-Punkt 155°. Wl. in k. W., Ä., Bzl., Chlf., PAe., leichter l. in A. u. h. W. — *Benzalverb.* $C_{17}H_{15}O_4N_5S$. Schwach gelbe anisotrope Prismen. Zers. bei 190°. Wl. in W., Ä., Lg., l. in h. A., h. Bzl., Chlf. — *Acetonylverb.* $C_{13}H_{15}O_4N_5S$. Gelbe anisotrope Nädelchen. Zers.-Punkt 178°. — *o-Oxybenzalverb.* $C_{17}H_{15}O_5N_5S$. Gelbe anisotrope Krystalle. Zers.-Punkt 187°. — *Na-Salz des Benzylsulfonmalonesters* (vgl. oben), $C_{14}H_{17}O_6SNa$. F. 193°. Ll. in W., wl. in NaOH. Wss. Lsg. reagiert alkal. — *Benzylsulfonmalonester*, $C_{14}H_{18}O_6S$. Aus dem Na-Salz. Anisotrope Nadeln aus A. F. 83°. Löst sich wie Benzylsulfonaminodiazomalonester. — *Benzylsulfonessigsäurehydrazid*, $C_9H_{12}O_3N_2S$. Anisotrope Blätter aus absol. A. F. 148°. Wl. in W., Ä., leichter l. in Bzl., Chlf., Lg., ll. in h. A. — *Diammoniumsalz* des *cycl. sekundären Benzylsulfonmalonhydrazids*, $C_{10}H_{14}O_4N_4S$. Nebenprod. bei der Darst. der vorigen Verb. Anisotrope Nadeln aus verd. A. F. 232°. Sll. in W., unl. in absol. A., Ä., Bzl., Chlf., Lg. Wss. Lsg. reduziert ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. Mittels Benzaldehyd wird die Diammoniumgruppe als unl. *Benzalazin* abgespalten. Im Filtrat *cycl. sekundäres Benzylsulfonmalonhydrazid*; zweiachsige Tafeln aus W. F. 253° (Zers.); ziemlich l. in W. u. A., wl. in Ä., Bzl., Lg., Chlf. Wss. Lsg. reagiert stark sauer, gibt

I $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH < \begin{matrix} CO—NH \\ CO—NH \end{matrix}$

weißen Nd. mit $AgNO_3$. — *Benzalverb. des Benzylsulfonessigsäurehydrazids*, $C_{10}H_{16}O_3N_2S$. Zweiachsige rhomb. Krystalle aus A. F. 179°. Wl. in W., Ä., Bzl., Lg., Chlf., leichter l. in h. A. — *Benzylsulfonessigsäureazid*, $C_9H_9O_3N_3S$. Anisotrope Krystalle aus trockenem Ä. Zers. bei 81°. Verpuffen in der Flamme. Wl. in W., Lg., l. in Ä. u. Bzl., ll. in A. u. Chlf. — *Benzylsulfonessigsäureanilid*, $C_{15}H_{15}O_3NS$. Farblose anisotrope Prismen aus A. oder Bzl. F. 170°. (LESSER u. MEHRLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 1647; C. **1923**. III. 779, erhielten gelbe Krystalle F. 171°.) Wl. in W., Ä., Lg., ll. in h. A., h. Bzl., Chlf. — *Benzylsulfonessigsäure-p-toluidid*, $C_{16}H_{17}O_3NS$. Hemimorphe, anisotrope Prismen aus A. F. 151°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **112**. 88—116. Heidelberg, Univ.) SCHUSTER.

Theodor Curtius und **Wilhelm Stoll**, *Über das Hydrazid und Azid der Acetylsulfanilsäure und der Sulfanilsäure.* (Vgl. vorst. Reff.) Das *Hydrazid der Acetylsulfanilsäure* wurde aus Acetylsulfanilsäurechlorid u. Hydrazinhydrat dargestellt, daraus wurden ein *Na-Salz*, eine *$AgNO_3$-Additionsverb.*, Kondensationsprodd. mit Aldehyden u. Ketonen, mittels $NaNO_2$ oder NaN_3 das *Acetylsulfanilsäureazid* gewonnen, das mit Malonester in Ggw. von Na-Äthylat das *Na-Salz* des *Acetylsulfanilsäuretriazolesters* ergab, nach dem Ansäuern den *Acetylsulfanilsäureaminodiazomalonester.*

Durch Verseifung des Acetylsulfanilsäurehydrazids mit konz. HCl u. Behandlung mit Na_2CO_3 wurde das *Hydrazid der Sulfanilsäure* erhalten, das auf dem üblichen Wege über das Säurechlorid nicht dargestellt werden konnte. Diazotierung bewirkte B. von salzsaurem *p-Diazobenzolsulfazid*, das mit Dimethylanilin kuppelte. Das *Sulfanilsäureazid* (*p-Amidobenzolsulfazid*) wurde ebenfalls durch Verseifung der entsprechenden Acetylverb. gewonnen. Wenn diazotiert, bildet es eine Diazoamidoverb. in schwach saurer Lsg., es kuppelt mit Aminen u. Phenolen; gegen Malonester verhält es sich analog der acetylierten Verb.

Versuche. *Acetylsulfanilsäurehydrazid*, $C_8H_{11}O_3N_3S$. Aus Acetylsulfanilsäurechlorid (F. 149°) u. Hydrazinhydrat. Nädelchen aus A. F. 177—178° (starke Gasentw.). Unl. in k. W. u. A., Ä., Bzl., Toluol, Chlf., ll. in h. W., swl. in h. absol. A. Kochen mit absol. A. verändert die Verb. nicht; Zers. beim Kochen mit W. oder verd. A. — *Acetylsulfanilsäurehydrazidchlorhydrat*, $C_8H_{12}O_3N_3ClS$. Durch Lösen des Hydrazids in verd. HCl, Ausfällen mit konz. HCl. F. 163—165° (Gasentw.). Blättchen, optisch zweiachsig (negativ); ll. in verd. A., spaltet beim Erhitzen HCl ab, dissoziiert in W. — *Na-Salz des Acetylsulfanilsäurehydrazids*, $C_8H_{10}O_3N_3NaS$. Mittels Na-Äthylat. Krystallin., nicht hygroskop. Beim Erhitzen Zers. unter Gasentw. L. in W. Beim Ansäuern u. Verdünnen fällt das Hydrazid aus. — *$AgNO_3$-Salz des Acetylsulfanilsäurehydrazids*, $(COCH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH_2)_2AgNO_3$. In W. oder absol. A., daraus Blättchen, die sich am Licht langsam dunkel färben. — *Benzalacetylsulfanilsäurehydrazid*, $C_{15}H_{15}O_3N_3S$. Nädelchen aus verd. A. F. 182°. Ll. in verd. Alkali, wird durch verd. Mineralsäuren unverändert wieder ausgefällt. — *Acetonylacetylsulfanilsäurehydrazid*, $C_{11}H_{15}O_3N_3S$. Hexagonale Blättchen aus verd. A. F. 174°. — *Acetylsulfanilsäureazid*, $C_8H_8O_3N_4S$. Aus dem Hydrazid mit HNO_2 oder aus Acetylsulfanilsäurechlorid u. NaN_3. Aus Bzl. opt. zweiachsige Krystalle. F. 107°. Ll. in A. u. Ä., in h. Bzl. Unl. in k. W. Schmilzt beim Kochen mit W. zu einer zähen, öligen M. Ll. in verd. u. konz. HCl, die selbst bei kurzem Kochen das Azid nicht verändert. Verseifung beim Kochen mit verd. Alkali. — *Na-Salz des Acetylsulfanilsäure-4-carbonsäureäthylester-5-oxy-1,2,3-triazols*, $C_{13}H_{13}O_6N_4NaS$. Durch Kondensation von Acetylsulfanilsäureazid mit Malonester bei Ggw. von Na-Äthylat oder aus Acetylsulfanilsäureaminodiazomalonester u. Na-Äthylat. Krystalle aus A. Uneinheitliche Auslöschung. Beim Erhitzen Zers. unter Dunkelfärben, kein Schmelzen; ll. in W., wl. in A. Säuren fällen aus seiner Lsg. in W. *Acetylsulfanilsäure-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazol.* Gelbes Öl, das rasch erstarrt zu *Acetylsulfanilsäureaminodiazomalon-*

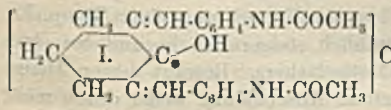
säureäthylester, $C_{13}H_{14}O_6N_4S$. Hellgelbe Nädelchen mit grünlichem Schimmer aus A. F. 146°. Ll. in h. A., Bzl., Chlf., wl. in W., Ä. u. k. A. — *Sulfanilsäurehydrazid*, $C_6H_9N_3O_2S$. Aus Acetylsulfanilsäurehydrazid durch Erwärmen mit konz. HCl während 5 Min. u. Versetzen mit Na_2CO_3. F. 131°. L. in h. W. u. verd. A. Aus letzterem rhomb. Krystalle von guter Spaltbarkeit. Reduziert Fehlingsche Lsg. u. ammoniakal. Ag-Salz-Lsg. Ll. in Alkalien u. Säuren. Auf dem Spatel erhitzt, schmilzt es unter Gasentw. u. Aufblähen; bei höherer Temp. Verpuffung, Rußflocken. — *Sulfanilsäurehydraziddichlorhydrat*, $C_6H_{11}O_2N_3Cl_2S$. Opt. einachsige trigonale Blättchen. — *Benzalsulfanilsäurehydrazid*, $C_{13}H_{13}O_2N_3S$. Nädelchen aus verd. A. F. 172°. Opt. zweiachsig, rhomb.; ll. in verd. Mineralsäuren. — *Acetonylsulfanilsäurehydrazid*, $C_9H_{13}O_2N_3S$. Prismen aus verd. A. F. 136°. — *Salzsaures p-Diazobenzolsulfazid.* Durch Einw. von HNO_2 auf Sulfanilsäurehydrazid. Durch Kuppeln mit Dimethylanilin entsteht *p-Benzolsulfazidazodimethylanilin*, $C_{14}H_{14}O_2N_6S$. Rubinrote Prismen aus h. A. F. 158°. Zeigt violettrot-gelben Pleochroismus. Unl. in W. Ll. in h. HCl (blaurote Farbe = salzsaures Salz). — *Sulfanilsäureazid*, $C_6H_6O_2N_4S$. Durch Verseifen der Acetylverb. mit konz. HCl u. Versetzen mit Soda. Reinigung über das salzsaure Salz. Gelbliche prismat. opt. positive Blättchen. F. 36°; ll. in A. u. Ä., wl. in Bzl. u. Chlf., woraus es sich als gelbes Öl abscheidet. Verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel. Verhältnismäßig beständig gegen Säuren, wird von Alkalien, besonders in der Hitze, leicht verseift. — *Salzsaures Salz*, $C_6H_6O_2N_4S$. Gelbliche monokline Nadeln mit Verzwillingungen u. guter Spaltbarkeit nach der Längsrichtung. Dissoziiert in W. — *Diazoamidobenzolsulfazid*, $C_{12}H_9O_4N_9S_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. kann wegen Neigung zu explodieren nicht festgestellt werden. — *p-Benzolsulfazidazo-β-naphthol*, $C_{16}H_{11}O_3N_5S$. Rotgelbe Nädelchen aus A. F. 161°. Opt. zweiachsig, unvollständige Auslöschung. Pleochroismus (violett getöntes Rotgelb, getöntes Rot). — *Na-Salz* des *Sulfanilsäure-4-carbonsäureäthylester-5-oxy-1,2,3-triazols*, $C_{11}H_{11}O_5N_4NaS$. Durch Kondensation von Sulfanilsäureazid mit Malonester in Ggw. von Na-Äthylat. Durch Ansäuern scheidet sich sofort der *Sulfanilsäureaminodiazomalonester*, $C_{11}H_{12}O_5N_4S$, aus. Opt. zweiachsige monokline gelbe Blättchen aus A. Ll. in h. A. u. Bzl., wl. in W., unl. in Ä. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **112**. 117—37. Heidelberg, Univ.) Schuster.

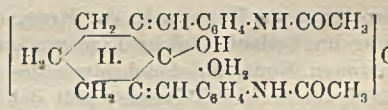
Shozo Yamaguchi, *Über die katalytische Wirkung von reduziertem Kupfer auf Oxime.* XV. Mitt. *über die Beckmannsche Umlagerung.* (Vgl. S. 1397.) Das l. c. angegebene Verf. wurde bei einigen Aldoximen u. Ketoximen zur Anwendung gebracht. — Furfuraldoxim (F. 89°). 20 g gaben: 1,2 g *Brenzschleimsäureamid*, F. 141—142°; ferner *Furfurol* u. wenig einer sauren u. bas. Substanz. — Benzenylamidoxim (F. 76 bis 77°). 4,5 g gaben: 1,2 g *Benzamid*; 0,4 g *Benzoesäure*; sehr wenig einer bas. Substanz; ca. 0,6 g *Benzonitril*. — Zimtaldoxim (F. 126°) gab kein definiertes Prod. — Dibenzylketoxim (F. 119—120°). 8 g gaben: 0,2 g *Phenylacetamid*, F. 155°; Spuren *Phenylessigsäure*, F. 76—77°; ziemlich reichlich *Dibenzylketon*; etwas *Benzylcyanid*. — Benzophenonoxim. 14 g gaben: 0,2 g *Tetraphenyläthan*, F. 202—205°; *Benzophenon*; 4 g *Diphenylmethan*; Spuren saure u. bas. Substanzen. Bei einem anderen Vers. wurden außerdem *Diphenylketimin*, NH_3 u. ein *Amin* nachgewiesen. — Acetoxim. 20 g gaben: *Aceton* (in Form von 3 g Bisulfitverb.); *i-Propylamin* (in Form von 1,5 g Hydrochlorid); NH_3. (Bull. Chem. Soc. Japan **1**. 35—40.) Lindenbaum.

Shozo Yamaguchi, *Über die katalytische Wirkung von reduziertem Kupfer auf Oxime.* XVI. Mitt. *über die Beckmannsche Umlagerung.* (XV. vgl. vorst. Ref.) Nach ihrem Verh. gegen Cu in H-Atm. bei 200° können die Oxime in drei Gruppen eingeteilt werden: 1. Oxime, welche die zugrundeliegenden Carbonylverbb. u. bas. Substanzen als Hauptprodd. liefern. Die Carbonylverbb. können weiter zu KW-stoffen reduziert werden. Beispiele: *Benzophenonoxim, Acetoxim.* — 2. Oxime, welche hauptsächlich Säureamide liefern. Letztere werden weiter in Nitrile u. Säuren umgewandelt. Beispiele: *Benzaldoxim, Benzenylamidoxim,* — 3. Oxime, welche zwischen beiden Gruppen

stehen u. sowohl Carbonylverbb. u. bas. Substanzen als auch Säureamide liefern, je nach der Natur der Radikale. Beispiele: *Furfuraldoxim, Zimtaldoxim, Dibenzylketoxim, Campheroxim, Acetophenonoxim.* — Vf. nimmt an, daß die katalyt. Wrkg. des Cu auf der B. von Cu-Verbb. wie RR'C:N·OCu oder RR'C:N·O(:Cu)·H beruht. Vielleicht entsteht auch CuH_2, da ja auch H frei wird. Mittels dieser hypothet. Cu-Verbb. erklärt Vf. die verschiedenen Umwandlungen der Oxime. (Bull. Chem. Soc. Japan **1**. 54—58. Kyoto, Univ.) LINDENBAUM.

W. Dilthey und **C. Berres**, *Die Halochromie acylierter Aminochalkone und verwandter Verbindungen.* II. Mitt. *über heteropolare Kohlenstoffverbindungen.* (I. vgl. DILTHEY, Journ. f. prakt. Ch. [2] **109**. 273; C. **1925**. I. 2687.) *p-Acetaminochalkone* (vgl. S. 1652) liefern *Perchlorate*, die weit beständiger sind als die der unsubstituierten Chalkone. Auch die Salze der *m-Acetaminochalkone* sind weniger beständig. Während andere Addukte (mit $SnCl_4$, $ZnCl_2$, $SbCl_5$) von wechselnder Zus. sind, zeigen die Perchlorate durchweg die Maximalzus. *1 Acetaminoketon + 1 $HClO_4$*. Als säurebindende Stelle konnte die Acetaminogruppe bei der auffallenden Beständigkeit der Salze a priori nicht ausgeschlossen werden, da sie der starken $HClO_4$ gegenüber zweifellos noch Bindungsvermögen besitzt. Die Frage ließ sich jedoch leicht zugunsten der CO-Gruppe entscheiden. Einmal besitzt das *Di-[p-acetaminobenzal]-cyclo-hexanonperchlorat* mit zwei Acetaminogruppen ebenfalls die Zus. 1:1. Sodann sind sämtliche Perchlorate tiefer farbig als die Ketone selbst. Da nun nach PFEIFFER (LIEBIGS Ann. **441**. 228; C. **1925**. I. 1400) Salzbildung am CO bathochrom, am NH_2 hypsochrom wirkt u. letzteres wohl auch für die Acetaminogruppe gelten wird, so müssen die vorliegenden Perchlorate Oxoniumsalze sein. Diejenigen der Acetaminochalkone können wie folgt formuliert werden: $[R\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot C(OH)\cdot R']ClO_4$. — Vom Di-[p-acetaminobenzal]-cyclo-hexanon wurde ein gelbes u. ein violettes Perchlorat erhalten. Letzteres ist wasserfrei, ersteres enthält 1 H_2O. Von einem ähnlichen Fall berichtet PFEIFFER (l. c.); allerdings war hier das gelbe Salz wasserfrei u. das blaue wasserhaltig. Man könnte das H_2O für unwesentlich halten u. das gelbe Salz als Ammonium-, das violette als Oxoniumsalz auffassen. Nun war in der 1. Mitt. ausgeführt worden, daß die Färbung bei organ. Farbsalzen erstens auf dem Übergang eines unipolaren in ein heteropolares Mol., zweitens auf der Ggw. koordinativer Lücken im chromogenen Ion beruht. In diesem Sinne müßte man dem violetten Salz Formel I., dem gelben Formel II. zuschreiben. In I. wäre das maximal vierortige (vgl. STECHE, S. 1753) zentrale C-Atom koordinativ ungesätt., während in II. die Lücke durch das H_2O ausgefüllt wäre. — Die Perchlorate von *Formamino-* u. *Benzaminochalkonen* sind ebenfalls beständig. — Die Acylierung des NH_2 ist zwar mit einer hypsochromen Wrkg. verbunden, aber die Benzoylderivv. sind stets farbiger als die Acetyl- u. Formylderivv., woraus folgt, daß in diesen Gruppen noch die Farbe beeinflussende Kräfte enthalten sind.





Versuche. (Mit **A. Lachs** u. **P. Schier**.) Die meist bekannten Ketone wurden nach Vffn. (S. 1652), PFEIFFER (l. c.) u. KAUFFMANN u. BURCKHARDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3813 [1913]), die Perchlorate u. Doppelverbb. durchweg in Eg. dargestellt. — *p-Acetaminobenzalacetophenon. Perchlorat*, $C_{17}H_{15}O_2N,HClO_4$. Mit 70%ig. $HClO_4$. Orangegelbe Nadeln, Zers. bei 206—210°, in einem Falle 221°. Läßt sich aus Eg. (+ etwas $HClO_4$) unzers. umkrystallisieren. — *Perchlorat*, $3C_{17}H_{15}O_2N,2HClO_4$. Durch Lösen des vorigen in sd. Eg. ohne $HClO_4$. Dunkelorangefarbige Krystalle. — *$SnCl_4$-Verb.* Orangegelbe Krystalle mit mehr $SnCl_4$, als der n. Formel $2C_{17}H_{15}O_2N,H_2\cdot SnCl_6$ entspricht. Nähert sich dieser Zus. beim Auskochen mit Eg. unter gleichzeitiger

Reingelbfärbung. — *Verb.* $3C_{17}H_{15}O_2N,HCl,ZnCl_2$, gelb, feinkörnig, F. 227°. — *p-Benzaminobenzalacetophenon. Perchlorat*, $C_{22}H_{17}O_2N,HClO_4$, orangerote Nadeln. — *Verb.* $C_{22}H_{17}O_2N,HSbCl_6$, orangerote Krystalle, F. 196—199° (Zers.). — *p-Formaminobenzalacetophenon*, $C_{16}H_{13}O_2N$. Aus p-Aminochalkon u. sd. HCO_2H. Gelbe Prismen aus A., F. 171—172°. — *Verb.* $3C_{16}H_{13}O_2N,2ZnCl_2$, sandfarbig gelbe Krystalle. — *Perchlorat*, $C_{16}H_{13}O_2N,HClO_4$, orangefarbige Nadeln aus Eg. (+ $HClO_4$), Zers. gegen 190—193°. Das Formyl wird leicht abgespalten. — *p-Acetaminobenzal-p'-methoxyacetophenon. Verb.* $2C_{18}H_{17}O_3N,H_2SnCl_6$, erst rot, nach Reinigung mit Eg. u. Ä. orangefarbig, bei 100° starker Gewichtsverlust, dann F. ca. 200—210°. — *Perchlorat*, $C_{18}H_{17}O_3N,HClO_4$, orangerote Nadeln, F. 195—198° (Zers.). — *Perchlorat*, $3C_{18}H_{17}O_3N,2HClO_4$, orangebraune Prismen aus k. Lsgg., F. gegen 210° (Zers.). — *Verb.* $C_{18}H_{17}O_3N,ZnCl_2$, citronengelb, F. 250° (Zers.). — *p-Benzaminobenzal-p'-methoxyacetophenon. Perchlorat*, $C_{23}H_{19}O_3N,HClO_4$, violettrote Nadeln, F. 175—176° (Zers.). — *p-Formaminobenzal-p'-methoxyacetophenon*, $C_{17}H_{15}O_3N$. Darst. wie oben. Gelbe Nadelbüschel, F. 163—164°. — *Perchlorat*, $C_{17}H_{15}O_3N,HClO_4$, braune, violettglänzende Nadeln, F. gegen 190° (Zers.). — *m-Acetaminobenzalacetophenon. Perchlorat*, $C_{17}H_{15}O_2N,HClO_4$, gelbe Krystalle, nur kurze Zeit haltbar. — $SnCl_4$-Verb. sehr unbeständig. — *m-Acetaminodibenzalaceton. Perchlorat*, $C_{19}H_{17}O_2N,HClO_4$, rote Schuppen. — $SnCl_4$-Verb. sehr zersetzlich. — *m-Acetaminobenzalanisalaceton*, $C_{20}H_{19}O_3N$. Aus dem Aminoketon (Pfeiffer, Journ. f. prakt. Ch. [2] **109**. 41; C. **1925**. I. 1733) mit h. Acetanhydrid. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 177°. — *Perchlorat*, $C_{20}H_{19}O_3N,HClO_4$, dunkelrotviolett. — $SnCl_4$-Verb. sehr unbeständig. — *p-Acetaminodibenzalaceton*, $C_{19}H_{17}O_2N$, gelbe Nadeln aus A., F. 178—179°. — *Perchlorat*, $C_{19}H_{17}O_2N,HClO_4$, gelbrot. — $SnCl_4$-Verb. sehr unbeständig. — *p-Acetaminobenzalanisalaceton*, $C_{20}H_{19}O_3N$, gelbe Prismen aus A., F. 164—165°. — *Perchlorat*, $C_{20}H_{19}O_3N,HClO_4$, violette, grünlich glänzende Nadeln. — *Di-[p-acetaminobenzal]-cyclo-hexanon. Gelbes Perchlorat*, $C_{24}H_{24}O_3N_2,HClO_4 + H_2O$, Nadeln aus k. Lsgg., Zers. gegen 239°, recht beständig. — *Violettes Perchlorat*, $C_{24}H_{24}O_3N_2,HClO_4$, Krystalle aus h. Lsgg., F. 239° (Zers.). Kann aus Eg. umkrystallisiert werden. — Das gelbe Salz geht über H_2SO_4 in das violette über. Letzteres nimmt in feuchter Luft zunächst mehr als 1 H_2O auf, jedoch wird der Überschuß über Na_2SO_4 abgegeben, so daß das gelbe Salz zurückbleibt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **112**. 299—313. Bonn, Univ.) Lindenbaum.

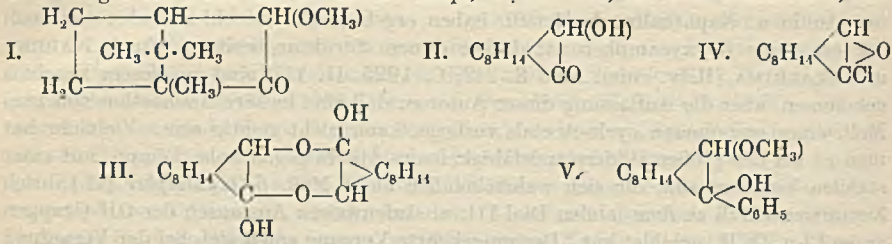
Jul. Bredt und **Hans Ahrens**, *Über den Manasseschen α- und β-Oxycampher.* In vorliegender Arbeit wird gezeigt, daß der von Manasse (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3811 [1902]) entdeckte u. für einheitlich gehaltene *α-Oxycampher* (F. 203—205°) ein Gemisch zweier Isomeren ist. — Bei der Methylierung mit methylalkoh. HCl nach Manasse entstehen nur ca. 50% *β-Oxycamphermethyläther* (F. 149—150°). Die Mutterlauge liefert, je länger sie steht u. je mehr HCl sie enthält, um so mehr eines Öles, welches Manasse ohne weitere Unters. ebenfalls als einen Methyläther angesprochen hat. Wenn man die Konz. der HCl unter Vermeidung einer Temp.-Erhöhung im Verlaufe einiger Tage nur ganz allmählich steigert, so beginnt bei einer bestimmten Konz. die Abscheidung des festen Methyläthers. Beträgt dessen Menge ca. 50% (nach ca. 8 Tagen), so läßt sich eine weitere Abscheidung weder durch mehr HCl, noch durch mehr CH_3OH erzielen. Die Mutterlauge liefert nach Neutralisieren mit Soda, Entfernung des CH_3OH u. Ausäthern außer Spuren Öl ein festes Prod., das nach Umkrystallisieren aus Pentan bei 168—169° schm. u. durchaus den Charakter eines Oxycamphers besitzt. Es gibt ein Na-Salz, Acetat, Chlorid (fl.), einen Methyläther (fl.), ferner das von Manasse als Deriv. des α-Oxycamphers beschriebene *Semicarbazon* vom F. 182—183° u. schm., aus diesem mit sd. Oxalsäurelsg. u. Dampfdest. regeneriert, bei 196—197,5° (aus Lg.). Der niedrige F. des Rohprod. erklärt sich durch die große Zersetzlichkeit der Verb. An der Luft sinkt der F. in einigen Tagen auf 140 bis 142°, dann geht die krystalline Struktur verloren, u. aus der M. läßt sich *Campher-*

säure isolieren. Daher ist auch der F. 196—197,5° vielleicht noch nicht als definitiv anzusehen. Für diese Verb. behalten Vff. bis auf weiteres die Bezeichnung *α-Oxycampher* bei. — Dem *β-Oxycamphermethyläther* hat MANASSE die monomolekulare Formel I. zugeschrieben. Dem widerspricht schon der Umstand, daß die Verb. weder ein Semicarbazon bildet noch grignardiert werden kann. Die kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in Bzl. u. die Best. der DD. nach BLEIER u. COHN unter vermindertem Druck mit Anilin u. Naphthalin als Heizfll. haben ergeben, daß sowohl der akt. wie auch der rac. feste β-Oxycamphermethyläther dimere Struktur besitzen. Auch KARRER u. TAKASHIMA (Helv. chim. Acta **8**. 242; C. **1925**. II. 177) sind zu diesem Ergebnis gekommen, aber die Auffassung dieser Autoren, daß eine lockere Assoziation von zwei Moll. eines monomeren cyclo-Acetals vorliege, kann nicht richtig sein. Vielmehr hat man es bei der großen Widerstandsfähigkeit des Äthers gegen hohe Tempp. mit einer stabilen Verb. zu tun, die sich wahrscheinlich aus 2 Moll. *β-Oxycampher* (II.) durch Zusammenschluß zu dem labilen Diol III. u. stufenweisen Austausch der OH-Gruppen gegen Cl u. OCH_3 gebildet hat. Der umgekehrte Vorgang spielt sich bei der Verseifung des Äthers zu II. durch HCl ab. Der dimere Äther läßt sich zwar in den monomeren überführen (vgl. unten), aber letzterer ist kein cyclo-Acetal u. dimerisiert sich nicht wieder. — α- u. β-Oxycampher sind zwei dem Borneol u. i-Borneol vergleichbare Stereoisomere. Auffallend ist ihr grundverschiedenes Verh. bei der Ätherifizierung.

β-Oxycampher liefert mit reinstem $SOCl_2$ glatt ein *Chlorid*, das sich ebenfalls als dimer erwiesen hat, beim Erwärmen mit $NaOCH_3$-Lsg. in den dimeren Methyläther übergeht u. also der Formel III. (Cl für OH) entspricht. Es ist viel weniger beständig als der Methyläther, läßt sich auch im Vakuum nicht unzers. dest. u. zers. sich allmählich selbst im zugeschmolzenen Rohr u. in indifferenten Lösungsmm. Es entsteht auch aus dem Oxycamphergemisch von MANASSE, aber nur mit 40—50% Ausbeute. Aus der Mutterlauge kann man ein dunkelgelbes *öliges Chlorid* isolieren, welches im Gegensatz zum beständigen Chlorcampher auch im Hochvakuum nicht unzers. sd. u. sehr reaktionsfähig ist. Dasselbe Prod. entsteht aus dem rohen α-Oxycampher (F. 168—169°) u. $SOCl_2$ u. liefert nach Zerlegung mit Soda u. Dampfdest. reinen α-Oxycampher (F. 196—197,5°). — Kocht man das aus Oxycamphergemisch dargestellte Chloridgemisch nach Entfernung des $SOCl_2$ mit CH_3OH, so krystallisiert aus der Lsg. der dimere Methyläther aus, während die Mutterlauge nach mehrfachem Fraktionieren fl. *α-Oxycamphermethyläther* von der monomolekularen Konst. I. liefert. Prodd. mit ganz übereinstimmenden Eigenschaften erhält man, wenn man in die sd. methylalkoh. Lsg. von Oxycamphergemisch oder dimerem Methyläther einige Stdn. HCl einleitet, oder wenn man die Na-Verb. der Oxycampher (aus Oxycamphergemisch oder reinem β-Oxycampher mit Na in Ä.) mit CH_3J umsetzt. Es ist anzunehmen, daß sicher teilweise Gemische der stereoisomeren α- u. β-Äther vorliegen, die sich durch Dest. nicht trennen lassen. I. wird im Gegensatz zum dimeren Äther von konz. HCl nicht verseift. — Dem reaktionsfähigen fl. Chlorid des α-Oxycamphers (vgl. oben) erteilen Vff. Formel IV. u. nehmen an, daß bei dessen Zerlegung mit W. oder CH_3OH der Dreiring wieder geöffnet wird. — Daß der Manassesche Oxycampher nicht einheitlich ist, zeigt auch sein Verh. gegen Semicarbazid in methylalkoh. Lsg. Das β-Semicarbazon scheidet sich allmählich, obwohl nicht ganz rein, freiwillig ab; aus der Mutterlauge erhält man nach Entfernung des CH_3OH das α-Semicarbazon. Aus beiden Derivv. wurden die Oxycampher regeneriert. Diese Trennung ist der durch Ätherifizierung überlegen, weil keine vielleicht umlagernd wirkende Säure verwendet wird. — Durch diese Befunde wird auch die Annahme von KARRER u. TAKASHIMA (l. c.) widerlegt, daß die B. des β-Oxycamphers erst durch Konfigurationsänderung bei der Methylierung des α-Oxycamphers oder bei der Verseifung des Methyläthers erfolge.

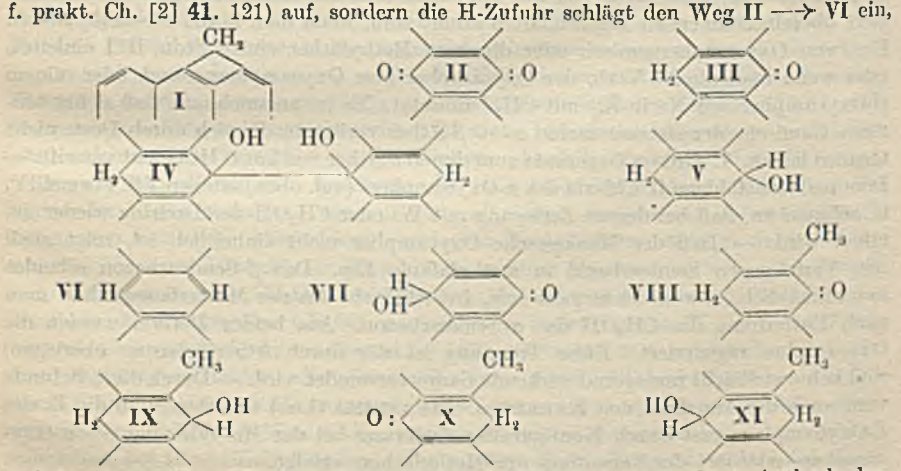
Versuche. *Rac. α- + β-Oxycampher.* Aus rac. Campherchinon nach MANASSE, jedoch Filtrat vom Zn nicht alkalisieren, sondern mit NaCl sättigen, ausäthern, über

Na_2SO_4 trocknen. Aus Lg. oder Octan, F. 203—205°. — *Rac. fester β-Oxycampher-methyläther*, $C_{22}H_{36}O_4$. Aus dem vorigen mit 5—9%ig. methylalkoh. HCl (Zimmertemp., ca. 2 Tage). Prismen aus CH_3OH, F. 133—134°, Kp. 344° fast unzers., Kp.$_4$ 160°. — *Akt. fester β-Oxycamphermethyläther*, $C_{22}H_{36}O_4$. Darst. nach MANASSE. F. 149—150°, $[\alpha]_D^{18} = +174{,}2°$, sonst wie das vorige. — *Akt. β-Oxycampher*, $C_{10}H_{16}O_2$ (II.). Aus dem vorigen mit konz. HCl bei Zimmertemp., W. zusetzen, mit Soda alkalisieren, aus-



äthern. Aus Lg., F. 211—212°. Kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in Bzl. stimmte zur monomolekularen Formel. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{19}O_2N_3$, aus verd. A., F. 223—224°. Gibt bei Zerlegung mit Oxalsäure annähernd reinen β-Oxycampher, mit HCl dagegen ein sehr unbeständiges Prod. vom F. 192—193° (aus Lg.). — *Acetat*, $C_{12}H_{18}O_3$. Mit sd. Acetanhydrid. Aus Lg., F. 63—64°. — *Chlorid*, $C_{20}H_{30}O_2Cl_2$. Zu nach BESTHORN gereinigtem $SOCl_2$ gibt man nach u. nach in Ä. gel. β-Oxycampher (Eiskühlung, dann Zimmertemp.). Aus Ä., F. 207—208° (geringe Zers.), wl. in Lg., ll. in Bzl. — *Fl. α-Oxycamphermethyläther*, $C_{11}H_{18}O_2$ (I.), Kp.$_2$ 70—72°. — Der aus Manasseschem Oxycampher gewonnene *fl. Oxycamphermethyläther*, $C_{11}H_{18}O_2$, besaß Kp.$_2$ 72—73°, D.$^{12,2}_4$ 1,0179, $n_D^{12,2} = 1{,}47\,406$, nach den übrigen Verff. dargestellte Präparate Kp.$_2$ 68°, Kp.$_3$ 78 bis 79°, Kp.$_4$ 81—82°. — *o-[Phenyloxy]-epi-borneolmethyläther*, $C_{17}H_{24}O_2$ (V.). Aus dem vorigen mit C_6H_5MgBr. Sirupartiges Öl, Kp.$_2$ 143—144°, D.$^{11,2}_4$ 1,08 94, $n_D^{11,2} = 1{,}54\,493$. — *α-Oxycamphersemicarbazon*, $C_{11}H_{19}O_2N_3$, aus verd. A., F. 183—184°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **112**. 273—98. Aachen, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Julius v. Braun und **Otto Bayer**, *Die Zinkstaubreduktion α-methylierter Anthrachinone und die Nicht-Existenz der sog. Anthracylene.* Bei der Übertragung der beim Anthrachinon durchgeführten katalyt. Red.-Verss. (vgl. S. 1553) auf α-methylierte Anthrachinone traten nicht *Anthracylene* mit der Gruppierung I (vgl. ELBS, Journ. f. prakt. Ch. [2] **41**. 121) auf, sondern die H-Zufuhr schlägt den Weg II —→ VI ein,



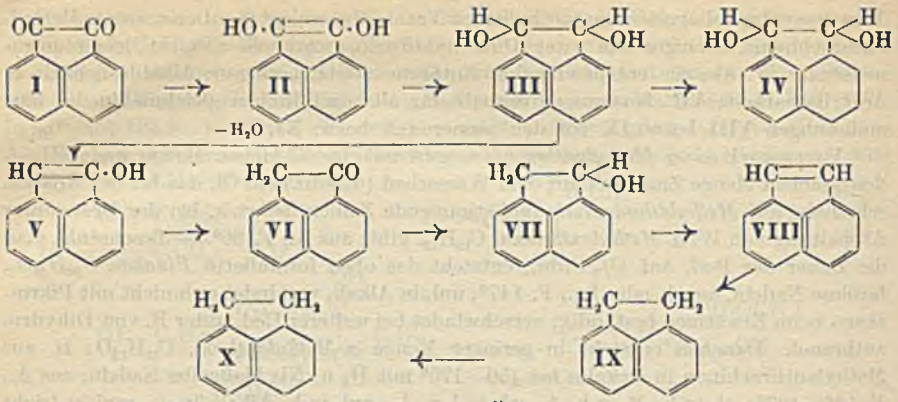
wobei zwischen II u. III als Zwischenglied noch die sehr unbeständigen Anthrahydrochinone oder Oxyanthrone VII einzuschalten wären. — Gegenüber dem gewöhnlichen

Dihydroanthranol spalten die methylierten Verbb., besonders das Deriv. des α-Methylanthrachinons, weniger die zwei Dimethyldihydroanthranole weniger leicht intramolekular W. ab; die entsprechenden Anthrone zeigen geringere Alkalilöslichkeit u. Acetylierbarkeit; Vff. bevorzugen deshalb für alle drei Reihen gleichmäßig die Formulierungen VIII bezw. IX vor den isomeren X bezw. XI.

Versuche. *α-Methylanthrachinon* gibt mit der 20-fachen Menge wss. NH_3 + der 5-fachen Menge Zn-Staub auf dem Wasserbad (5 Stdn.) ein Öl, das bei der Analyse sehr nahe auf *Methyldihydroanthranol* stimmende Zahlen liefert u. bei der Dest. unter Abspaltung von W. *α-Methylanthracen*, $C_{15}H_{12}$, gibt; aus A., F. 86°. — Beschränkt man die Dauer der Red. auf $1^1/_2$ Stdn., entsteht das oben formulierte *Pinakon* $C_{30}H_{26}O_2$, farblose Nadeln, aus A. oder Lg., F. 147°; unl. in Alkali, verbindet sich nicht mit Pikrinsäure, beim Erwärmen beständig; verschwindet bei weiterer Red. unter B. von Dihydroanthranol. Daneben entsteht in geringer Menge *α-Methylanthron*, $C_{15}H_{12}O$; B. aus Methylanthrachinon in Dekalin bei 150—170° mit H_2 u. Ni; blaßgelbe Nadeln, aus A., F. 126—127°, wl. in k., ll. in h. A., wl. in Lg., Ä.; unl. in k. Alkali, in w. weniger leicht als das methylfreie Anthron; läßt sich nicht acetylieren; Red. mit Zn-Staub u. NH_3 führt zum Methyldihydroanthranol. — *1,3-Dimethylanthrachinon* gibt bei der Red. wie die 1-Methylverb. nach 2 Stdn. *1,3-Dimethylanthron*, $C_{16}H_{14}O$, weiße Nadeln, aus w. A., F. 119,5°; kaum l. in k. Ä., A., swl. in w. NaOH. Außerdem das *Pinakon* $C_{32}H_{30}O_2$, farblose Krystalle, aus Lg., F. 147°; in A. leichter l. als das Anthron. Drittens entsteht anscheinend *Dimethyldihydroanthranol*, das über das Pikrat in *1,3-Dimethylanthracen*, $C_{16}H_{14}$, übergeführt wurde; schwach blau fluoreszierende Blättchen, aus Ä., F. 83°. Läßt sich in Eg. mit Chromsäure zum 1,3-Dimethylanthrachinon zurückoxydieren. — *Pikrat*, F. 136°. — *1,4-Dimethylanthrachinon* wird durch Zn-Staub u. NH_3 etwas weniger leicht angegriffen. Es entsteht nach $^3/_4$-std. Reaktionsdauer *Dimethyldihydroanthranol*; aus dem Filtrat etwas *Dimethylanthrachinon*, der *Dihydroanthranolkörper* u. *Dimethylanthron* u. beim Eindampfen *1,4-Dimethylanthracen*. — *Dimethyldihydroanthranol*, $C_{16}H_{16}O$, farblose Krystalle, F. 134—136°; unl. in Alkali; spaltet beim Erhitzen W. ab unter B. von 1,4-Dimethylanthracen u. scheint auch beim wiederholten Umkrystallisieren aus Bzl. diesen Übergang zu erleiden. — *1,4-Dimethylanthracen*, $C_{16}H_{14}$, Darst. über das Pikrat; farblose Nadeln, aus A., F. 74°; wl. in k. A.; *Pikrat*, purpurrote Nadeln, F. 140°; ll. in h., wl. in k. A. — Gibt mit Chromsäure in Eg. das 1,4-Dimethylanthrachinon. — *1,4-Dimethylanthron*, $C_{16}H_{14}O$, B., wenn man die NH_3-Zn-Staub-, Red. des Chinons etwas länger ($1^1/_2$ Std.) verlaufen läßt; farblose Krystalle, aus A. F. 113°; rötet sich etwas am Licht; wird mit Chromsäure zum 1,4-Dimethylanthrachinon zurückoxydiert; swl. in w. NaOH mit gelber Farbe; läßt sich nicht acetylieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 914—19. Frankfurt a. M. Univ.) Busch.

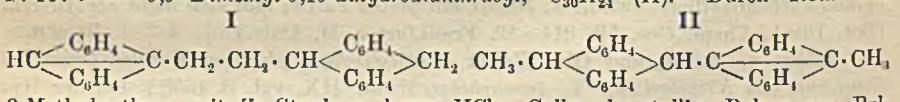
Julius v. Braun und **Otto Bayer**, *Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen. X. Acenaphthenchinon.* (IX. vgl. S. 1553.) Bei der Hydrierung des Acenaphthenchinons I nach Skita entsteht u. a. vermutlich über II u. III Verb. IV; bei Anwendung der Arbeitsbedingungen der Vff. erfolgt sie über II, III, V—X.

Versuche. *Acenaphthenchinon* (I), nicht über die Bisulfitverb. gereinigt, sondern mit w. Sodalsg. u. Tetralin, gibt bei der Druckhydrierung in Dekalin bei Ggw. von Ni mit H unterhalb von 180° (z. T. bereits wenig oberhalb 120°) unter Aufnahme von 4 At. H *Acenaphthen* (IX), *Tetrahydroacenaphthen* (X) u. *Acenaphthenon* (VI), (IX + X ca. 20%, VI ca. 40% des Ausgangsmaterials); letzteres, aus Bzl.-PAe., F. 120°; *Oxim*, F. 175°; *Phenylhydrazon*, F. 90°; VI kondensiert sich in alkal. Lsg. mit Isatin nicht zum Chinolinderiv., sondern erleidet lediglich eine Selbstkondensation zum *Biacenaphthylidenon*. — Hat I unterhalb 200° 4 At. H aufgenommen, so findet eine weitere Aufnahme erst um 240° statt. Führt man im ganzen 6 At. H zu, so erhält man aus einer Fraktion 100—150° (14 mm) in etwas mehr als 50% Ausbeute durch *Ace-*



naphthylen (VIII) gelblich gefärbtes IX u. X. Über 150° folgt bis 200° eine Fraktion, die im wesentlichen aus IX, VI u. etwas *Acenaphthenol*, $C_{12}H_{10}O$, besteht; Krystalle, aus Bzl., F. 146°; in Bzl. schwerer l. als das Keton VI; wl. in Ä., ll. in h. A.; gibt mit konz. H_2SO_4 grüne Halochromie-Farberscheinung; gibt mit Phenyl-i-cyanat bei 70° ein *Phenylurethan*, F. 137°; gibt mit w. $KHSO_4$ Gelbfärbung unter Wasserabspaltung. — Läßt man zu VI H hinzutreten (bei ca. 230°), ist es schwer, die Aufnahme auf 2 At. zu beschränken; es ergab sich das oben beschriebene Bild, nur daß die bei 100—150° sd. KW-stoffraktion bei weitem überwog. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 920—23. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

Edward de Barry Barnett und **Marcus Aurelius Matthews**, *Über 9-Methylen-, 9-Methyl- und 9,9-Dimethylanthron.* Die Unters. über *9-Methylen-, 9-Methyl-* u. *9,9-Dimethylanthron* gilt hauptsächlich deren Reduktionsprodd. — *9-Methylenanthron*, $C_{15}H_{10}O$, durch Enolisieren von Anthron mittels Piperidin u. Kondensation mit HCHO. F. 147—149°. — *9,10-Dihydro-[α,β-di(anthracyl-9)-äthan]*, $C_{30}H_{24}$ (I). Durch Red. von 9-Methylenanthron mit Zn-Staub u. NH_3. Gelbe Nadeln aus Pyridin, dann aus Xylol. F. 308°. Violette Fluorescens der Lsgg. Das Methylenanthron verhält sich bei der Red. ähnlich wie ein α,β-ungesätt. Keton. Quer über das Ringsystem hinweg ist eine „Transannularkonjugation" vorhanden. — *9-Methylanthron*, $C_{15}H_{12}O$. Durch Verseifen von 9-Methylanthracyl-10-methyläther. Gelbe Nadeln aus wasserhaltigem CH_3OH. F. 65°. — *9-Methylanthracylacetat*, gelbliche Nadeln. F. 167°. — *9,9'-Dimethyl-9,10-dihydrodianthracyl*, $C_{30}H_{24}$ (II). Durch Red. von



9-Methylanthron mit Zn-Staub u. konz. HCl. Gelbes krystallin. Pulver aus Bzl. schmilzt bei 300° noch nicht. — *9-Methylanthracenpikrat* durch Behandeln des nicht krystallisierbaren Mutterlaugenprod. der vorigen Verb. mit Pikrinsäure. F. 138°. — *9-Methylanthracen*, $C_{15}H_{12}$. Durch Red. von 9-Methylanthron mit Zn-Staub u. NH_3 u. späteren Zusatz von NaOH. — *Tetramethyltetrahydrodianthracyl*, $C_{32}H_{30}$. Durch Red. von 9,9-Dimethylanthron mit Zn-Staub u. HCl. Aus Toluol, dann aus HCl-haltigem Amylalkohol. F. 315°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 767—70. London, Sir John Cass Techn. Inst.) SCHUSTER.

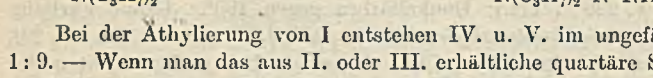
Gustav Heller, *Neue Übergänge aus der Indol- in die Chinolinreihe.* II. *Nach Versuchen von* **Rudolf Fuchs**, **Paul Jacobsohn**, **Martin Raschig** *und* **Elsbeth Schütze**. Bei der Einw. von Diazomethan auf Isatin wurde neben dem früher beschriebenen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 741; C. **1919**. I. 1028) 2,3-Dioxychinolin noch ein Isomeres aufgefunden, das *3,4-Dioxy-i-chinolin* (I) oder ein Desmotropes.

Die Umsetzung substituierter Isatine mit Diazomethan ergab ebenfalls Chinolinverbb., von denen die Derivate des 5-Chlor-, 5-Brom- u. 5,7-Dibromisatins in der Ketoform auftreten, die Derivv. des 4-Chlor-5-bromisatins u. das 7-Methylisatins in der Enolform; bei der aus 4,5,7-Trimethylisatin entstandenen Verb. bildet sich ein Gleichgewicht der beiden Formen. N-methylierte Isatine reagierten ebenfalls mit Diazomethan unter B. von Chinolinderivv. Sie ergaben Enolformen, mit Ausnahme von N-Methylisatin.

Versuche. *3,4-Dioxy-i-chinolin* (I), $C_9H_7O_2N$. Durch Auflösen des rohen 2,3-Dioxychinolins in NaOH u. Ansäuern des ausgeschiedenen krystallisierten Na-Salzes. F. 189—190°. Gibt keine Rk. mit $FeCl_3$. — *6-Chlor-2,3-diketotetrahydrochinolin*, $C_9H_6O_2NCl$. Aus 5-Chlorisatin. Schwach gelbe Nadeln aus A. F. 281—282°. Ll. in h. Aceton, im übrigen wl. Gibt keine Rk. mit $FeCl_3$. Schwach bas. — *6-Brom-2,3-diketotetrahydrochinolin*, $C_9H_6O_2NBr$. Schwach gelbe Nadeln aus A. F. 268°. — *Verb.* $C_9H_6O_2NBr$ (Isomeres der vorigen ?). Aus dem Filtrat der vorigen Verb. Hellgelbe Nadeln aus A. F. 220° (Zers.); Dunkelfärben gegen 190°. Grüne Färbung mit $FeCl_3$. — *6,8-Dibrom-2,3-diketotetrahydrochinolin*, $C_9H_5O_2NBr_2$. Aus Eg. F. 242 bis 243° (nach Verfärben). Ll. in Aceton, Chlf., A., wl. in Bzl. u. Lg. Gibt weder $FeCl_3$-Rk. noch Acetylverb. — *6,8-Dichlor-2,3-diketotetrahydrochinolin.* Nur qualitativ untersucht. — *5-Chlor-6-brom-2,3-dioxychinolin*, $C_9H_5O_2NClBr$. Aus *4-Chlor-5-bromisatin* (aus A. + Aceton, F. 265—266°). Nadeln aus Eg. F. 259—260° (nach Dunklerwerden mit tiefroter Farbe). Grüne $FeCl_3$-Rk. — *Monoacetylverb.* $C_{11}H_7O_3NClBr$. F. 270°. Gibt keine Rk. mit $FeCl_3$. — *8-Methyl-2,3-dioxychinolin.* Aus 7-Methylisatin. Langsame Rk. Aus A. F. 253°. Bildet krystallisiertes Na-Salz. Grüne $FeCl_3$-Rk. in A. — *5,6,8-Trimethyl-2,3-dioxychinolin*, $C_{12}H_{13}O_2N$. Nadeln aus Eg. F. 259°. Wl. in A., zeigt dann grüne $FeCl_3$-Rk. — *N-Methyl-2-keto-3-oxychinolin* (II), $C_{10}H_9O_2N$. Aus Essigester Täfelchen. F. 185—186°. Ll. in Lösungsmm. bis auf Lg.; l. in w. verd. NaOH, beim Erkalten Salzabscheidung. Schwach bas.; grüne $FeCl_3$-Rk. in A.; keine Rk. mit o-Phenylendiamin u. Phenylhydrazin. — *5-Chlor-N-methylisatin*, $C_9H_6O_2NCl$. Gereinigt über das isatinsaure Salz. Aus Essigester Nadeln. F. 173—174°. Ll. in Lösungsmm. bis auf Lg. — *6-Chlor-N-methyl-2,3-diketotetrahydrochinolin*, $C_{10}H_8O_2NCl$. Bläulichgrüne Krystalle aus Essigester. F. 196 bis 197°. Wl. in NaOH; gibt keine Rk. mit $FeCl_3$. — *N,7-Dimethylisatin*, $C_{10}H_9O_2N$. Aus 7-Methylisatin. Gereinigt über das isatinsaure Salz. Dunkelrote Säulen aus A. F. 171—172°. — *N,8-Dimethyl-2,3-diketotetrahydrochinolin*, $C_{11}H_{11}O_2N$. Spieße aus Essigester. F. 168—168,5°. Unl. in Alkali, schwach bas., ll. in h. Solvenzien bis auf Lg. — *6,8-Dibrom-N-methyl-2,3-diketotetrahydrochinolin*, $C_{10}H_7O_2NBr_2$. Aus N-Methyl-5,7-dibromisatin (F. 175—177°). Nadeln aus Essigester. F. 194—195°. Keine $FeCl_3$-Rk. — *N,4,5,7-Tetramethylisatin*, $C_{12}H_{13}O_2N$. Aus 4,5,7-Trimethylisatinkalium. Rote Nadeln aus Eg. + W. F. 199—200°. Diazomethan wirkt sehr träge unter B. geringer Mengen eines weißen Körpers auf die Verb. ein. — β-Naphthisatin u. Diazomethan: langsame Einw. Farblose Nadeln aus Bzl. u. Lg. F. 254—256°. — *N-Methyl-β-naphthisatin*, $C_{14}H_9O_2N$. Rote Stäbchen aus Essigester. F. 216—218°. Ll., ausgenommen in Lg. Diazomethan wirkt sehr träge ein. — *4,6-Dimethylisatin* bildet kein Ag-Salz, kein tieffarbiges Salz mit Na-Äthylat. — *Acetylverb.*, $C_{12}H_{11}O_3N$. Aus A. oder Lg. gelbe Nadeln. F. 151°. Ll. außer in W., gelbe Lsg. in NaOH. — *4,6-Dimethyl-3-isatoxim*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$. Gelbe Krystalle. F. 220—221°. Ll. in A., Aceton, Eg. CO_2 scheidet die Verb. aus der alkal. Lsg. wieder ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 704—10. Leipzig, Univ.) Schuster.

K. v. Auwers und **H. Stuhlmann**, *Über die Isomerieverhältnisse in der Pyrazolreihe.* VIII. *Über das 3(5)-Methyl-5(3)-phenylpyrazol.* (VII. vgl. v. Auwers u. Mausz, S. 3332.) Vff. haben die Isomerieverhältnisse bei der Alkylierung eines in 3 u. 5 mit Radikalen von verschiedener Valenzbeanspruchung besetzten Pyrazols untersucht.

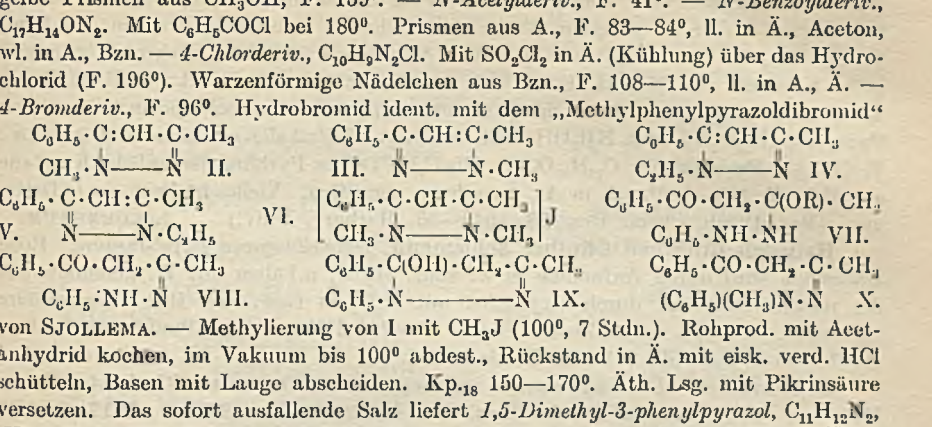
Das *3,5-Methylphenylpyrazol* (I) liefert bei der Methylierung II. u. III. im ungefähren Mengenverhältnis 1 : 3 nebeneinander, die sich durch die Pikrate glatt trennen lassen. Die Verteilung der Formeln erfolgte zunächst nach spektrochem. Beobachtungen an Phenylpyrazolen. Die Struktur der Verbb. konnte jedoch auch auf chem. Wege bewiesen werden. Erfolglos waren Kondensationen des *Benzoylacetons* bezw. seines *A-Äthyläthers* (vgl. CLAISEN, S. 2336) u. des *Acetylphenylacetylens* mit Methylhydrazin, weil dabei immer II. u. III., letzteres wieder vorherrschend, entstanden. Als aber das nach ANDRÉ (Ann. Chim. et Phys. [8] **29**. 576 [1913]) dargestellte Additionsprod. von Dipropylamin an Acetylphenylacetylen (F. 46°, Kp.$_{12}$ 193°; Pikrat, F. 120 bis 121°) mit alkoh. Methylhydrazinlsg. im Rohr auf 100° erhitzt wurde, erhielt man nur das eine Isomere. Da Acetylphenylacetylen selbst II. u. III. liefert, konnte die Rk. nur unter B. von II. verlaufen sein:



Bei der Äthylierung von I entstehen IV. u. V. im ungefähren Mengenverhältnis 1 : 9. — Wenn man das aus II. oder III. erhältliche quartäre Salz VI. durch Erhitzen im Vakuum über den F. spaltet, so bildet sich doppelt so viel III. als II. Das C_6H_5 beeinträchtigt also die Haftfestigkeit des benachbarten CH_3 am N, obwohl nicht so stark wie Cl, welches restlose Abspaltung des benachbarten CH_3 bewirkt (v. AUWERS u. NIEMEYER, 3. Mitt.). Umgekehrt übt CH_3 eine schwächere Wrkg. aus als C_6H_5, da 1,2,3-Trimethylpyrazoliumjodid gleiche Mengen 1,3- u. 1,5-Dimethylpyrazol liefert. Über die quartären Salze aus IV. u. V. kann vorläufig nur mitgeteilt werden, daß man aus dem Jodmethylat von V. glatt V. zurückerhält. C_2H_5 haftet also auch hier fester am N als CH_3. — Aus den bisherigen Verss. geht klar hervor, daß *1,5-Dialkyl-3-phenylpyrazole* begünstigtere Gebilde sind als *1,3-Dialkyl-5-phenylpyrazole*. — Auch die *N-Carbonsäureester* von I liefern bei der therm. Zers. unter CO_2-Abspaltung die beiden isomeren Pyrazole in den obigen Mengenverhältnissen. — Ein *N-Carbonamid* von I hat bereits POSNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3983 [1901]) beschrieben. Vff. haben dasselbe auf anderem Wege dargestellt. Es hat sich nicht feststellen lassen, ob die Gruppe $CONH_2$ die Nachbarschaft des CH_3 oder C_6H_5 vorzieht, da ein Isomeres auf keine Weise erhalten werden konnte. Kondensiert man statt des Benzoylacetons selbst (POSNER) seinen A-Äthyläther mit Semicarbazid, so erhält man mit guter Ausbeute dasselbe Carbonamid. Acetylphenylacetylen gibt nur ein *Semicarbazon* (aus Bzn., F. 127—128°), das sich — analog den Semicarbazonen des Phenylpropiolaldehyds (v. AUWERS u. OTTENS, S. 637) — nicht in ein Pyrazolcarbonamid umlagern läßt. — Aus Benzoylaceton oder seinem A-Äthyläther u. Phenylhydrazin bildet sich zunächst — offenbar über das Additionsprod. VII. — eine Verb., die das *Phenylhydrazon* VIII. oder das *Oxypyrazolin* IX. sein kann. Denn daß sie kein Oxim liefert, beweist nichts gegen VIII., da diese Rk. auch bei X. (vgl. unten) versagt. Ihren F. fanden Vff. übereinstimmend mit CLAISEN (l. c., Anm.). Sie ist in Berührung mit etwas Alkali ganz haltbar, wird aber von Spuren Säure (Laboratoriumsluft) schnell zum *3-Methyl-1,5-diphenylpyrazol* vom F. 63° (7. Mitt.) kondensiert. Ein isomeres Pyrazol war nicht nachweisbar. — Bei der Einw. von C_6H_5COCl in Pyridin auf VIII. (IX.) entstand kein Benzoylderiv., sondern zum ersten Male die in der 7. Mitt. erwähnte *stabile Form des 3-Methyl-1,5-diphenylpyrazols* (Krystalle aus Bzn., F. 71 bis 73°). — Zum Vergleich mit VIII. (IX.) wurde das Hydrazon X. dargestellt, das in zwei Formen aufzutreten scheint. Es reagiert nicht mit einem zweiten Mol. Ketonreagens, vielmehr verdrängen p-Nitrophenylhydrazin u. NH_2OH den Hydrazinrest. Das zweite CO des Benzoylacetons ist demnach wenig reaktionsfähig; daß es aber in Tätigkeit treten kann, zeigt die B. von III. u. des Dioxims (CLAISEN, l.c.).

Versuche. *3,5-Methylphenylpyrazol* (I). Darst. nach SJOLLEMA (LIEBIGS

Ann. **279**. 248 [1894]). Kp.$_{14}$ 191—193°, Prismen aus Bzn., F. 127°. *Pikrat*, dunkelgelbe Prismen aus CH_3OH, F. 159°. — *N-Acetylderiv.*, F. 41°. — *N-Benzoylderiv.*, $C_{17}H_{14}ON_2$. Mit C_6H_5COCl bei 180°. Prismen aus A., F. 83—84°, ll. in Ä., Aceton, wl. in A., Bzn. — *4-Chlorderiv.*, $C_{10}H_9N_2Cl$. Mit SO_2Cl_2 in Ä. (Kühlung) über das Hydrochlorid (F. 196°). Warzenförmige Nädelchen aus Bzn., F. 108—110°, ll. in A., Ä. — *4-Bromderiv.*, F. 96°. Hydrobromid ident. mit dem „Methylphenylpyrazoldibromid"



von SJOLLEMA. — Methylierung von I mit CH_3J (100°, 7 Stdn.). Rohprod. mit Acetanhydrid kochen, im Vakuum bis 100° abdest., Rückstand in Ä. mit eisk. verd. HCl schütteln, Basen mit Lauge abscheiden. Kp.$_{18}$ 150—170°. Äth. Lsg. mit Pikrinsäure versetzen. Das sofort ausfallende Salz liefert *1,5-Dimethyl-3-phenylpyrazol*, $C_{11}H_{12}N_2$, (III.), Kp.$_{12}$ 162°, Prismen aus PAc., F. 35—37°, D.$^{20}_4$ 1,074, n_{He}^{20} = 1,594, $E\Sigma$ für D = +0,96, für β-α = +35%. *Pikrat*, gelbe Blättchen aus CH_3OH, F. 184°. — Die äth. Mutterlauge dieses Pikrats liefert ein zweites Salz. Daraus *1,3-Dimethyl-5-phenylpyrazol*, $C_{11}H_{12}N_2$ (II.), Kp.$_{12}$ 146°, Krystalle, F. 21—22°, D.$^{20}_4$ 1,061, n_{He}^{20} = 1,578, $E\Sigma$ für D = +0,63, für β-α = +23%. *Pikrat*, gelbe Nadeln aus CH_3OH, F. 128°, leichter l. als das Isomere. — Methylierung in Ggw. von Alkali gibt etwas geringere Gesamtausbeute. — *1,2,5-Trimethyl-3-phenylpyrazoliumjodid* (VI.). Aus II. oder III. mit CH_3J (100°, 8 Stdn.). Aus A. oder Chlf., F. 187°. — Äthylierung von I mit C_2H_5Br (100°, 1 Tag). Weiter wie oben. — *1-Äthyl-5-methyl-3-phenylpyrazol*, $C_{12}H_{14}N_2$ (V.), blumenartig riechendes Öl, Kp.$_{14}$ 170°, D.$^{20}_4$ 1,048, n_{He}^{20} = 1,582, $E\Sigma$ für D = +1,04, für β-α = +35%. *Pikrat*, gelbe Prismen aus A., F. 196—197°, wl. — *1-Äthyl-3-methyl-5-phenylpyrazol*, $C_{12}H_{14}N_2$ (IV.), blumenartig riechendes Öl, Kp.$_{14}$ 145°, D.$^{20}_4$ 1,034, n_{He}^{20} = 1,562, $E\Sigma$ für D = +0,61, für β-α = +19%. *Pikrat*, gelbe Nadeln aus CH_3OH, F. 116—117°, ll. in A., Ä. — *1-Äthyl-2,5-dimethyl-3-phenylpyrazoliumjodid*, $C_{13}H_{17}N_2J$. Aus V. u. CH_3J (100°, 8 Stdn.). Prismen aus A. + Ä., F. 120—121°, meist ll. — *3,5-Methylphenylpyrazol-N-carbonsäuremethylester*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$. Aus I u. $Cl{\cdot}CO_2CH_3$ (Wasserbad, 10 Stdn.). Prismen aus Bzn., F. 61,5—62°, zll. in Ä., wl. in A., Bzn. — *Äthylester*, $C_{13}H_{14}O_2N_2$, Rhomboeder aus Bzn., F. 73,5—74,5°. — Zur Spaltung werden die Ester unter 200 mm auf 180—200° erhitzt. — Leitet man in die äth. Lsg. von I bei —12° $COCl_2$ ein, filtriert das Hydrochlorid von I ab, dunstet ein u. kocht den Rückstand mit Bzn. aus, so bleibt ungel. *Kohlensäuredi-[methylphenylpyrazolid]*, $C_{21}H_{18}ON_4$, Prismen aus A., F. 136°. — Aus der Bzn.-Lsg. erhält man *3,5-Methylphenylpyrazol-N-carbonsäurechlorid*, $C_{11}H_9ON_2Cl$, Nadeln aus Leichtbzn., F. 94°, ll. — *N-Carbonamid*, $C_{11}H_{11}ON_3$. Aus dem vorigen mit NH_3 in Bzl. Nadeln, F. 157—158°. Erstarrt etwas über dem F. u. schm. dann noch nicht bei 300° (vermutlich B. von Cyanursäure.). — *Acetylphenylacetylen*. Darst. nach ANDRÉ (l. c.), Überschuß von CH_3COBr vermeiden, äth. Lsg. des Rohprod. mindestens 10-mal mit Dicarbonat schütteln. Liefert mit Phenylhydrazinacetat in k. A. 3-Methyl-1,5-diphenylpyrazol (F. 63°). — *A-Benzoylacetonäthyläther*, $C_{12}H_{14}O_2$. Darst. nach CLAISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3909 [1907]). Kp.$_{13}$ 162—164°, D.$^{20}_4$ 1,056, n_{He}^{20} = 1,5643, $E\Sigma$ für D = +1,73, für β-α = +90% (Mittelwerte). — *Verb.* $C_{16}H_{16}O_2N_2$ (VIII. oder IX.). Aus Benzoylaceton oder dem vorigen u. Phenylhydrazin in Ä. (Zimmertemp.). Krystalle aus absol. CH_3OH, F. 150—153°, ll. in Ä., weniger in A., CH_3OH. — *N-[p-Nitrophenyl]-3,5-methylphenylpyrazol*, $C_{16}H_{13}O_2N_3$. Aus Benzoylaceton u. p-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid in sd. verd. A. Nadeln aus CH_3OH,

F. 100—101°. — *Benzoylacetonmethylphenylhydrazon*, $C_{17}H_{18}ON_2$ (X.). 1. Form: Aus Benzoylaceton oder dem A-Äthyläther u. as. Methylphenylhydrazin in Ä. bei tagelangem Stehen u. gelindem Erwärmen. Schwach bräunliche Prismen aus Bzn., F. 78—79°. 2. Form: Ebenso auf dem Wasserbad (3 Stdn.). Schwach grünlichgelbe Krystalle aus CH_3OH, F. 107°, ll. in Ä. Gibt keine $FeCl_3$-Rk., wird durch sd. Lauge nicht gespalten. Liefert mit p-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid in k. A. obiges Pyrazol $C_{16}H_{13}O_2N_3$, mit NH_2OH, HCl in sd. A. *3-Methyl-5-phenylisoxazol* (aus Lg., F. 67°). — *Benzoylderiv.*, $C_{24}H_{22}O_2N_2$. Mit C_6H_5COCl in Pyridin. Bräunliche Krystalle aus Bzl., F. 185—186°, wl. in A., Ä., schwer verseifbar. Vielleicht liegt ein C-Deriv. vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1043—55. Marburg, Univ.) Lindenbaum.

Heinrich Biltz und **Günther Schiemann**, *Darstellung von Parabansäure.* Rohe *Harnsäure* wird durch Aufnahme in w. konz. H_2SO_4 u. Fällen mit W. gereinigt, aus der reinen Harnsäure durch Oxydation mit H_2O_2 in Ggw. von HCl *Parabansäure* gewonnen. Aus W. unter Zusatz einiger Tropfen HNO_3. Zers.-Punkt 243°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 721—22. Breslau, Univ.) Schuster.

G. Schroeter, *Über die Isomerie zwischen dimeren Ketenen und Cyclobutandionen.* III. Mitt. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2697. **52**. 2227; C. **1917**. I. 173. **1920**. I. 161.) I. *Über die Synthese von Acetontetracarbonsäureester* (bearbeitet mit **Emil Finck**). Die Rk. zwischen Phosgen u. Na-Malonsäuremethylester unter B. von Acetontetracarbonsäureester (III) verläuft neben einer Reihe Ablenkungs- u. weiterer Umsetzungsrkk. (vgl. den experimentellen Teil). — III gibt nicht analog dem symm. Dialkylacetondicarbonsäureester (l. c.) mit H_2SO_4 den cyclo-Butan-1,3-diontricarbonsäureester, sondern ein Kondensationsprod., das sich als ein ausgezeichnetes Mittel zur *Methylierung für tertiäre Amine* erwies u. der Formel XIII entspricht, unter der Annahme, daß III in H_2SO_4-Lsg. besonders geneigt ist, in einer Di-enol-Form XI zu reagieren, aus der durch Abspaltung von CH_3OH dann *Methoxyoxypyrondicarbonsäureester* XII oder desmotrop *Methoxypyrononcarbonsäureester* XIII entsteht. — Die aus XII bezw. XIII mittels Pyridin oder Chinolin u. Zers. mit HCl erhaltene Säure bildet Salze mit 1 oder 2 Äquivalenten der Basen u. bildet wohl mehrere Desmotropieformen, die zu betrachten sind als *Acetontetracarbondiesterdisäureanhydrid* (XVII), als *α'-Oxy-α,γ-pyrononcarbonsäureester* (XVIII), als *α,α'-Dioxypyrondicarbonsäureester* (XIX), als *γ-Oxy-α,α'-pyrononcarbonsäureester* (XX) u. schließlich als *γ,α'-Dioxy-α-pyrondicarbonsäureester* (XXI). — Verss., diese Kondensationsprodd. zur Abspaltung von CO_2 unter Erhaltung des Ringes zu bringen, ergaben Auflösung des Molekülverbandes.

II. *Struktur der synthetischen Cyclobutan-1,3-dionderivate.* Eine Nachprüfung, ob die Formel der *Dialkyl-cyclo-butan-1,3-dioncarbonsäureester* richtig aufgestellt ist u. nicht diesen Körpern auch Alkoxypyrononformeln zuzuerteilen sind, führte zur Ablehnung dieser; es besteht aber doch zwischen den Alkoxypyrononen u. cyclo-Butandioncarbonsäureestern eine Art Desmotropie, die bei manchen Rkk., z. B. der Alkylierung der Salze der Dialkyl-cyclo-butandioncarbonsäureester, in Erscheinung tritt (vgl. Original). — Die Carboxalkylierung der Dialkyl-cyclo-butandioncarbonsäureester wird im Gegensatz zu den Auffassungen von Staudinger (Helv. chim. Acta **7**. 3; C. **1924**. I. 1778), Dieckmann u. Wittmann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 3331; C. **1923**. I. 409) u. der früheren der Vff. jetzt folgendermaßen erklärt: Ebenso wie bei der Alkylierung der Dialkyl-cyclo-butandioncarbonsäureester werden bei der Carboxalkylierung zwar momentan die C-substituierten Körper XXVI gebildet, diese gleiten aber schon bei ihrem Entstehen in die Pyrononform XXVII hinüber; wird aber die eingeführte Carboxalkylgruppe mittels Na-Alkoholats abgespalten, so gleitet die Pyrononform XXVIII sofort in die cyclo-Butandionform zurück, u. es entsteht wieder das Na-Salz des Dialkyl-cyclo-butandioncarbonsäureesters (XXIX) (Übergang eines O-acylierten in ein C-acyliertes β-Diketoderiv.). — Diese Erklärung steht mit allen bisher

bekannt gewordenen Eigenschaften dieser Körper in Übereinstimmung. — Damit klärt sich auch die Isomerie zwischen dem dimeren *Methylketencarbonsäureester*, $[CH_3 \cdot C(CO_2CH_3):CO]_2$, u. dem vermeintlichen *Dimethyl-cyclo-butandiondicarbonsäureester* anders auf, als früher angenommen wurde: letzterer lagert sich in **XXVII** um. — Die von den Vff. früher angestellten Erwägungen über die Isomerie zwischen *dimeren Ketenen* u. *cyclo-Butan-1,3-dionen* sind damit keineswegs entkräftet.

VII $\begin{matrix}(CO_2CH_3)_2CH\\(CO_2CH_3)_2CH\end{matrix}\!\!>C:C(CO_2CH_3)_2$ **IX** $CO\left\langle\begin{matrix}C(R):C-OR'\\ >O\\ C(R):C-OR'\end{matrix}\right.$

XI $CO\left\langle\begin{matrix}C(CO_2CH_3):C<\begin{matrix}OCH_3\\OH\end{matrix}\\ C(CO_2CH_3):C<\begin{matrix}OCH_3\\OH\end{matrix}\end{matrix}\right.$ **XII** $CO\left\langle\begin{matrix}C(CO_2CH_3):C<\begin{matrix}OCH_3\\O\\OH\end{matrix}\\ C(CO_2CH_3):C<\begin{matrix}\\ \\ \end{matrix}\end{matrix}\right.$

XIII $CO\left\langle\begin{matrix}C(CO_2CH_3):C\cdot OCH_3\\ >O\\ CH(CO_2CH_3)\cdot C:O\end{matrix}\right.$ **XVII** $CO\left\langle\begin{matrix}CH(CO_2CH_3)\cdot CO\\ >O\\ CH(CO_2CH_3)\cdot CO\end{matrix}\right.$

XVIII $CO\left\langle\begin{matrix}C(CO_2CH_3)=C\cdot OH\\ >O\\ CH(CO_2CH_3)\cdot CO\end{matrix}\right.$ **XIX** $CO\left\langle\begin{matrix}C(CO_2CH_3):C\cdot OH\\ >O\\ C(CO_2CH_3):C\cdot OH\end{matrix}\right.$

XX $HO\cdot C\left\langle\begin{matrix}C(CO_2CH_3)-CO\\ >O\\ CH(CO_2CH_3)\cdot CO\end{matrix}\right.$ **XXI** $HO\cdot C\left\langle\begin{matrix}C(CO_2CH_3)\cdot CO\\ >O\\ C(CO_2CH_3):C\cdot OH\end{matrix}\right.$

XXII $Ba\left[O\cdot C<\begin{matrix}CH\cdot CO\cdot O\\CH_2\cdot CO\cdot O\end{matrix}>Ba\right]_2$ $\left[CO\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)\cdot CO_2CH_3\\ >CO\\ C(CH_3)\cdot CO_2CH_3\end{matrix}\right.\right]$ **XXVI** $CO\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)(CO_2CH_3)\cdot CO\\ >O\\ C(CH_3)=C(OCH_3)\end{matrix}\right.$ **XXVII**

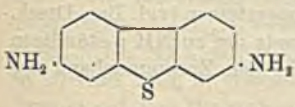
XXVIII $\left[CO\left\langle\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CO\\ >O\\ C(CH_3):C\cdot OCH_3\end{matrix}\right.\right]$ **XXIX** $CO\left\langle\begin{matrix}CH(CH_3)\\ >CO\\ C(CH_3)\cdot CO_2CH_3\end{matrix}\right.$

Versuche. 2 Moll. Natriummalonsäuremethylester gibt mit 1 Mol. $COCl_2$ in Gasform oder in Bzl. *i-Butylenhexacarbonsäuremethylester*, $C_{16}H_{20}O_{12}$ (**VII**); farblose Krystalle, aus A., F. 114—115°; wl. in W., ll. in organ. Lösungsmm.; gibt mit NaOH ein gelbes, in W. ll. Na-Salz, titriert sich mit NaOH u. Phenolphthalein einbas., entfärbt in alkal. Lsg. sofort Permanganat, nimmt Br nur langsam auf. Daneben entsteht **V** u. **III**. — Um die B. von **VII** zu vermeiden, wurde ein großer Überschuß von $COCl_2$ angewendet. Dabei entsteht *Methantricarbondiestersäurechlorid*, $Cl\cdot CO\cdot CH(COOCH_3)_2$ (**IV**); das Rk.-Prod. gibt in CH_3OH mit Na-Methylatlsg. das wl. Na-Salz des *Methantricarbonsäuretrimethylesters*, $C_7H_9O_6Na$ (**V**). Bei dem im Rohöl vorhandenen Säurechlorid handelt es sich um **IV** oder das *Methantricarbonestersäuredichlorid*, $(COCl)_2CH\cdot CO_2CH_3$ (**VI**), die beim Zers. mit W. in HCl, Malonsäure u. CO_2 zerfallen. — Außerdem entsteht der *Acetontetracarbonsäuremethylester*, $C_{11}H_{14}O_9 = CO[CH(CO_2CH_3)_2]_2$ (**III**); Krystalle, aus 80%ig. A., F. 59—60°; auch im Hochvakuum nicht ohne Zers.-destillierbar; wl. in W., ll. in Soda, Dicarbonat; titriert sich mit NaOH u. Phenolphthalein scharf einbas. Die neutralen Salzlsgg. geben mit Metallsalzen wl. Fällungen: Cu-Salz grün, Ni blau, Co rosa, Pb, Hg, Ca, Sr, Ba weiß, Fe^{++} gelb, Fe^{+++} blutrot (l. in A.); das Cu-Salz $C_{22}H_{26}O_{18}Cu + 3H_2O = Cu\left[O\cdot C<\begin{matrix}C(CO_2CH_3)_2\\CH(CO_2CH_3)_2\end{matrix}\right]_2 + 3H_2O$, blaue Nadeln, aus Bzl., wird mit A. wieder grün, eignet sich zur Reindarst. von **III**. — *Acetontetracarbonsäuremethylesteranil*, $C_{17}H_{19}O_8N$, aus 1 Mol **III** mit 1 Mol w. Anilin; weiße Nadeln, aus A., F. 102°. — Als Nebenprodd. bei der Darst. von **III** wurden noch erhalten: zurückgebildete *Malonsäuremethylester*, Kp.$_{13}$ 78°, *Methantricarbonsäuretrimethylester*, $C_7H_{10}O_6 = CH(CO_2CH_3)_3$ (**V**), Kp.$_{13}$ 120—130°, aus A., F. 46° u. zuweilen, bei Verwendung von sehr viel $COCl_2$ das Na-Salz von **XIII**. — *α'-Methoxy-α,γ-pyronon-β,β'-dicarbonsäuremethylester*, $C_7HO_5(OCH_3)_3$ (**XIII**), aus **III** in H_2SO_4, die 10% freies SO_3 enthält, bei 18°; Krystalldrusen, aus Bzl. oder CCl_4, F. 122—123°; bei längerer Einw.

von H_2SO_4 + mehr SO_3 entsteht als Nebenprod. sein Entmethylierungsprod. **XIX**; wl. in W., l. in A., Soda, Dicarbonat; titriert sich mit Phenolphthalein u. NaOH einbas. — Na-Salz, $C_{10}H_9O_8Na$, wl. in k. W., überschüssiger Soda- oder Dicarbonatlsg. u. A. — $C_{10}H_9O_8K$. — Die meisten Metallsalze von **XIII** sind wl. in W. — Bei den Ringspaltungen von **XIII** ergaben sich: Mit CH_3OH beim Eindampfen Verb. **III**. — Mit Phenylhydrazin das *Acetontetracarbontrimethylestersäurehydrazid*, $C_{13}H_9O_5N_2(OCH_3)_3 = (COOCH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH(COOCH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, Nadeln, aus A., F. 90—91°. — Mit Anilin in Verdünnung mit Bzl. *Acetontetracarbontrimethylestersäureanilid*, $C_{16}H_{17}O_8N$, farblose Krystalle, aus A., F. 114—115°; gibt ein ll. Na-Salz, titriert sich mit Phenolphthalein u. NaOH einbas., die Lsg. des Na-Salzes gibt mit Cu-Acetat ein moosgrünes, wl. Cu-Salz, aus A. — Mit Anilinüberschuß ohne Verdünnung unter Erwärmen, Abspaltung von 1 Mol. CO_2 u. B. der *Verb.* $C_{20}H_{20}O_5N_2$, Krystalle, aus Essigester u. CCl_4, F. 132 bis 133° (Zers.); ll. in den meisten organ. Lösungsmm., wl. in Ä., unl. in W.; l. in Laugen; titriert sich mit NaOH u. Phenolphthalein einbas.; hat Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2CH_3) \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ oder $CH_3CO_2CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. — Mit sd. W. entsteht unter Abspaltung von CO_2 vermutlich *Acetontricarbonsäuremethylester*, der bei der Dest. unter B. von Malonsäuremethylester zers. wird. — Das Na-Salz von **XIII** gibt mit sd. W. unter Abspaltung von CO_2 Malonester u. Malonestersaures Salz. — *Dioxypyrondicarbonsäuremethylester* (**XIX**), aus **XIII** in w. Pyridin, wobei das *N-Methylpyridiniumsalz*, $C_{16}H_{15}O_8N$, entsteht; gelbliche Krystalle, aus h. A. (6:10), F. 128—129° (Zers.); gibt mit $^2/_1$-n. HCl *N-Methylpyridiniumchlorid*, Nadeln — *N-Methylpyridiniumplatinchlorid*, $C_{12}H_{16}N_2PtCl_6$, gelbe Tafeln, aus W. (in h. l. 1:10), F. 188—190°, nach Trocknen bei 100° 205—206°. — *N-Methylpyridiniumgoldchlorid*, $C_6H_8NAuCl_4$, citronengelbe Nadeln, in h. W. l. 1:50; F. 252—254°. — Gibt mit 25%ig. salzsaurer Chlorjodlsg. *Methylpyridiniumdichlorjod*, $C_6H_8NCl_2J$, gelbe Tafeln, aus HCl, F. 90°. — **XIII** gibt mit Chinolin dieselbe Säure **XIX**, ohne Salzausscheidung. Bei der Einw. von Pyridin oder Chinolin auf **XIII** entwickelt sich zuerst CO_2, infolge einer schnell verlöschenden Nebenrk., die vermutlich in einer Umwandlung des Methoxypyrononkörpers in ein cyclo-Butanderiv. besteht. — *Methylchinoliniumgoldchlorid*, $C_{10}H_{10}NAuCl_4$, aus W., F. 202—205°. — *N-Methylchinoliniumplatinchlorid*, $(C_9H_7N \cdot CH_3)_2PtCl_6$, F. 230° (Zers.). — *α,α'-Dioxypyrondicarbonsäuremethylester*, $C_9H_8O_8 + 3H_2O$ (Desmotropieformeln **XVII**—**XXI**), B. am besten mittels Pyridin aus **XIII**; weiße Nädelchen, enthält 3 Moll. Krystallwasser, verwittert schon im Vakuumexsiccator; F. (wasserfrei) 183—185° (Zers.); unl. oder wl. in organ. Lösungsmm.; zers. sich mit sd. A.; sll. in W.; aus verd. HCl umzukrystallisieren; titriert sich gegenüber Methylorange mit NaOH als einbas. Säure, gegenüber Phenolphthalein braucht er nahezu 2 Äquivalente Base, titriert sich aber unscharf; mit Soda oder Dicarbonat entwickelt sich CO_2. — $C_9H_7O_8Na$, aus wasserfreiem Ester beim Neutralisieren mit $^1/_1$-n. NaOH u. Methylorange; weiße Schuppen, zwl. in k. W. — $C_9H_6O_8Na_2$, aus dem Ester + NaOH in wenig W. — Das Mononatriumsalz ist gegen sd. W. vollkommen beständig; das Dinatriumsalz wird damit weitgehend zers. unter B. von CO_2 u. Malonester. — $(C_9H_7O_8)_2Ba + 2H_2O$, Nadeln, aus dem Ester in wenig W. + $BaCl_2$, wl. in k., l. in h. W. — $C_9H_6O_8Ba + H_2O$, aus dem Ester in wenig W. + Krystallbaryt; gibt das Krystallwasser noch nicht bei 140° ab. — Anilinsalz, $C_9H_8O_8, C_6H_5 \cdot NH_2$, farblose Krystalle, aus A., F. 144—145° (Zers.); wird durch HCl wieder zerlegt. — Pyridinsalz, $C_9H_8O_8, C_5H_5N$, Nadeln, aus A., sll. in W., durch HCl zerlegbar. — *Acetondicarbonsäure*, F. 135—136° (Zers.), gibt bei genauer Neutralisation mit Barytlsg. das *neutrale Ba-Salz*, $C_5H_4O_5Ba = CO(CH_2CO_2)_2Ba$, weißes, ll. Krystallpulver; zers. sich allmählich unter Abspaltung von $BaCO_3$. — 10 Moll. Acetondicarbonsäure geben mit 15 Moll. Krystallbaryt in W. das *bas. Ba-Salz der Acetondicarbonsäure*, $C_{10}H_6O_{10}Ba_3$ (**XXII**); wl. in k. W. (1:85); regeneriert mit HCl wieder die Säure. Wird in w. W. zers. nach der Gleichung $C_{10}H_6O_{10}Ba_3 + 3H_2O = 2(CH_3 \cdot CO_2)_2Ba + BaCO_3 + CO_2$. — 20 Moll.

Acetondicarbonsäure geben in w. W. mit 40 Moll. Krystallbaryt Essigsäure u. CO_2. — *symm. Diäthylacetondicarbonsäure*, F. 112—113°, aus dem Diäthylester mit alkoh. KOH, gibt in sd. W. mit Krystallbaryt *Di-n-propylketon* u. *n-Buttersäure*. — *α,α'-Diäthoxy-β,β'-diäthylpyron* (IX), durch Kondens. von Diäthylacetondicarbonsäureäthylester u. Ausschütteln der schwefelsauren Lsg. nach Absaugen des Diäthyl-cyclo-butandioncarbonsäureäthylesters mit Chlf.; aus Lg., F. 49—50°; die alkoh. Lsg. gibt mit $AuCl_3$ einen gelben Nd., $C_{26}H_{10}O_8,HAuCl_4$, aus 50%ig., HCl-haltigem A., F. 117°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 973—91. Berlin, Tierärztl. Hochsch.) BUSCH.

Ch. Courtot und **C. Pomonis**, *Über Diphenylensulfid*. (Vgl. S. 3233.) Es ist unverständlich, weshalb FRIEDLÄNDER dem von DAHL entdeckten *Thiobenzidin*



die Formel eines 2,2'-Diaminodiphenylensulfids (nebenst.) erteilt hat, obwohl nach den Analysen von DAHL die Verb. durch Vereinigung von 2 Moll. Benzidin u. 1 Atom S entstanden ist. Die Konst. des Thiobenzidins ist noch unbekannt. Dagegen ist die chem. Natur des von Vff. (l. c.) beschriebenen Diaminodiphenylensulfids bis auf die Stellung der NH_2-Gruppen unzweifelhaft. Da nach KRUBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 1566; C. **1920**. IV. 611) Diphenylensulfon durch Alkalischmelze zu o-Oxydiphenyl aufgespalten wird, haben Vff. ihr Diacetaminodiphenylensulfid zum Sulfon oxydiert u. dieses der Alkalischmelze unterworfen. Dabei entstand das von JACOBSON u. HÖNIGSBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 4113 [1903]) beschriebene *o-Oxy-p,p'-diaminodiphenyl*, F. 226—227°; *Di-p-anisylidenderiv.*, F. 201—202°. Daraus folgt, daß die von Vff. dargestellte Verb. das echte *2,2'-Diaminodiphenylensulfid* ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 931—32.) LINDENBAUM.

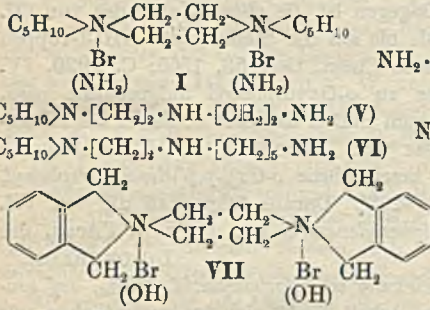
Th. Curtius und **A. Bertho**, *Die Einwirkung von Carbonylazid, CON_6, auf aromatische Kohlenwasserstoffe*. Der Inhalt der Arbeit deckt sich im wesentlichen mit den S. 1995 u. 1996 referierten Arbeiten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 565—89. Heidelberg, Univ.) ZANDER.

Alfred Bertho, *Verhalten der Stickstoffwasserstoffsäure und des Stickstoffammoniums in Benzol und p-Xylol unter Druck*. Der Inhalt deckt sich im wesentlichen mit der S. 1996 referierten Arbeit. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 589—95. Heidelberg, Univ.) ZA.

O. Dafert und **Z. A. Melinski**, *Über einige Verbindungen der Arsenhalogenide mit Pyridin*. Es gelang den Vff., die Additionsverbb. *Arsentrichlorid-Pyridin, Arsentribromid-Dipyridin* u. *Arsentrijodid-Tripyridin* darzustellen. — *Arsentrichlorid-Pyridin*, $C_5H_5NCl_3As$. In PAe. dargestellt. F. 145,5°. Stark hygroskop. Sll. in W., doch nicht in jedem Verhältnis, ll. in Chlf., absol. A., CH_3OH, Essigester, $AsCl_3$ u. Pyridin, unl. in PAe. Wss. Lsg. reagiert sauer. Die Substanz erzeugt Brennen auf der Haut u. hinterläßt einen eigentümlichen Geruch. — *Arsentribromid-Dipyridin*, $C_{10}H_{10}N_2Br_3As$. Gelbe Nadeln aus Chlf. F. 195° (in der geschlossenen Kapillare; bei gewöhnlichem Druck schon früher Zers.). Äußerst hygroskop. Ll. in W., schwerer in Chlf. u. Pyridin, unl. in CS_2, Bzl., Xylol, PAe. — *Arsentrijodid-Tripyridin*, $C_{15}H_{15}N_3J_3As$. Darst. in CS_2. Fleischfarben. Beim Erhitzen Zers. unter Schwarzfärbung. Löslichkeit in W. geringer als der vorigen Verbb. Wss. Lsg. zeigt nach längerem Stehen Geruch nach angebranntem Kautschuk u. Pyridin. L. in Chlf., A. u. Pyridin, unl. in CS_2, PAe., Bzl., Xylol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 788—90. Wien, Univ.) SCHUSTER.

Julius v. Braun, **Otto Goll** und **Friedrich Zobel**, *Die relative Festigkeit cyclischer Basen. X. Der Piperazin-Ring*. (IX. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 1570; C. **1923**. III. 442.) Bei der Wiederholung früherer Verss. (S. 1180) wurde festgestellt, daß aus dem Bromid I mit NH_3 neben dem *β-Aminoäthylpiperidin* das gleichfalls durch Piperazinringöffnung entstehende *α,β-Dipiperidinoäthan* (II), vermutlich neben Äthylendiamin gebildet wird, daneben *Piperidin* u. *Piperazin* u. kompliziertere bas. Stoffe, aber nicht III u. IV

als Prodd. der beiderseitigen Piperidinringöffnung u. der gemischten Ringspaltung; III konnte synthet. dargestellt werden u. die Abwesenheit von IV konnte unter Berücksichtigung der Kpp. des Aminoäthylpiperidins u. der 2 Triamine V u. VI gefolgert werden, da IV danach so hoch sieden muß, daß es unter den niedriger sd. Prodd. der NH_3-Einw. auf I nicht enthalten sein kann. — In Übereinstimmung mit KNORR, HÖRLEIN u. ROTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3136; C. **1905**. II. 1356) steht danach der *Piperazinring* dem *Piperidinring* in seiner Festigkeit nach. — Weitere Verss. über das Verh. des N,N'-Dimethylpiperazins gegen BrCN, über Spaltung von VII, die zu VIII u. über Spaltung der Verb. IX, die zu X, XI u. Tetrahydro-i-chinolin führte, zeigten, daß der Piperazinring ein außerordentlich lockeres Gefüge besitzt u. in der Festigkeit seines Baues hinter allen bisher untersuchten Ringsystemen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2000; C. **1920**. I. 78) zurückbleibt: der Ersatz des zu NH p-ständigen CH_2-Gliedes im Piperidin durch ein zweites NH schwächt den Zusammenhang der Ringkette noch mehr, als der Ersatz durch O.



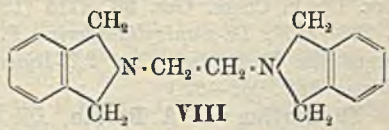
$C_5H_{10}>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N<C_5H_{10}$ (II)

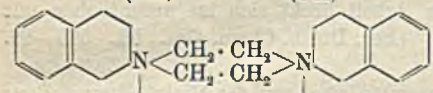
$NH_2\cdot[CH_2]_5\cdot N<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>N\cdot[CH_2]_5\cdot NH_2$ (III)

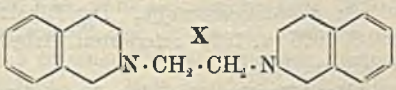
$C_5H_{10}>N\cdot[CH_2]_2\cdot NH\cdot[CH_2]_2\cdot NH_2$ (V)

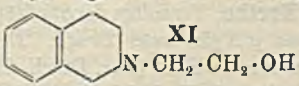
$C_5H_{10}>N\cdot[CH_2]_2\cdot NH\cdot[CH_2]_5\cdot NH_2$ (VI)

$NH_2\cdot[CH_2]_5\cdot N<\begin{matrix}CH_2 — CH_2\\CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2\end{matrix}>N<C_5H_{10}$ (IV)









Versuche. *N,N'-Di-ε-aminoamylpiperazin* (III), aus der Dibenzoylverb. + konz. HCl bei 120°; Kp.$_{11}$ 210—212°; E. 36—37°; ll. in Ä., A., l. in W.; zieht aus der Luft rapide CO_2 u. W. an. — *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{36}N_4Cl_4$, ll. in W., wl. in A., zers. 262°. — *Pikrat*, wl. in A., ll. in h. W., daraus Blättchen, F. 157°. — III ist sehr beständig, auch mit W., verd. oder konz. NH_3 im Rohr bei 120—130°. — *Dibenzoylverb.*, $C_{28}H_{40}O_2N_4$, aus ihrem Chlorhydrat + NH_3; aus wss. A., F. 150°. — *Chlorhydrat der Dibenzoylverb.*, $C_{28}H_{42}O_2N_4Cl_2$, aus Piperazin + N-ε-Chloramylbenzamid (1 Mol.: 2 Moll.) auf dem Wasserbade; ll. in h. W., swl. in k. W.; enthält 4 Moll. Krystallwasser, die es bei 130° abgibt; F. trocken 239°. — *N-β-β'-Aminoäthylaminoäthylpiperidin*, $C_9H_{21}N_3$ (V), aus N-β-Aminoäthylpiperidin (2 Moll.) + 1 Mol. Bromäthylphthalimid auf dem Wasserbade u. Verseifung der Phthalimidoverb. bei 140° im Rohr mit HCl; farbloses Öl, riecht ammoniakal., ll. in W., zieht an der Luft CO_2 an, D.$^{18}_4$ 0,940. — *Pikrat*, $C_{21}H_{27}O_{14}N_9$, gelbe Prismen, aus A., F. 165°. — *Chlorhydrat*, sll. in W., l. in A., F. 202°. — *N-β-Aminoäthylpiperidin*, aus Piperidinoacetonitril durch Na-A.-Red. — *N-β-ε'-Aminoamylaminoäthylpiperidin*, $C_{12}H_{27}N_3$ (VI), aus N-ε-Chloramylbenzamid u. N-β-Aminoäthylpiperidin (Pikrat des Umsetzungsprod., wl. in A., F. 197°) u. Verseifung; Kp.$_{11}$ 169 bis 170°; farblos, fast geruchlos; ll. in W.; leicht CO_2 anziehend. — *Chlorhydrat*, ll. in W., l. in A., F. 215°. — *Diphenylsulfoharnstoff*, wl. in Ä., aus A., F. 122°. — V u. VI sind gegen NH_3 ebenso resistent wie III. — *Piperazindipiperidiniumbromid* (I) reagiert mit NH_3 bei 120° (12 Stdn.) in oben beschriebener Weise. — *α.β-Dipiperidinoäthan* (II), *Pikrat*, swl. in sd. W., F. 223°; die freie Base hat Kp.$_{11}$ 128° u. gibt ein Pt-Salz, F. 256°

(Zers.), Au-Salz, F. 205° (Zers.), *Jodmethylat*, wl. in A., F. 269°. — Der in h. W. l. Teil des Pikratgemenges, enthält eine bei der Einw. von NH_3 auf I auch entstandene *Base* $C_{11}H_{23}N_3$, Kp.$_{11}$ 140°, F. 32—34°; *Pikrat*, gelbe Spieße, aus W., F. 182°. — Die Annahme, daß in der Base $C_{11}H_{23}N_3$ das N-β-Piperidinoäthylpiperazin vorliegt, konnte durch entsprechende Darstellungsverss. nicht bestätigt werden. — *Piperazinbisdihydro-i-indoliumbromid*, $C_{20}H_{24}N_2Br_2$ (VII), aus 2 Moll. o-Xylylenbromid in Chlf. + 1,5—2 Moll. Piperazin in h. A.; wl. in W.; schm. nicht bis 300°, swl. in A. Setzt man es mit Ag_2O um u. versucht, die eingedampfte Hydroxydlsg. zu dest., so treten auch im guten Vakuum störende, komplizierte Zersetzungserscheinungen unter Verharzung auf. Gibt bei starker Konz. auf dem Wasserbade bei Siedetemp. *α,β-Bisdihydro-i-indyläthan*, $C_{18}H_{20}N_2$ (VIII), F. 122°. — *Piperazinbistetrahydro-i-chinoliniumbromid*, $C_{22}H_{28}N_2Br_2$ (IX), aus 4 Moll. Tetrahydro-i-chinolin u. 1 Mol. Äthylenbromid, Lösen in w. verd. HCl, u. Weiterbehandlung des Ditetrahydro-i-chinolyläthans mit Äthylenbromid auf dem Wasserbade; zwl. in W. — *Ditetrahydro-i-chinolyläthan*, $C_{20}H_{24}N_2$ (X), die freie Base schm. bei 97°; ll. in A., zwl. in Ä.; HCl-Salz: wl., HBr-Salz: noch schwerer l. in W. — Die Spaltung des dem Bromid IX entsprechenden Hydroxyds führte zum *Tetrahydro-i-chinolinäthanderiv.* X u. neben Acetaldehyd zum *N-β-Oxyäthyltetrahydro-i-chinolin*, $C_{11}H_{15}ON$ (XI); F. 25—30°. — Genau entsprechend verläuft die Einw. von NH_3 (im Rohr bei 120—130°) auf IX, wobei das Äthanderiv. X u. ein Gemisch von Tetrahydro-i-chinolin u. *N-β-Aminoäthyltetrahydro-i-chinolin* entsteht. — *N,N'-Dimethylpiperazin* gibt mit CNBr unter Kühlung, nachher auf dem Wasserbade ein *Anlagerungsprod. von Bromäthylmethylcyanamid an das Dimethylpiperazin* $C_6H_{14}N_2 + 2CH_3 \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br = C_{14}H_{26}N_6Br_2$ u. *Methylvinylcyanamid*, $C_4H_6N_2 = CH_3 \cdot N(CN) \cdot CH : CH_2$; verflüssigt sich unter 13 mm restlos bei 77—80° als farblose Fl., erstarrt zu einer bei 28—29° schm. Krystallmasse; entfärbt momentan $KMnO_4$, verschluckt in CS_2 2 At. Br, hat zur Polymerisation keine Neigung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 936—45. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

E. Machiguchi, *Beiträge zur Kenntnis des japanischen Opiums.* Vf. hat ein quantitatives Trennungsverf. der gesamten Opiumalkaloide ausgearbeitet u. das *japan. Opium* mit ausländ. Prodd. verglichen, u. zwar die einzelnen Alkaloide nicht nur durch ihre physikal. Eigenschaften, sondern auch durch die Analyse der Pt-Salze charakterisiert. — Japan. Opium enthält sehr wenig Asche u. 65—72% in W. l. Bestandteile. Bzgl. der fünf Hauptalkaloide unterscheidet es sich nicht wesentlich von ausländ. Prodd. Von seltenen Alkaloiden scheint es mehr *Laudanin*, *Laudanosin* u. *Lanthopin*, dagegen weniger *Kryptopin* zu enthalten als ausländ. Prodd. Das gesamte Zahlenmaterial (auch der Gehalt der Mohnkapseln) ist im Original tabellar. zusammengestellt. — *Lanthopin*, F. 145° (in der Literatur ist 200° angegeben). — Vf. hat ferner aus japan. Opium u. aus Mohnkapseln ein bzgl. F. u. anderer Eigenschaften scheinbar mit *Porphyroxin* ident. Prod. extrahiert, welches sich aber als ein Gemisch von *Kodamin*, *Rohlaudanin* u. *Mekonidin* erwiesen hat. (Journ. Pharm. Soc. Japan **1926**. No. 529. 19—21.) LINDENBAUM.

E. Biochemie.

E_2. Pflanzenchemie.

S. Takagi, *Borsäure als natürlicher Bestandteil der Bohnen.* Da Vf. bei der Unters. von Bohnenkonserven auf Konservierungsmittel so wenig *Borsäure* fand, daß diese kaum aus absichtlichem Zusatz herrühren konnte, hat er rohe *Bohnen* verschiedener Herkunft untersucht u. festgestellt, daß B_2O_3 in mehreren Bohnensorten als natürlicher Bestandteil vorkommt (ca. 0,005 g in 100 g). (Journ. Pharm. Soc. Japan **1926**. No. 529. 27.) LINDENBAUM.

E. Heuser, *Bemerkungen zur Arbeit von E. Schmidt, W. Haag und L. Sperling: Zur Kenntnis pflanzlicher Inkrusten.* VI. Entgegnung an SCHMIDT, HAAG u. SPER-

LING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 1394; C. **1925**. II. 1765) bezüglich der Definition des Begriffs „Skelettsubstanz". Vf. wendet sich gegen die Einführung des neuen Begriffs „Skelettsubstanz" u. die Wiedereinführung u. Interpretation des Begriffs „Inkrusten" in die Analyse der pflanzlichen Rohstoffe, weil sie nur Verwirrung u. Unklarheit schaffen. Weiterhin führt Vf. aus, daß von einer Überlegenheit der Chlordioxydmethode zur präparativen Gewinnung von Pentosanen u. Hexosanen gegenüber den anderen Methoden, z. B. der Extraktionsmethode mit Natronlauge, nicht die Rede sein kann. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 598—600.) ZANDER.

Eiji Takahashi und **Tadao Itagaki**, *Über die Proteine der Adzukibohne.* Die Adzukibohne, genannt Maruba, enthält 25,69% Eiweiß, von denen sich 24% mit Hilfe von W. u. 10% NaCl-Lsg. extrahieren ließen. Von diesen 24% konnten wiederum 15% als Albumin u. als Globulin bestimmt werden. Durch fraktionierte Verdünnung der 10%ig. NaCl-Lsg. mit W. konnten die Vff. zwei Globuline isolieren, welche beide dem β-Globulin, das aus *phaseolus angularis* isoliert wurde, glichen; diese beiden Globuline unterschieden sich sehr stark in ihrer Stickstoffverteilung, die nach der Methode von VAN SLYKE bestimmt wurde. (Journ. Biochemistry **5**. 311—319. 1925. Sapporo, Imper. Univ. Inst. of Agricult. Chem.) HAASE.

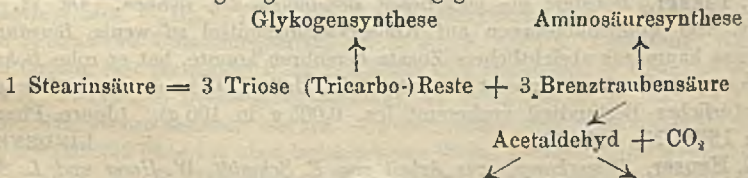
Wilder D. Bancroft, *Blauholz.* Eine Besprechung einer Reihe früherer Arbeiten u. einiger eigener Unterss. zum Zwecke der Feststellung, ob die blaue Farbe, die durch den Angriff von schwarzen Käfern (Dendroctonus ponderosae) auf gelbe Fichten entsteht, pigmentartig oder strukturell ist. Vf. kommt zum Schluß, daß die Farbe der Holzteile über der Erde struktureller Natur ist, die der Wurzeln dagegen pigmentartig. (Journ. Physical Chem. **30**. 521—24. Cornell Univ.) HAASE.

Julius Schmidt, *Über Anthocyane. Blüten, Beeren- und Wurzelfarbstoffe.* Zusammenfassender Bericht über Arbeiten der letzten Jahre auf dem Gebiete der Analyse u. Synthese obiger Farbstoffe. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **64**. 189—94. Stuttgart.) ROJ.

F. R. Morrison, *Chemische Untersuchung der Samen der „Bunya Bunya"* (*Araucaria Bidwilli Hooker*). I. Die Samen sind feigenförmig, ca. 5 cm lang, 3 cm breit u. wiegen durchschnittlich 16 g. Sie bestehen aus 23% Schale u. 77% Kern, letzterer enthält 45% W. Nach Zerkleinerung, Entfernung der Schale u. Oberhaut u. maschineller Zerquetschung wurde der nasse Brei an der Sonne getrocknet, dann gemahlen. Das so gewonnene Mehl enthält 13,82% hygroskop. Feuchtigkeit, 2,60% Fett (hellbraun, offenbar aus dem Keim), 7,72% in W. l. Substanz (wesentlich Dextrin), 65,83 bezw. 66,49% Stärke (erstere Zahl auf mechan., letztere auf chem. Wege gefunden), 7,93% Rohfaser u. ähnliche Substanzen, 2,12% Asche. Die lufttrockene Stärke enthält 82,7% reine Stärkesubstanz, 16,1% W. u. 1,16% Asche u. ist von guter Beschaffenheit, so daß die Samen vielleicht für eine techn. Gewinnung von Stärke in Betracht kommen können. (Journ. and Proc. Roy. Soc. New South Wales **58**. 234—39. 1924. Sydney, Technol. Museum.) LINDENBAUM.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Hans v. Euler, *Enzymchemische Beiträge zur Kenntnis des gekoppelten Fett- und Kohlehydratstoffwechsels.* I. Vf. hat früher (Pflanzenchemie III, 214, Braunschweig 1909) für die Fettveratmung folgendes Schema gegeben:



Dies ist aber nicht der einzige Weg des Fettabbaues im tier. oder pflanzlichen Organismus. Es kann auch etwa folgende Abbaufolge stattfinden:

Fettsäure —> Nonylaldehyd —> Ketobuttersäure —> Äpfelsäure + CO_2
↙
Fumarsäure
↓
Bernsteinsäure

Die *Phosphatese* scheint am Fettabbau bezw. -veratmung nicht beteiligt zu sein; die CO_2-Entw. wird demgemäß durch zugesetzte Cozymase nicht beschleunigt. Es werden dann noch Ergebnisse einer früheren Arbeit (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 244 [1907]) mitgeteilt. (Biochem. Ztschr. **164**. 18—22. 1925. Stockholm, Hochschule.) HE.

C. Hornemann, *Über den Einfluß der Phosphatdüngung auf die Bildung von Vitamin B in der Pflanze.* (Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **55**. 152—53. — C. **1926**. I. 472.) TRÉNEL.

A. Maige, *Änderungen der Stärkekondensationsschwelle in verschiedenen Zellen der Pflanze.* (Vgl. S. 412.) Vf. wendet die zuvor beschriebenen Versuchsanordnungen zur Best. der Stärkekondensation in verschiedenen Zellen der Pflanzen an. Er kommt zu dem Ergebnis, daß in allen von ihm untersuchten Fällen der spezif. stärkebildende Charakter der Zellen in Beziehung zu einem weniger erhöhten Stand der Kondensationsschwelle steht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 588—90.) HAASE.

W. Windisch, *Assimilation, Atmung, Gärung.* Literaturübersicht. (Wchschr. f. Brauerei **43**. 159—62. 170—73. 188—91. Berlin, Vers. u. Lehranst. f. Brauerei.) HE.

Schoeller, *Die Hemmung der Glykolyse an lebenden Hefezellen* (*nach Versuchen von* **Schoeller** *und* **Gehrke**). Bericht über einen Vortrag. Die Verss. bezweckten, die Konz. zugesetzter chem. Stoffe zu ermitteln, die erforderlich ist, um innerhalb einer Stde. die CO_2-Entw. bei der Zuckervergärung auf die Hälfte herabzusetzen. Diese Zahl als Logarithmus entspricht einem Numerus, der als *Wirkungszahl* bezeichnet wird. Sie dient zum Vergleich der *Wirkungsstärke.* Geprüft werden folgende Klassen: oberflächenaktive Säuren, organ. Hg-Verbb., Alkaloide, Farbstoffe u. einige physiolog. Substanzen. Einige Wrkg.-Zahlen seien angeführt: *Atophan* 25 000, *Afridol* 33 700, $HgCl_2$ 63 000, *Vuzin* 63 000, *Peronin* 14 500; saure *Farbstoffe* haben geringe Wrkg., bas. eine um so stärkere, je mehr die vorhandenen Substituenten die „lipolyt." Momente des Mol. steigern. Manche mehrfach halogensubstituierte Triphenylmethanfarbstoffe erreichen die Zahl 1 Million, von den Acridinen hat *Rivanol* 631 000.

Die Eignung einer chem. Substanz zur Hemmung der Glykolyse im Sinne der Warburgschen Narkosetheorie wird demnach bedingt durch das Verhältnis der lipolytischen zu den hydratisierenden Momenten im Mol. Diese Beziehung entscheidet über die Oberflächenaktivität. Der elektr. Charakter der einzelnen Substanzen bestimmt den gesamtelektr. Charakter des Mol., aber erst mit dem Kationencharakter wird die Wrkg. optimal. Dipolmomente werden sowohl die Adsorbierbarkeit als auch die Fähigkeit zur molekularen Assoziation fördern u. die Wrkg. steigern. (Apoth.-Ztg. **41**. 435—36.) ROJAHN.

Alfred Gottschalk, *Über Hefeamylase und die Vergärung von Polysacchariden. Ein Beitrag zur Kenntnis der Selbstgärung.* Untersucht wurde die Vergärbarkeit von *Glykogen, Hefegummi, Erythrocellulose, l. Stärke* u. *Inulin* durch Acetonpräparate aus untergärigen Hefen u. Macerationssaft aus Trockenpräparaten von Unterhefen. Zum Vergleich wurde ein Gärvers. mit d-Glucose u. einer ohne Kohlenhydrat angesetzt. — Es ergab sich, daß als Substrate der Selbstgärung der Hefe vornehmlich Glykogen, weit weniger Erythrocellulose u. nur in geringem Maße Hefegummi in Betracht kommen. — In Ggw. von Acetonhefe wird die aus Glykogen entstehende labile Modifikation der Glucose mit anwesendem Phosphat verestert. Hierzu ist Co-Zymase notwendig. — *Amylase* läßt sich mit W. nur wenig extrahieren. Sie ist in den Ex-

traktionsrückständen, sowie in Macerationssaft nachweisbar. *Maltase* ist zwar mit W. extrahierbar, es bleibt aber soviel Enzym in den Rückständen, daß auf diese Weise eine Trennung der beiden Fermente nicht erreichbar ist. Die Wrkg. der Maltase u. Amylase ist von der Co-Zymase unabhängig. (Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 215—24.) HE.

E_5. Tierphysiologie,

F. Wadehn, *Über Sexualhormone.* Zusammenfassende Darst. des über Sexualhormone Bekannten mit Literaturangabe. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 468—73. Danzig-Langfuhr.) MEIER.

Karl Glaessner, *Physiologie und Pathologie des Gallensekretes.* Übersichtsreferat. (Wien. med. Wchschr. **76**. 249—53.) FRANK.

Bernhard Stuber, *Untersuchungen zur Lehre von der Blutgerinnung.* XIV. **Wilhelm Ehrich**, *Einfluß der Plasmaeiweißkörper auf die Gerinnungszeit.* (XIII. vgl. Biochem. Ztschr. **157**. 156; C. **1925**. II. 735.) Die Blutgerinnungszeit zeigt eine Parallelität zu dem Gehalt des Plasma an Globulinen (Serumglobulin + Fibrinogen). (Biochem. Ztschr. **170**. 355—76. Freiburg i. Br., Med. Klinik.) MEIER.

Helgi Tómasson, *Chemische Veränderungen im Blut durch Narkose. Ruft die Äthernarkose eine Alkalose hervor? Zugleich ein Beitrag zur Anisoionie des Blutes.* Bei zwei Patienten (Geisteskranke mit n. körperlichem Befund) war während Äthernarkose leichte Alkalose u. Erhöhung des Ca-Gehaltes des Serums vorhanden. (Biochem. Ztschr. **170**. 330—36. Vordingborg, Dänemark, Staatsirrenanstalt.) MEIER.

Di-Foutsin, *Untersuchungen über den Calciumgehalt des menschlichen Serums.* Bei an verschiedenen Krankheiten leidenden Patienten, die sich mehr oder minder kurze Zeit in Bettruhe befanden, war der Ca-Gehalt des Serums im Durchschnitt 14,3 mg-% gegenüber 11,7 mg-% des n. (Biochem. Ztschr. **170**. 321—325. Würzburg, Mediz. Klinik.) MEIER.

Torao Kanamori, *Über das Verhalten des Harnquotienten C:N beim Phlorrhizindiabetes des Hundes.* Das Verhältnis Rest-C : N im Harn des phlorrhizindiabet. Hundes ist meist in n. Grenzen. Der Quotient ist nicht abhängig von der Herkunft des Harn-N (Harnstoff, NH_3, Rest-N), wird also nicht durch den an N-haltige Verbb. gebundenen C bestimmt, sondern muß zum Teil aus N-freien Verbb. stammen. (Biochem. Ztschr. **170**. 410—31. Berlin. Experimentell-biolog. Abt. des Pathol. Instituts.) MEIER.

Makoto Watanabe, *Experimentelle Untersuchungen über die Beeinflussung des Harnquotienten C:N durch die perorale Gabe von Säuren, Alkalien und dem alkalischen Mineralwasser von Neuenahr.* Das Verhältnis C : N im Harn des n. Kaninchens wird durch perorale Zufuhr von täglich 3—6 ccm $^1/_{10}$-n HCl trotz vermehrter N-Ausscheidung erhöht, durch Alkalizufuhr 0,011 g $NaHCO_3$, 0,008 g NaOH, 0,0068 g $Ca(OH)_2$ u. Neuenahrer Sprudel bezw. seine Salze erniedrigt; dasselbe zeigte sich bei einem leichten menschlichen Diabetesfall. (Biochem. Ztschr. **170**. 432—58. Berlin, Experimentell-biolog. Abt. des pathol. Instituts.) MEIER.

Bryant Fullerton und **Frederick W. Heyl**, *Hydrolyse des Rohproteins aus der Follikulärflüssigkeit.* Vff. erhalten durch A.-Fällung aus dem Liquor folliculi 6,34% Rohprotein. Bei der Hydrolyse dieses Proteins konnten festgestellt werden: Arginin 5,7%, Histidin Spuren, Lysin 11%, Tryptophan 2,5, Tyrosin 7,1%. Alle diese Werte gleichen denen des Albumins vom Ovarienrückstand, nur enthält letzteres schätzungsweise mehr S (1,5%), während bei dem untersuchten Protein nur 1,1% gefunden wurden. (Journ. Amer. Pharm. Soc. **15**. 16—18.) ROJAHN.

Ralph Hoagland und **George G. Snider**, *Vitamin A in Oleoöl und Oleostearin.* Versuchstier: Albino-Ratten. *Oleoöl* ist reich an Vitamin A u. steht in dieser Beziehung zwischen Butter u. Schmalz. Oleostearin ist arm daran. (Journ. Agricult. Research **32**. 397—416. Un. St. Dep. of Agric.) TRÉNEL.

G. v. Wendt, *Mineralstoffe und Vitamine.* Vf. diskutiert die Bedeutung der *Mineraldüngung* für die Viehweiden u. die leichtere Aufnahme von Vitamin A mit Hilfe der ultravioletten Strahlen des freien Sonnenlichts. (Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **55**. 170—73.) TRÉNEL.

W. Nonnenbruch, *Über die Wirkung des Anhydrozuckers beim Normalen und Diabetiker.* (Vgl. S. 716.) Bericht über Stoffwechselverss. an Normalen u. Diabetikern mit den Zuckeranhydriden *Glucosan, Lävoglucosan* u. *Saccharosan.* (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **48**. 233—44. 1925. Würzburg, Univ.) FRANK.

Stillfried Litzner, *Über den Einfluß des Diuretins auf den Wasserversuch bei Nierengesunden. Diuretin* hat keine hemmende Wrkg. auf den W.-Vers. (Zentralblatt f. inn. Med. **47**. 313—19. Halle, Univ.) FRANK.

Georg Popoviciu, *Über Bedingungen der autolytischen Ammoniakbildung in den Geweben.* Die autolyt. NH_3-B. wird durch Phosphat mit steigender $[H^+]$ erhöht, durch Lactatpuffer mit steigender $[H^+]$ u. durch Dextrose gehemmt. Die Hemmung durch Dextrose u. Lactat beruht wahrscheinlich auf der Verhinderung von Phosphatabspaltung. (Biochem. Ztschr. **170**. 395—409. Heidelberg, Kinderklinik.) MEIER.

Julius Schmidt, *Aus dem Gebiet des Zusammenhanges zwischen chemischem Bau und physiologischer Wirkung.* Zusammenfassender Bericht über Beziehungen zwischen Konstitution, physiolog. Wrkg., Geschmack u. Konservierungsvermögen. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **66**. 231—33. Stuttgart.) ROJAHN.

A. Buschke, F. Jacobsohn und **Erich Klopstock**, *Die biologische Bedeutung der oligodynamischen Metallwirkung und ihre Beziehung zur Homöopathie.* Metalle u. unl. Metallsalze lassen sich in ihrer oligodynam. Wrkg. auf der dicht besäten Bakterienplatte gut demonstrieren. Sie bilden dort in mehr oder minder großem Umkreis einen scharf begrenzten u. sterilen Hof. Es besteht ein Parallelismus zwischen dem Inlösunggehen der Metalle u. der Abtötung der Bakterien auf der Platte mit dem Inlösunggehen der Metalle in den Körperdepots u. ihrer Wrkg. auf die Körperzellen. Dies ist nicht ein „ähnlicher", sondern ein entsprechender Vorgang. Es findet keine oligodynam. Wrkg. von Metallen ohne Ionisation u. keine Ionisation von Metallen ohne Luftzutritt statt. Die Größe des keimfreien Hofes einer oligodynam. wirksamen Substanz ist abhängig von der Menge der zur Lsg. gelangenden Ionen. In eiweißhaltigem Medium nicht ionisierte Metallsalze geben keinen keimfreien Hof, ihre Löslichkeit kann nur eine Lipoidlöslichkeit sein, bezw. kann eine Desinfektionswrkg. bei kolloidalen Substanzen hauptsächlich nur eine Adsorptionswrkg. sein. Der Grad der oligodynam. Wrkg. einer Reihe therapeut. verwendeter Metallsalze wird aufgeführt.

Hg- u. Cd-Salze bilden deutlich keimfreie Höfe, also Inlösunggehen ionisierter Verbb., Bi-Präparate nicht. Entsprechend den klin. Beobachtungen besteht hier eine Differenz in der pharmakodynam. Qualität, die Bi-Wrkg. geht prinzipiell ganz andere Wege, als die ihr klin. ähnliche Hg-Wrkg. Durch Feststellung einer „ähnlichen" Wrkg. wird nichts geklärt. (Münch. med. Wchschr. **73**. 437—38. Berlin, Rudolf Virchow-Krankenh.) FRANK.

H. L. Gilchrist, *Entwicklung und Möglichkeiten der Behandlung von Erkrankungen der Atmungsorgane mit Chlorgas.* Zusammenfassende Abhandlung über die Geschichte der Anwendung von *Cl-Gas* zu Heilzwecken (schon 1824 von WALLACE empfohlen), über Verss. in geschlossener, Cl-erfüllter Kammer, Heilerfolge, Bedeutung als Vorbeugungsmittel gegen Ansteckung u. Verwendung in der Tiermedizin. (Trans. Amer. Electr. Soc. **49**. 14 Seiten. Sep.) JUNG.

L. Krehl, *Ärztliche Erfahrungen mit Dilaudid.* Hustenreiz wird beim Menschen durch 0,0025 g Dilaudid ohne Nebenwrkg. gut beeinflußt. Nur bei schon vorliegender Mitbeteiligung des Atemzentrums schwere Störungen von Seiten desselben. (Münch. med. Wchschr. **73**. 596—97. Heidelberg, Med. Klinik.) MEIER.

H. Hemmerling, *Über ein neues Morphinderivat, Dilaudid.* Für das gleiche Anwendungsgebiet, in dem Morphin in Dosen von 0,01—0,02 g gebraucht wird, ist Dilaudid 0,005 von gleicher Wirksamkeit ohne Nebenwrkgg. u. bei geringerer Gewöhnungsgefahr. Störungen von seiten des Atemzentrums nur bei pulmonaler Dyspnoe. (Münch. med. Wchschr. **73.** 597. Düsseldorf. Mediz. Klinik.) MEIER.

R. Gottlieb, *Vergleichende Messungen über die Gewöhnung des Atemzentrums an Morphin, Dicodid und Dilaudid.* Die beruhigende Wrkg. täglicher Injektionen von 1 mg Morphin pro kg auf das Atemzentrum des Kaninchens verschwindet nach 4—5 Wochen vollständig. Dicodid u. besonders Dilaudid (im ersteren die alkoh. Hydroxylgruppe des Codeins, im letzteren die des Morphins durch Ketongruppe ersetzt) behalten in Dosen von 0,5 mg bezw. 0,3 mg pro kg ihre Wrkg. unverändert über 7 Wochen. (Münch. med. Wchschr. **73.** 595—96. Heidelberg, Pharmakol. Institut.) MEIER.

H. Husserl, *Über ein neues Morphium sparendes Analgetikum „Cibalgin".* *Cibalgin*, eine Kombination von Amidopyrin mit Dial, bewährte sich in manchen Fällen als Ersatz für Morphium. (Wien. med. Wchschr. **76.** 446—47. Sanatorium Burkersdorf b. Wien.) FRANK.

Max Weißbart, *Erfahrungen mit Abasin.* *Abasin* bewährte sich als Sedativum, ohne hypnot. Wrkg. zu zeigen. (Ärztliche Rundschau **1926.** 2 Seiten. Sep. München.) FK.

Georg Stiefler, *Die Behandlung der Migräne mit Luminal „Luminaletten".* Klin. Bericht über günstige Wrkg. von *Luminal* bei Migräne. (Wien. med. Wchschr. **76.** 429—30. Linz.) FRANK.

E. Pfau, *Chemische Untersuchung des Arzneimittels „Placedin".* *Placedin*, ein Mittel gegen bösartige Katarrhalfieber, besteht nach Unterss. des Vf.s zu etwa 50% aus Acetanilid. Daneben enthält es milchsaures Ca- u. Pb. Der Pb-Gehalt beträgt 6%. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **34.** 214—15. Hannover, Tierärztl. Hochschule.) FRANK.

F. Zernik, *Über neuere Wismutpräparate.* Vf. bespricht 10 Gruppen mit insgesamt 80 der in den letzten Jahren, meistens zur Syphilisbehandlung, in den Verkehr gebrachten Wismutpräparate. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **66.** 159—62.) ROJAHN.

Emil Kauf, *Über die Einwirkung von Atropin und Adrenalin auf das Herz Sporttreibender.* Subcutane Injektion von 1 mg *Atropin*, die in der Regel bei Nichtsporttreibenden deutliche Frequenzsteigerung erzeugt, bewirkt bei gut trainierten Sportlern keine Änderung der Pulsfrequenz. Das Vagus-Akzeleransgleichgewicht ist bei Sportlern deutlich gegen die Vagusseite zu verschoben. 1 mg *Adrenalin* erzeugte bei Sport- u. Nichtsporttreibenden in gleichem Maße Pulsfrequenzsteigerung, die Ansprechbarkeit des Akzelerans ist demnach für erregende Gifte n. (Wien. klin. Wchschr. **39.** 212—14. Wien, Herzstation.) FRANK.

Eugen Rácz, *Über Subtonin, ein neues, blutdrucksenkendes Mittel.* Klin. Bericht über gute Erfolge bei essentieller Hypertension mit *Subtonin.* Subtonin *A* enthält als wesentlichen Bestandteil Digitalisblätter, Subtonin *B* besteht aus Calcium chloracetic., Atropin. sulfur., Theobromin. natr. salicyl. u. Hypophysen- u. Thymiusextrakten. (Münch. med. Wchschr. **73.** 445—46. Wien, Allgem. Poliklinik.) FRANK.

Alfred Brunner, *Summascil, ein neues Scilla-Cardiacum.* *Summascil* (Herst. Chem. Fabrik Norgine) enthält alle wirksamen Glykoside der Meerzwiebel in alkoh. Lsg. Es bewährte sich als Cardiacum, besonders bei Klappenfehlern. Unangenehme Nebenwrkgg. wurden nicht beobachtet. (Wien. klin. Wchschr. **39.** 214—15. Wien, Allgem. Krankenh.) FRANK.

B. Busson, *Die Präparate der Tuberkulosebehandlung.* Anführung der meistbenutzten therapeut. Präparate zur Behandlung der Tuberkulose. (Wien. med. Wchschr. **76.** 268—71.) FRANK.

Georg Padel, *Über Versuche der Tuberkulosebehandlung durch künstliche Anreicherung der Harnsäure im Blut.* Zur Anreicherung der Harnsäure im Blute wurde ein Präparat *Acurogen* (Herst. Organo-therapeut. Laborat. Dr. JACOBSON, Char-

lottenburg) benutzt. Dasselbe soll bestehen aus Extrakten von tier. Organen mit lokaler Immunität gegen Tuberkulose mit Zusätzen von Allylsulfid, Thiosinamin u. anderen Substanzen. Durch Schaffung einer Neigung zur gicht. Diathese soll ein erniedrigter, bezw. gedämpfter Stoffwechsel angestrebt werden, der bei der Tuberkulose im Gegensatz zur Gicht erhöht ist. Die Verss. an schweren Tuberkulosefällen fielen durchaus ermutigend aus. (Münch. med. Wchschr. **73**. 444—45. Beelitz, Lungenheilstätte.) FRANK.

Otto Lichtwitz, *Schädigung durch Lipojodol als Kontrastmittel bei Lungentuberkulose.* Ein zu Zwecken der Bronchographie intratracheal verwendetes J-Präparat, *Lipojodol*, verursachte eine akute Verschlechterung des Krankheitszustandes. Vf. warnt vor der Anwendung der sonst ungefährlichen Bronchographie bei akt. phtis. Prozessen, (Wien. klin. Wchschr. **39**. 133—34. Heilanstalt Grimmenstein, N.-O.) FK.

L. Kofler, *Über Präparate mit verschleiertem Jodgehalt.* Vf. berichtet über einige J-haltige Arzneimittel, die im freien Verkehr erhältlich sind. Als unschädliches Entfettungsmittel angebotene *Fucabohnen* sollen aus Extract. cascar. sagrad., frangul. u. fuci persic. bestehen. Jede Bohne enthielt ungefähr 400 γ J, das auf den J-Gehalt der Meeresalge zurückzuführen ist. Ein anderes Präparat, *Oligohal*, ein „Kräuterausscheidpulver" enthielt in 1 g etwa 300 γ J. Erwähnt wird dann noch die Schwammkohle, welche vielfach gegen Kropf verwendet wird u. welche 2—3% J-Salze enthalten soll. (Wien. klin. Wchschr. **39**. 386—87. Innsbruck.) FRANK.

Desider Bayor, *Ein mächtiges Entfettungsmittel.* Vf. erzielte mit intraglutealen Injektionen von *Novasurol* starke Abmagerung bei Fettsüchtigen. (Wien. klin. Wchschr. **39**. 333—34. Budapest.) FRANK.

Ferdinand Flury, *Zur Beurteilung von Gasvergiftungen.* Beschreibung der häufigst vorkommenden Gasvergiftungen, ihre Entstehung u. Erkennung. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin **7**. 157—67. Würzburg, Univ.) FRANK.

W. Heubner, *Die gewerbliche Kohlenoxydvergiftung.* Die unmittelbar auftretenden, meist mit dem Gehirn zusammenhängenden Funktionsstörungen werden eingehend besprochen, ebenso die bei längerer Einw. zu erwartenden, durch mehr oder weniger starke Gewebsveränderungen bedingten Krankheitserscheinungen, die nicht wie die erstgenannten nach Ausscheidung des Giftes alsbald wieder verschwinden, sondern nur langsam zurückgehen, aber auch von Dauer sein können, so daß eine Vergiftung mit CO stets als ernst anzusehen ist. Die ersten Symptome treten in der Regel auf, wenn fast ein Drittel des O_2 im Hämoglobin durch CO verdrängt ist, bei vier Fünftel tritt sicher der Tod ein (0,03 bezw. 0,3 Vol.-% in n. Luft). Eine chron. Vergiftung wie bei Pb ist nicht bekannt, Aufnahme kleiner Mengen wirkt sogar wie jeder vorübergehende Entzug von O_2 günstig auf die Blutbildung. Die verschiedenen, mehr oder weniger eindeutigen Methoden zum Nachweis des Giftes im Blut u. die bei den Organen eventuell zu beobachtenden Veränderungen werden geschildert, Schwierigkeiten bereitet die Unterscheidung von schweren Vergiftungen mit CH_3OH sowie durch Nitrit, ferner Kombinationen mit Gehirnerschütterung, H_2S, PH_3 usw. (Gas- u. Wasserfach **69**. 322—24. Göttingen.) WOLFFRAM.

Fritz Schwarz, *Vergiftungsfälle und Tierversuche mit Methylchlorid.* Bericht über Vergiftungen mit *Methylchlorid*, darunter ein Fall mit tödlichem Ausgang. Die Erkrankungen ereigneten sich bei der Montierung einer Kältemaschine in einem fensterlosen, nicht ventilierten Keller. Als kälteerzeugende Substanz diente CH_3Cl. Die Symptome der Erkrankung u. Schutzmaßnahmen für die Arbeiter werden angeführt. Vf. stellte ferner Tierverss. mit CH_3Cl an. Noch nach Stdn. konnte in den Organextrakten, durch die ein Strom von H geleitet u. angezündet wurde, das CH_3Cl als Chlorkupfer nachgewiesen werden, indem sich die Flamme bei Einbringen eines feinen Cu-Drahtnetzes bläulichgrün färbte. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin **7**. 278—88. Zürich, Univ.) FRANK.

Hans Molitoris, *Ein Fall von tödlicher Bromoformvergiftung nebst Bemerkungen über den forensischen Nachweis.* Noch nach fast 2 Jahren nach dem infolge Vergiftung mit *Bromoform* eingetretenen Tode konnte in den faulenden Leichenteilen das Bromoform einwandfrei nachgewiesen werden. Angabe der *Unters.*-Methode. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin **7**. 223—41. Erlangen, Univ.) FRANK.

James Fitton Couch, *Relative Giftigkeit der Lupinenalkaloide.* (Vgl. S. 966.) Am giftigsten ist *d-Lupanin*, weniger — in der Reihe abnehmend — *Spartein, Lupinin, Spathulatin, Oxylupanin.* Subcutan erwiesen sich die genannten Alkaloide gleichwertig. Versuchstiere: Meerschweinchen. (Journ. Agricult. Research **32**. 51—67. Unit. Stat. Dep. of Agric.) TRÉNEL.

E. A. Ruddiman und **C. F. Lanwermeyer**, *Giftigkeitsprüfung von Chinin-Aspirin-Mischungen an warmblütigen Tieren.* Vff. prüfen die Toxizität von frischen u. $1^1/_2$ Jahre alten, zu einer rotbraunen M. zusammengesinterten Mischungen von Chinin u. Aspirin an niederen Warmblütern u. finden keine Erhöhung der Giftigkeit. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 11—16.) ROJAHN.

E. Maliwa, *Die chemischen Grundlagen der Schwefelbäderwirkung.* Den Hauptwert bei der S-Bäderbehandlung legt Vf. auf die Wrkg. des H_2S in statu nascendi. Die Schwefelbäderbehandlung ist nur ein Teil der Reizkörpertherapie, verbunden mit einer noch nicht geklärten Summation an sich unterwertiger Reizetablierungen. (Wien. med. Wchschr. **76**. 161—63. Baden.) FRANK.

G. Analyse. Laboratorium.

Ernst Pfau, *Die Kunst des Filtrierens.* Vf. bespricht die beim Filtrieren u. Klären von Fll. anzuwendenden Kunstgriffe, Wahl der Filtrierpapiersorte, Entfärbung mittels Tierkohle, Reinigung durch Dialyse, Anfertigung der hierzu notwendigen Kollodiumsäckchen u. die zum Filtrieren dienenden App. (Apoth.-Ztg. **41**. 462—63.) ROJAHN.

Willy Wobbe, *Neue Apparate. Neue Porzellanapparate für das Laboratorium* (Porzellanfabrik PH. ROSENTHAL u. Co. A.-G., Marktredwitz): *Porzellan-Goochtiegel mit poröser Bodenplatte* (Fabrikant auch Staatliche Porzellanmanufaktur Berlin), Fassen 22 g, ohne Asbesteinlage benutzbar, können über freier Flamme geglüht werden. *Krystallisier- und Abdampfschale* nach Dr. THOMANN-Bern. Flachbodige Schalen von 50—480 g Inhalt mit nach oben verjüngter mit Ausguß versehenen Wandung. Hinaufklettern der ausgeschiedenen Krystalle wird durch diese Form verhindert. *Kleines Reibschälchen aus Hartporzellan.* Gewicht 12 bezw. 15 g, sehr widerstandsfähig, auch als Wägeschälchen benutzbar. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **263**. 553. 1925.) ROJAHN.

—, *Haldenwanger Filter.* Beschreibung der *Filtertiegel, Filterkonusse* u. *Büchnertrichter* mit Einsatz aus temperaturbeständigem, porösem Material. (Chem.-Ztg. **50**. 305—06.) JUNG.

E. Moness und **P. M. Giesy**, *Ein einfaches Viscosimeter für absolute Messungen.* Vff. beschreiben einen leicht herstellbaren Apparat. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 39—40.) ROJAHN.

Ernst László, *Viscosimeter mit Radiatorenerwärmung.* Bei dem *Viscosimeter* (Hersteller: EMIL DITTMAR & VIERTH, Hamburg, Spaldingstr. 160) ist das Ölgefäß zur besseren Wärmeübertragung mit Radiatoren versehen. Zur wagerechten Einstellung dienen: Flüssigkeitseinstellung nach den Oberkanten der Radiatoren, eine Lotwage u. eine doppelte Wasserwage. Durch das Wegfallen der Niveauspitzen ist das Reinigen erleichtert. Der Brennerkranz hat einen Schlitz, so daß das Unterstellen des Kolbens bei wagerechter Stellung des Viscosimeters erfolgen kann. (Chem.-Ztg. **50**. 307. Budapest.) JUNG.

G. V. Anrep und **A. C. Downing**, *Verfahren zur Messung schneller Veränderungen der Ausflußgeschwindigkeit von Flüssigkeiten.* Die Fl. fließt durch eine dreifach tubulierte Woulfesche Flasche, in deren beiden seitlichen Tuben die den Ein- u. Ausfluß vermittelnden ungleichschenkligen Heber mit je einem Schenkel befestigt sind, während sich im mittleren Tubus in einem Röhrenstück eine Spirale aus 12 μ dickem Pt-Draht befindet, welcher in den einen Arm einer Wheatstoneschen Brücke eingeschaltet ist u. durch eine Batterie auf Dunkelrotglut erhitzt wird. Bei Änderung der Strömungsgeschwindigkeit strömt Luft an der Spirale vorbei, kühlt sie ab u. ändert dadurch ihren Widerstand. Wegen des Verf. beim Kalibrieren wird auf die Abhandlung verwiesen. (Journ. Scient. Instruments **3**. 221—24.) BÖTTGER.

G. C. van Walsem, *Praktische Notizen aus dem mikroskopischen Laboratorium.* XVII. *Zur Hygiene des Mikroskopikers.* (XVI. vgl. S. 2388.) Anweisung zum Aufstellen des Mikroskops, um Augenschädigungen zu vermeiden. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie **43**. 112—15.) TRÉNEL.

J. Kisser, *Über Kernschwarz und seine Anwendungsmöglichkeit für botanische Zwecke.* Vf. empfiehlt das „Kernschwarz" von G. GRÜBLER u. Co., Leipzig zum Anfärben der Zellkerne u. Cellulosewände. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie **43**. 116—19.) TR.

E. Berl und **H. Burkhardt**, *Über eine Schnellmethode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff auf trocknem Wege.* Das Prinzip der beschriebenen Halbmikromethode besteht darin, die organ. Substanz, enthaltend ungefähr 10—15 mg C, innigst mit trocknem, von organ. Substanz u. Carbonaten freiem Bleichromat (E. MERCK, Darmstadt) zu mischen u. dieses Gemisch in einem Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glas oder Quarzglas bis zur dunklen Rotglut zu erhitzen. Die Verbrennungsgase, die neben Luftbestandteilen Wasserdampf u. CO_2 enthalten, werden unmittelbar in einem kleinen H_2SO_4-Gefäßchen ihres Wasserdampfes beraubt u. das getrocknete Endgas auf seinen CO_2-Gehalt entweder gasvolumetr. oder gewichtsanalyt. geprüft. — Diese Methode ist in vielen Fällen anwendbar, u. gibt nach einer großen Zahl mitgeteilter Beleganalysen gute Ergebnisse. Stoffe, welche schwer verbrennliche Zers.-Prodd. ergeben, wie z. B. Sulfonal, weisen zu geringe Zahlen für C auf; Fll. mit nicht zu tiefen Kpp. (über 120°) lassen sich nach dieser Schnellmethode (Erhitzungsdauer bis zu 10 Min.) anstandslos verbrennen. — Bei der vorgeschriebenen innigen Durchmischung von N-haltigen Substanzen mit Pb-Chromat konnte eine B. von nitrosen Gasen in dem Auffanggefäß auch bei Anwendung der Diphenylaminrk. auf die Sperrlsg. nicht beobachtet werden. — Da das Pb-Chromat bei Rotglut Halogene nicht zurückzuhalten vermag, ist bei halogenhaltigen Substanzen eine Änderung nötig, um ein zu hohes CO_2-Vol. oder -Gewicht zu vermeiden: Gute Werte werden erhalten, wenn man $1^1/_2$ cm der Pb-Chromatschicht auf der Gasaustrittsseite nur durch die von der Blechhülse abgeleitete Wärme auf ca. 170—180° erhitzt; hierbei werden die Halogene sehr gut zurückgehalten. Die Gesamtdauer einer Analyse beträgt einschließlich Wägung u. Messung nur etwas mehr als $^1/_2$ Stde. — Apparatur, Berechnung u. Beleganalysen sind aus dem Original zu ersehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 890—96.) BUSCH.

E. Berl und **H. Burkhardt**, *Über eine rasch auszuführende halbmikrochemische Stickstoff-Bestimmungsmethode.* Im Anschluß an vorst. Ref. wird eine Modifikation der Dumasschen N-Bestimmungsmethode beschrieben; N-haltige Substanzen mit einer Einwage von 3—6 mg N-Gehalt, entsprechend 3—6 ccm unreduziertem N, werden durch eine Verbrennung im Vakuum rasch u. mit geringem Gasaufwand auf ihren N-Gehalt untersucht. Leichtflüchtige Substanzen müssen bei Normaldruck verbrannt werden, wodurch eine Verlängerung der Analysendauer eintritt. Apparatur u. Berechnung ist aus dem Original zu ersehen. — Im Durchschnitt bedarf man für eine N-Best. einschließlich Einwägen, Herrichtung des Rohres, Ablesen u. Rechnen 35—45 Min. bei einem Gasverbrauch von ca. 100—150 l je Analyse. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 897—900. Darmstadt, Techn. Hochschule.) BUSCH.

C. F. van Duin, *Notiz über die Bestimmung von Halogen in organischen Verbindungen nach dem Verfahren von Stepanow.* Nach diesem Verf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4056 [1906]) werden 0,2 g Substanz in 20—40 ccm sd. absol. A. mit der 25-fachen berechneten Menge Na reduziert. Vf. erhielt bei substituierten Dibromhydrozimtsäuren u. ihren Estern (vgl. S. 3526) zu niedrige Werte, infolge B. von schwer reduzierbaren ω-Bromstyrolen. Die Werte wurden aber richtig, als er doppelt so viel Na benutzte. Um alles Na zu lösen, muß schließlich auf freier Flamme erhitzt werden. Der hierbei erzielten höheren Temp. dürfte eine wesentliche Wrkg. zukommen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 363. St. Andrews, Univ.) LINDENBAUM.

Albert Griffiths, *Bemerkung über das Verhindern des Flackerns der Flamme, durch die die Temperatur in einem Thermostaten reguliert wird.* Die Leuchtgaszufuhr von der durch Hg betriebenen Kontrollvorrichtung erfolgt statt durch eine 1 cm weite Röhre durch eine Batterie dünnwandiger Röhren von etwa 0,75 mm lichter Weite u. 30 cm Länge, die in einer Glasröhre von etwa 1 cm Durchmesser eingeschlossen sind, u. deren unteres, mit dem Hg in Berührung befindliches Ende schräg abgeschliffen ist. (Journ. Scient. Instruments **3**. 230.) BÖTTGER.

Elemente und anorganische Verbindungen.

E. Schulek, *Entfernen des gelösten Sauerstoffs aus Flüssigkeiten. Nachweis geringer Mengen Sauerstoff in Gasgemischen.* Ein etwa 50 ccm fassendes Glasrohr ist unten durch einen Hahn, oben durch einen eingeschliffenen, ebenfalls mit einem Hahn versehenen Glasstopfen verschlossen. Unmittelbar oberhalb des unteren Hahnes ist ein Sinterglasfilter (Schottsche Bezeichnung 1 g $^3/_5$—7) eingeschmolzen, auf welchem die zu untersuchende Wasserschicht ruht. Nach dem Öffnen beider Hähne läßt man einen mäßig starken N- oder H-Strom durch das Filter treten, aus dem er in sehr feiner Verteilung das W. ($\sim$ 50 ccm) durchperlt u. aus ihm den O in sehr kurzer Zeit „auswäscht". Zur Prüfung auf O versetzt man das W. (50 ccm) mit 1 ccm konz. $MnCl_2$-Lsg., fügt, ohne den Gasstrom zu unterbrechen, durch den oberen Hahn mittels einer Pipette 1 ccm KJ-haltige konz. NaOH hinzu, löst den weißen Nd. in 3—4 ccm konz. HCl (D. 1,19) u. gibt zur Lsg. 1 ccm Stärkelsg., die sich noch bei Ggw. sehr geringer Mengen O blau färbt. Der App. kann durch Verb. mit einer Gasbürette auch zum Nachweis des O in einem Gasgemisch dienen (vgl. Abbildung im Original). (Ztschr. f. anal. Ch. **68**. 22—24. Budapest, Königl. ungar. Pázmány Péter Univ.) BÖTTGER.

O. Loebich, *Über ein neues Verfahren zur Bestimmung der Perchlorsäure.* $HClO_4$ wird durch Nitron bequem u. genau abgeschieden. Man löst von der Substanz eine Menge, die etwa 100 mg ClO_4' entspricht, in 60 ccm W., versetzt mit 1 ccm 2-n. H_2SO_4, erhitzt bis zum beginnenden Sieden u. setzt nach Wegnahme der Flamme abermals für 100 mg ClO_4' 10 ccm Nitronacetatlsg. (10 g Nitron, 5 g Eisessig, 85 g W.) hinzu, wobei sich sogleich einige flimmernde Krystalle von Nitronperchlorat abscheiden, deren Menge rasch zunimmt. Nach 2—3-stdg. Stehen im Eisschrank wird durch einen Glasfiltertiegel (G 5—7 von SCHOTT & Gen. in Jena) abgesaugt u. unter ganz schwachem Druck mit 10 ccm Eiswasser in 6—7 Portionen nachgewaschen. Die einzelne Portion soll in 5 Sek. durchgesaugt werden, weil bei nur wenig längerer Berührung des Waschwassers mit dem Nd. bereits beträchtliche Verluste eintreten. Nach dem Trocknen bei 110° wird gewogen. (Ztschr. f. anal. Ch. **68**. 34—36. Würzburg, Lab. f. angew. Chemie.) BÖTTGER.

J. H. de Boer und **J. Basart**, *Eine schnelle maßanalytische Bestimmung des Fluors auch in komplexen und unlöslichen Fluoriden.* (Vgl. W. D. TREADWELL u. A. KÖHL, S. 733.) Vff. arbeiten eine Methode zur *Best.* von F_2 aus, welche auch bei komplexen Fluoriden anwendbar ist, indem sie ein Metallion oder einen Komplexbildner zu verwenden suchen, an denen das F_2 stärker gebunden wird, als in den Komplexen, in welchen es bestimmt werden soll. Titration mit $Th(NO_3)_4$-*Lsg.*, wobei als Endpunkts-

best. die B. des violetten Farbstoffes von Th mit Purpurin in essigsaurer Lsg. benutzt wird, ist keiner allgemeinen Anwendbarkeit fähig, da auch viele andere Metalle mit Purpurin Farblacke bilden. — Bei geeigneter Versuchsanordnung hat aber die Titration von unl. oder komplexen Fluoriden mit *$ZrOCl_2$-Lsg.* Erfolg. Reine Alkalifluoride sind natürlich besser nach der empfindlicheren Methode von TREADWELL u. KÖHL zu bestimmen. Die zu untersuchende Substanz wird mit einem Überschuß von Zr-Lsg. (10 g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ in 100 ccm W.) versetzt, das doppelte Vol. konz. HCl u. ebensoviel W. zugegeben u. das Fluorid auf dem Wasserbade gel. Auf gleiche Weise wird eine Vergleichslsg. ohne Fluorid vorbehandelt. Nach dem Erkalten wird 1 ccm einer Lsg. von *alizarinsulfosaurem Na* (0,3 g in 1 l W.) zugegeben u. nach 5 Min. die violettrote Lsg. mit KF-Lsg. (25,05 g in 1 l) auf eine leichtorange Farbe titriert. Nach Titration der Vergleichslsg. auf gleiche Farbe ergibt der Unterschied in den zugegebenen Mengen Fluoridlsg. den F-Gehalt der unbekannten Lsg. Analysenresultate von NaF, CaF_2, PbF_2, MnF_2, CeF_3, K_2BeF_4, KBF_4, Na_3AlF_6, Na_2SiF_6 u. K_2TiF_6 werden gebracht. Ti, Sn^{IV} u. besonders Th stören; auch bei Ggw. gefärbter Metallionen ist die Analyse nicht gut durchführbar. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 213—20. Eindhoven, Lab. d. N. V. Philips' Glühlampenfabriken.) ULMANN.

E. C. Roper und **E. B. R. Prideaux**, *Die Untersuchung von Difluoriden des Handels.* 1. *K-Difluorid.* Große, nicht hygroskop. Krystalle. Die übliche Titration mit carbonatfreiem Alkali u. Phenolphthalein war ungenau infolge Ggw. von Silicofluorid; es wurde deshalb frisch bereitetes, silicatfreies Alkali verwendet, wodurch der Endpunkt scharf zu erkennen war u. der Umschlag dauerte. Damit gaben 2 Proben, titriert mit 0,1-n. Lauge, entsprechende Werte von 26,8 u. 27,2% HF. Zur Best. der flüchtigen HF diente ein besonderer App., der beschrieben wird. Der Gewichtsverlust beim Erhitzen war 23,84%. — 2. *Na-Difluorid.* Feines, weißes, kaum hygroskop. Pulver. Da auch NaF nicht hygroskop. ist, so kann die Säure leicht durch Erhitzen bis zum konstanten Gewichte erhalten werden; es wurden dabei gefunden 30,6 u. 31,0%. Durch Titration wurden an HF gefunden im Mittel 29,9%, theoret. 32,23%. Es wird deshalb angenommen, daß das Difluorid nicht die theoret. Menge HF enthält. — *NaF.* 1,0082 g gaben, mit H_2SO_4 eingedampft, 1,1596 g Na_2SO_4, woraus sich 37,32% Na (theoret. für $NaF \cdot HF$ 37,11%) u. an HF 29,9% berechnen; an F wurden danach 59,3% berechnet. F wurde bestimmt als CaF_2; im Mittel mehrerer Verss. wurden 57,75% gefunden gegen 59,3% berechnet; es ist das die Genauigkeit, die bei diesem Verf. gewöhnlich zu erreichen ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T 109 bis 110. Nottingham.) RÜHLE.

Rudolf Lang, *Über die Katalyse der Reaktion zwischen arseniger Säure und Übermangansäure und deren analytische Anwendung.* Die Titration von *arseniger Säure* mit *$KMnO_4$* u. umgekehrt in saurer Lsg. verläuft wegen der langsamen Rk. zwischen arseniger Säure u. Mn^{III}- u. Mn^{IV}-Salz bei höherer Temp. u. in Ggw. von starken Säuren nicht glatt. Doch läßt sich, wie Č. LANG (Sitzungsber. d. K. Böhm. Ges. d. Wiss. Mathemat.-Naturwiss. Klasse 1904. XX) gezeigt hat, ein glatter Reduktionsverlauf mit Hilfe geeigneter Katalysatoren erzwingen. Eine Nachprüfung dieser Resultate zeigte, daß Chlorid allein kein analyt. brauchbarer Katalysator ist, Bromid erwies sich nur unter gewissen Bedingungen als geeignet, während Jodid, aber auch jede beliebige Oxydationsstufe des J_2, den brauchbarsten Katalysator darstellt. Bei der vom Vf. ausgearbeiteten *Jodkatalyse* ist als einleitender Vorgang die Rk.

$$JO_3^{\cdot} + 2As^{\cdots} + 6H^{\cdot} = J^{\cdot} + 2As^{\cdots\cdot\cdot} + H_2O$$

anzusehen. Die Brauchbarkeit der Methode hängt von dem schnellen Ablauf der Rkk.

$$Mn^{IV,\,III} + J' \longrightarrow Mn^{II} + J^{\cdot} \qquad J_2 + As^{\cdots} \rightleftarrows As^{\cdots\cdot\cdot} + 2J'$$

$$2J^{\cdot} + As^{\cdots} = J_2 + As^{\cdots\cdot\cdot} \qquad J_2 \rightleftarrows J' + J^{\cdot}$$

ab, was bei Anwesenheit von Cl' oder durch mäßiges Erwärmen erreicht wird. Auch *Ag-Halogenid* wirkt katalyt., jedoch sind die analyt. Ergebnisse nicht ganz befriedigend.

Verss. mit AgCl zeigten, daß für seine Wirksamkeit nicht nur feine Verteilung, sondern auch Vorhandensein von überschüssigem Cl′ erforderlich ist. — Zur Best. von arseniger Säure wird die $^1/_2$-n. bis 2-n. salzsaure, oder wenigstens $^1/_2$-n. schwefelsaure auf 100 ccm ca. 1 g NaCl enthaltende As^{III}-Salzlsg. mit 1 Tropfen einer ca. $^1/_{400}$-mol. KJ- oder KJO_3-Lsg. versetzt u. mit $KMnO_4$ auf Rosa titriert. Chloridfreie Lsgg. werden auf 40—50° erwärmt. Stark salzsaure, über 2-n. Lsgg. titriert man am besten potentiometr. — Ebenso läßt sich *Chromsäure* bestimmen, indem die ca. n. salz- oder schwefelsaure, chloridhaltige Chromatlsg. mit überschüssiger arseniger Säure versetzt u. mit $KMnO_4$ unter Zusatz von KJ oder KJO_3 zurücktitriert wird. — Zur Best. von *Vanadylsalz* in salzsaurer Lsg. gibt man $MnSO_4$ u. $KMnO_4$ im Überschuß zu u. titriert potentiometr. mit arseniger Säure nach Zusatz des Katalysators zurück. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 197—208. Brünn, Dtsch. Techn. Hochsch.) ULMANN.

Friedrich L. Hahn, *Die Erkennung und Bestimmung kleiner Mengen von Perchlorat im Chilesalpeter und im Chlorat.* Nach Verss. von **W. Völkel, H. Déguisne** und **O. Hofmann**. Das Verf. von LEIMBACH (S. 3170) ist unbedingt zuverlässig u. für genaue Best. in Zweifelsfällen geeignet. Als Schnellverf. wurde das Verf. von MONNIER (Ann. Chim. analyt. appl. **22**. 1; Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **42**. 210; C. **1916**. I. 816) abgeändert. Es handelt sich darum, festzustellen, ob ein *Salpeter* mehr oder weniger als 0,5% *Perchlorat* enthält. Die Lsg. der Probe wird mit einer Lsg. von Methylenblau u. Zinksulfat versetzt u. der Farbton mit einer Probe bekannten Gehaltes verglichen. Manche Unterschiede werden besonders deutlich beim Vorschalten eines Gelbfilters (Agfa, für photograph. Zwecke). Die Lsgg. können fertig von E. MERCK, Darmstadt, bezogen werden. — Perchlorathaltige *Chlorat*lsgg. geben in Ggw. von Nitrat dieselbe Färbung wie chloratfreie Nitratlsgg. In chlorathaltigen Lsgg. bleicht die Färbung allmählich aus. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 451 bis 454. Frankfurt a. M.) JUNG.

F. Mach und **W. Lepper**, *Über die Bestimmung des Thalliums in Mäusegiftpräparaten.* Tl-Salze werden zum Vergiften von Getreide u. Pasten benutzt, die unter dem Namen Zeliokörner oder -pasten zum Vergiften von Mäusen usw. in den Handel gebracht werden. Vff. haben die bisher üblichen Methoden zur Best. des einwertigen Tl geprüft, u. die folgenden Ergebnisse erhalten. Die Chromatmethode liefert, wenn in der durch NH_3 alkal. gemachten Lsg. das Tl durch K_2CrO_4 gefällt u. mit 1%ig. Lsg. von K_2CrO_4 u. dann mit 80%ig. Aceton ausgewaschen wird, hinreichend genaue Resultate. Die Jodidmethode gibt jedoch beim Fällen in essigsaurer oder ammoniakal. Lsg. bei größeren Mengen Nd. zu niedrige Werte. Die besten Werte gibt die Fällung des Tl durch $K_3Fe(CN)_6$ u. KOH als $Tl(OH)_3$ u. Wägen als Tl_2O_3 nach einstd. Trocknen bei 200°. Mittels desselben Verf. kann man auch das Tl bei Ggw. von organ. Substanz bestimmen, wenn man diese zuvor durch das Gemisch von HNO_3 u. H_2SO_4 zerstört (genauere Vorschrift im Original). Zur Trennung des Tl vom As ist die Abscheidung des letzteren nicht erforderlich, wenn es als H_3AsO_4 vorliegt u. das Tl als Chromat gefällt werden kann. In einem Gemisch von Pb- u. Tl-Salzen kann man nach dem Ausfällen eds Pb als Sulfat das Tl nach der Chromatmethode bestimmen. Die folgende Arbeitsweise wird vorgeschlagen. 10 g der gemahlenen Zeliokörner werden mit H_2SO_4-HNO_3 aufgeschlossen, die mit W. verd. Lsg. wird mit H_2SO_3 bis zum Verschwinden des SO_2 gekocht. Nach dem Neutralisieren fällt man mit 25 ccm Eisencitratlsg. u. 25 ccm Magnesialsg. die H_3PO_4, rührt eine Stde. aus, füllt auf 400 ccm auf, gibt zu 100 ccm des Filtrats 25 ccm 4%ig. K_2CrO_4-Lsg., läßt 12—18 Stdn. stehen, filtriert durch einen Goochtiegel, wäscht zuerst mit 1%ig. Lsg. von K_2CrO_4 u. dann mit wenig 80%ig. Aceton, worauf man 1 Stde. bei 120—130° trocknet. 1 mg Tl_2CrO_4 = 0,962 mg Tl_2SO_4 oder 0,779 mg Tl. (Ztschr. f. anal. Ch. **68**. 36—45. Staatl. landwirtsch. Anst. Augustenberg in Baden.) BÖTTGER.

L. Dede und **Th. Becker**, *Über die Beeinflussung der Sulfidfällung durch den Zusatz von Neutralsalzen.* (Vgl. DEDE u. BONIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2327; C. **1923**. II. 123.) Zwecks quantitativer Best. des Einflusses, den Neutralsalze auf die *Sulfidfällung* ausüben, untersuchen Vff. Lsgg., die im Liter 1 Milligrammatom eines Metalles enthalten u. denen 4-n. Neutralsalzlsg. u. 5-n. Säurelsg. zugegeben wurde. Die Dauer des langsamen Durchleitens von H_2S durch 100 ccm der in einem Thermostaten auf 20° gehaltenen Lsg. betrug 15 Min. Die Ergebnisse werden tabellar. u. graph. gebracht.— Beim System *$PbCl_2$-$MgCl_2$-HCl* ist die Sulfidfällung, wie nach der früheren Arbeit (l. c.) zu erwarten war, unvollständig. — $Pb(ClO_4)_2$-$NaClO_4$-$HClO_4$ zeigt, daß der Einfluß von Perchlorat wohl recht stark ist, doch geringer als der der Chloride. — *$CdCl_2$-KCl-HCl* erwies, daß der Einfluß der Neutralsalze beim $CdCl_2$ trotz der großen Neigung des $CdCl_2$, anod. Halogenkomplexe zu bilden, geringer ist als beim $PbCl_2$. Dagegen verhalten sich Cd u. Pb, wie Unters. von *$Cd(ClO_4)_2$-$NaClO_4$-$HClO_4$* zeigte, im Chloratsystem gleich. — *$CdSO_4$-Na_2SO_4-H_2SO_4* zeigt, daß hier im Vergleich zu den beiden anderen Sulfidfällungen bei Cd die größte Säurekonz. zur Verhinderung der Fällung erforderlich ist. — Auch beim System *$SnCl_4$-KCl-HCl* wird die Sulfidfällung durch Ggw. größerer Mengen Neutralsalze stark beeinflußt. Die erhaltenen Werte sind außerdem stark vom Alter der benutzten $SnCl_4$-Lsg. abhängig, da durch Hydrolyse B. bas. Salze eintritt, welche durch H_2S leichter fällbar sind. — Unters. von *$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$-$4H_2O$-$CaCl_2$-HCl* ergab gleichfalls einen starken Einfluß des Neutralsalzzusatzes. — Anschließende Unterss. über den Einfluß der Temp. auf die Sulfidfällung zeigen, daß derselbe bei Lsgg. mit Neutralsalzzusatz weit geringer ist als bei Lsgg. ohne Zusatz. — Die beobachtete Abnahme der Löslichkeit von H_2S in W. bei Zusatz eines Neutralsalzes ($CaCl_2$, $NaClO_4$ u. Na_2SO_4) erwies sich von der Natur des Elektrolyten deutlich erkennbar abhängig. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 185—96. Bad-Nauheim, Hess. Inst. f. Quellenforsch.) ULMANN.

Organische Substanzen.

James C. Munch, *Die refraktometrische Bestimmung von Alkohol und Estern in wässerigen und Baumwollsamenöllösungen.* Vf. bestimmt die Zunahme des Brechungsindex von *aliphatischen Alkoholen* u. *Alkylestern* in wss. u. Baumwollsamenöl-Lsgg. Diese Zunahme benutzt er zur quantitativen *Best.* der *Alkohole* u. *Ester* in solchen Lsgg. (Vgl. Tabellen im Original.) Er findet eine gewisse Beziehung zwischen der Zunahme in wss. u. Öl-Lsgg. ($r = -0{,}78 \pm 0{,}04$), so daß man die Zunahme für die eine Lsg. berechnen kann, wenn man den Wert für die andere kennt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 994—1003. Washington, Univ.) BRAUNS.

L. Freedman und **A. E. Sherndal**, *Über eine neue Farbenreaktion, um Neosalvarsan von Sulfosalvarsan zu unterscheiden. Neosalvarsan*, saure Lsgg. von *Formaldehydsulfoxylat*, starke Lsgg. von alkal. *Salvarsan* reduzieren *Methylenblau* zur Leukobase, dagegen wird der Farbstoff von *Sulfosalvarsan*, neutralen u. alkal. Lsgg. von *Formaldehydsulfoxylat*, sauren oder schwach alkal. Lsgg. von *Salvarsan*, sauer, alkal. u. neutralen *Formaldehydbisulfit*-Lsgg. nicht entfärbt. Die Prüfung mit Methylenblau ist besser als mit Indigokarmin. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **22**. 287 bis 289. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 270—71. Brooklyn, H. A. Metz laborat. Ref. SCHÜBEL.) OPPENHEIMER.

Edward Parkhurst Phelps und **Allan Winter Rowe**, *Ätheruntersuchungen.* III. *Die quantitative Bestimmung von Aldehyd als Verunreinigung.* (II. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 2078; C. **1925**. I. 554.) Vff. empfehlen zur Best. von Aldehyd in Ä. folgende Methode: In einem Duboscqschen Colorimeter werden beide Gefäße mit 10 ccm Ä. (wie l. c. gereinigt) beschickt, dann in das eine 4 ccm besonders gereinigten Ä. u. 1 ccm einer Standardlsg. von Aldehyd in Ä., die durch Lösen einer gewogenen Menge *Acetaldehyd* in einer bestimmten Menge Ä. erhalten wird, in das andere

5 ccm des zu untersuchenden Ä. zugefügt. In beide Gefäße werden dann je 5 ccm SCHIFFS Reagenslsg. gegeben, die folgendermaßen bereitet wird: 30 ccm einer 0,1%ig. wss. Fuchsinlsg. werden mit 200 ccm gesätt. SO_2-Lsg. gemischt, 3 ccm konz. H_2SO_4 zugefügt u. nach 24 Stdn. wenn nötig filtriert. Nach 15 Min. werden die Farbtöne im Colorimeter verglichen. Der Aldehydgehalt der Standardlsg. zeigt dann den Aldehydgehalt in 5 ccm des zu untersuchenden Ä. an. Da die Farbintensitäten nicht mit Aldehydgehalt proportional sind, muß, falls sie sehr verschieden sind, der Vers. mit mehr oder weniger Standartlsg. wiederholt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1049—53. Boston [Mass.], Evans Memorial.) BRAUNS.

Kurt Täufel und **Carl Wagner**, *Über die alkalimetrische Bestimmung des Formaldehyds mittels Natriumsulfits.* Aus der von KOLTHOFF (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **109**. 69; C. **1920**. III. 30) aufgenommenen Titrationskurve der H_2SO_3 geht hervor, daß den besten Umschlag beim Titrieren mit NaOH ein Indicator mit dem Titrierexponenten $p_H \sim 10$ gibt. Ein solcher ist das Thymolphthalein. Vff. haben vergleichende Verss. über die Titration von Formaldehydlsgg. angestellt, die mit demselben Vol. der Lsg. von Na_2SO_3 versetzt waren, u. bei denen in einem Fall Thymolphthalein, in den anderen Phenolphthalein entweder ohne weiteren Zusatz, oder unter Zusatz wechselnder Mengen NaCl verwendet wurde. Der Mittelwert der bei den 5 Versuchsreihen verbrauchten ccm 0,1-n. HCl ist nahezu gleich der bei Anwendung von Thymolphthalein als Indicator (3 Tropfen der 0,1%ig. Lsg. bei 50 ccm $\sim$ m-Na_2SO_3-Lsg. u. 10 ccm Formaldehydstammlsg., die durch Verd. von 74,65 g käuflicher Formalinlsg. auf 250 ccm hergestellt war) verbrauchten Anzahl von ccm. (Ztschr. f. anal. Ch. **68**. 25—33. München, Laborat. f. angew. Chemie.) BÖTTGER.

K. R. Dietrich, *Nachweis und colorimetrische Bestimmung des Aldehyds im Alkohol.* Vf. benutzt die Farbvertiefung, die beim Schütteln von 3 ccm techn. Bzl. mit 5 ccm konz. H_2SO_4 u. 2 ccm des zu prüfenden Alkohols gegenüber einem alkoholfreien analogen Vergleichsvers. eintritt zum qualitativen bezw. quantitativen colorimetr. Nachweis von Acetaldehyd. Schon durch 0,001% Aldehyd tritt Farbvertiefung ein, 0,1% erzeugt dunkelbraune Flocken. Fuselöl stört die Best. nicht. Formaldehyd gibt dieselbe Färbung. Das Bzl. ist brauchbar, wenn bei 5 Minuten langem Schütteln mit dem gleichen Vol. H_2SO_4 (D. 1,84) u. 2 Minuten langem darauffolgendem Stehen eine Gelbfärbung hervortritt, die dem Farbton einer 0,05%ig., bis höchstens 0,3%ig. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. in 50%ig. H_2SO_4 entspricht. (Apoth.-Ztg. **41**. 249. Berlin, Wettiner Apotheke.) RO.

A. H. Clark, *Die Bestimmung von Salicylaten und Benzoaten.* Vf. prüfte die verschiedenen Methoden nach u. fand, daß die besten Resultate erzielt werden entweder bei der Best. des Metalls als Chlorid, oder durch Wägen der durch HCl freigemachten u. mittels Chlf. extrahierten organ. Säuren. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 6 bis 11.) ROJAHN.

Mykola Wikul, *Über die oxydimetrische Bestimmung der Weinsäure nach der Methode K. Täufel und C. Wagner bei der Anwesenheit von Nitrit (NO_2').* Vf. war in einem besonderen Fall genötigt, die Vorbereitung einer Substanz zu der Best. der Weinsäure nach TÄUFEL u. WAGNER (Ztschr. f. anal. Ch. **67**. 16; C. **1925**. II. 2284) abzuändern u. teilt diese Abänderung mit, da man sich ihrer vielleicht in allen Fällen bedienen kann, in denen, wie dem seinigen, die Weinsäure in Ggw. oxydierend wirkender Stoffe zu bestimmen ist. Die in W. verteilte Substanz wird mit überschüssigem Na_2SO_3 u. darauf mit verd. H_2SO_4 versetzt, alsdann erwärmt, bis alles SO_2 vertrieben ist, abgekühlt u. verdünnt. Die Lsg. enthält dann die gesamte Weinsäure unverändert. (Ztschr. f. anal. Ch. **68**. 45—47. Podebrady bei Prag.) BÖTTGER.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Willy Schmitt, *Eine neue Wasserstoffelektrode zur Messung kohlensäurehaltiger Körperflüssigkeiten, insbesondere des Liquors.* Elektrode mit stehender Gasblase,

0,9 cm weites Rohr, das oben einen Schliff trägt, in den der Stopfen mit Pt-Elektrode paßt, seitlicher Capillarhahn zur Einleitung von H_2, unten Capillarhahn, der mit zu untersuchender Fl. gefüllt die Verb. mit KCl-Lsg. darstellt. (Biochem. Ztschr. **170**. 391—94. Leipzig, Med. Poliklinik.) MEIER.

George W. Hargreaves, *Eine Studie über die Thalleiochinreaktion und eine neue Modifikation derselben.* Vff. sehen die obige Rk. als einen Oxydationsvorgang an, durch den in der Benzolhälfte des Chinolinkernes ein o-Chinon gebildet wird. Vff. verbessern die Rk. durch Zugabe einiger ccm einer 2%ig. alkoh. Lsg. von Phenylhydrazinchlorhydrat zu der durch Bromwasser oxydierten Chininprobe u. nachfolgendes Versetzen mit überschüssigem verd. NH_3. Es tritt bei Mengen von 0,5—5 mg eine tief weinrote Färbung auf. Morphin u. Codein verhindern die Rk., wenn das Beimengungsverhältnis größer als 1 : 1 ist. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 100—105. Univ. of Webraska, College of Pharmazie.) ROJAHN.

G. C. van Walsem, *Beitrag zu der Praxis der Romanowsky-Giemsafärbung des Blutes.* Arbeitsvorschrift u. Handgriffe. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie **43**. 100—109.) TR.

Vasterling, *Kleine Mitteilungen aus der pharmazeutisch-analytischen Praxis.* Vf. beschreibt vorteilhafte Darst. von H_2S, Chlorwasser u. $SnCl_2$-Lsg., empfiehlt an Stelle eines Gebläses den Méker-Brenner, als Saugpumpe die Wetzelsche, an Stelle der Na-Lampe bei der Polarisation eine mit seidenem Gelblichtbeutel oder gelbem Papier umhüllte Petroleum- oder elektr. Lampe. Zur Gehaltsbest. von *Liq. Cresoli sapon.* empfiehlt Vf. das Verf. von SCHMATOLLA: Abscheidung des Kresols u. der Fettsäuren mittels HCl u. Ablesung des Volumens der Ausscheidung im Meßzylinder, als hinreichend genau. — *Sal Carolinum factitium crystall.* muß einen geringen Gehalt an Na_2CO_3 u. NaCl besitzen. — *Tinctura Jodi.* Nach der Thiosulfattitration (Indicator frische Stärkelsg.) sollte nach Zusatz von Phenolphthalein mittels $^1/_{10}$-n. Lauge der Gehalt an freier HJ festgestellt werden. — *Jodzahlbest. nach Hübl* wird verworfen u. die Einführung der WINKLERschen Methode vorgeschlagen. *Formalin.* Zur Best. des HCHO benutzte Na_2SO_3-Lsg. muß frisch bereitet sein. Ebenso einfach ist die jodometr. Methode von ROMIJIN. *Maßanalytisches*: Als Urtitersubstanz wird $KHCO_3$, Campher-, Bernstein- u. umkrystallisierte Oxalsäure vorgeschlagen. Carbonatfreie $^1/_1$-n. NaOH kann leicht durch Verdünnen einer 50%ig. NaOH, in der Carbonat unl. ist, erhalten werden. $^1/_{10}$-n. HCl wird pilzfrei durch Zusatz einiger Tropfen Hg gehalten. *Zuckernachweis im Harn*: Zu empfehlen ist HEINEs Reagens (2 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in $15H_2O$ lösen, ebensoviel Glycerin u. 150 ccm 5%ig. KOH zufügen). — *Konservierung des Harns* durch einige Tropfen Chlf. (auch anwendbar zur Konservierung von wss. Pflanzenauszügen). *Eiweißbest.*: Mit ESBACHs Albuminimeter sehr ungenau. Eichung durch vergleichende gewichtsanalyt. Best. wird empfohlen. (Pharm. Ztg. **70**. 1558—59. 1925. Gotha.) ROJAHN.

Madeleine Magnette, *Über die Veränderungen, die die Alkaloide der Tropingruppe in faulenden Stoffen erleiden.* Vf. macht auf Widersprüche in der bzgl. Literatur aufmerksam. Sie stellt durch zahlreiche Verss. fest, daß die Alkaloide der Tropingruppe, die sich direkt vom Tropin ableiten, wie Atropin, Hyoscyamin u. Tropacocain in faulender Materie sehr widerstandsfähig sind u. daß Atropin u. Hyoscyamin noch nach langer Zeit aus Leichen isoliert werden können. Die Alkaloide, bei deren Spaltung Ecgonin entsteht, wie Benzoylecgonin, Cocain u. Ecgonin selbst fallen bald der Zers. anheim. Durch Nachweis ihrer Spaltstücke kann nicht eindeutig auf die Alkaloide geschlossen werden. Niedrige Temp., trockner Boden, Berührung mit Luft u. im besonderen saure Rk. verzögern die Zers. Nur positiver Ausfall mehrerer spezif. Rkk. beweist das Vorliegen eines der obigen Alkaloide. (Journ. Pharm. de Belgique **7**. 757—67. 781—83. 797—805. 821—23. 1925. Lüttich, Univ.-Lab.) ROJAHN.

Julius Schneller, *Das Luminal und sein gerichtsärztlicher Nachweis.* Nachweis von *Luminal* in Leichenteilen noch nach 2 Monaten möglich. Das angesäuerte Material wird mehrfach mit h. W. ausgezogen, die eingeengten Filtrate mit A. gefällt, filtriert,

der A. verjagt, mit W. verd. u. mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt. Der gereinigte Rückstand wird identifiziert durch den F., durch B. eines weißen Nd. mit Millons Reagens u. andere Rkk. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin **7**. 259—77. Erlangen, Univ.) FK.

H. Golaz und **K. Siegfried**, *Einige Vorschläge für galenische Präparate der Pharmacopoea Helvetica V.* (Schweiz. Apoth.-Ztg. **63**. 593—96. 605—07. 625—29. 641—43. 657—59. 1925.) ROJAHN.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

R. Seeliger, *Die physikalischen Grundlagen der elektrischen Gasreinigung.* Zusammenfassende Darst. der Theorie der Elektrofilterung u. Literaturverzeichnis. (Ztschr. f. techn. Physik **7**. 49—71.) JUNG.

Rudolf Mewes, *Theoretisch und praktisch wichtige Fragen der Gasverflüssigung und Gastrennung.* II. u. III. (I. vgl. Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. **17**. 60—62. C. **1925**. II. 2180.) (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. **18**. 2—3. 11—13. Berlin.) JUNG.

Deutsche Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft m. b. H., Deutschland, *Gegen Feuer und Säuren widerstandsfähige Massen* aus einer oder mehreren Hf-Verbb. gegebenenfalls im Gemisch mit anderen feuerfesten MM. (SiO_2, MgO). (**F. P. 602 134** vom 17/8. 1925, ausg. 12/3. 1926. D. Prior. 13/8. 1924.) KAUSCH.

Säureschutz Gesellschaft m. b. H., Deutschland, *Säurefeste Behälter u. dgl.* Man überzieht die aufgerauhte Oberfläche mit fl. geschmolzenen oder gel. Harzkondensationsprodd. u. härtet den Überzug durch Erwärmen. Als Harz wird z. B. ein Gemisch von Phenol-Aldehydkondensationsprod. mit Füllmitteln, Geweben usw. verwendet. (**F. P. 602 974** vom 7/9. 1925, ausg. 6/4. 1926. D. Prior. 11/4. 1925.) KAUSCH.

Gesellschaft für Lindes Eismaschinen Akt.-Ges., Hoellriegelskreuth b. München, *Trennung von Gasgemischen.* Man stellt z. B. ein Gemisch von H_2 u. N_2 aus CO enthaltenden Gasen durch teilweise Kondensation unter Druck u. Kühlen des komprimierten Gases in Gegenstromwärmeaustauschern mit den abgetrennten Bestandteilen her. Die weniger leicht flüchtigen Stoffe als N_2 werden dabei zum Teil fl. u. wird so der H_2-Gehalt auf die gewünschte Höhe gebracht. Das zurückbleibende Gas wird unter Druck mit fl. N_2 gewaschen, in einem Motor zur Expansion gebracht, nachdem man es vorher auf über —192° erwärmt hat. (**E. P. 248 377** vom 24/2. 1926, Auszug veröff. 28/4. 1926.) KAUSCH.

N. V. Algemeene chemische Productenhandel, Haag, Holland, *Abscheidung organischer Dämpfe aus Gasen* in einem Absorptionsapp., der eine Reihe von Rohren enthält, die das Absorptionsmaterial (Kohle) in dünne Schichten verteilen. (**E. P. 245 856** vom 21/9. 1925, ausg. 11/2. 1926.) KAUSCH.

Humphreys & Glasgow, Ltd., Westminster, übert. von: **W. H. Fulweiler**, Wallingford, Pennsylvan., *Gasreinigen.* Bei der Reinigung von Gas vom H_2S wird dieses mit einer verd. alkal. Lsg., die durch Belüften unter Druck regeneriert wird, behandelt. Wenn die Konz. des $Na_2S_2O_3$ 20 g pro l gehalten wird, fällt elementarer S vollkommen aus u. wird die Adsorption des H_2S beschränkt. (**E. P. 248 355** vom 15/2. 1926, Auszug veröff. 28/4. 1926. Prior. 27/2. 1925.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert Werke, G. m. b. H., Deutschland, *Rostelektrode für elektrische Gasreiniger* aus gezogenem Metall. (**F. P. 600 796** vom 15/7. 1925, ausg. 15/2. 1926. D. Prior. 16/7. und 22/9. 1924.) KAUSCH.

Société l'Air Liquide, Société Anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés George Claude, Paris, übert. von: **Eugène Jordan**, Paris, *Trennung von Gasgemischen durch Verflüssigung und Rektifikation.* (**A. P. 1 574 425** vom 24/4. 1923, ausg. 23/2. 1926. — C. **1925**. I. 876.) Kausch.

Grasselli Chemical Co., V. St. A., *Krystallisation.* Der dazu verwendete App. besteht aus einem ringförmigen kon. Behälter. Ferner sind Vorr. vorgesehen, um ein Kühlmittel über die innere Fläche zu führen, ferner solche, die ein Kühlmittel außen an die Wandung gelangen lassen. (**F. P. 603 324** vom 20/8. 1925, ausg. 13/4. 1926.) Ka.

Compagnie Générale d'Exploitation des Brevets et Procédés de Récupération Brégeat, Soc. an., Paris, *Wiedergewinnung von flüchtigen Lösungsmitteln.* (**Dän. P. 33 862** vom 16/7. 1923, ausg. 10/11. 1924. F. Prior. 21/7. 1922. — C. **1923**. IV. 900. (E. P. 201 119.).) Oelker.

Louis Granger, Charles Mariller und **Charles Prache**, Paris, *Destillation flüchtiger Produkte.* (**A. P. 1 574 622** vom 9/1. 1920, ausg. 23/2. 1926. — C. **1921**. II. 436.) Kausch.

V. Anorganische Industrie.

—, *Wasserstoffanlagen der Francke-Werke K. a. A. in Bremen.* Beschreibung der H_2-Herst. nach dem Francke-Messerschmittverf. (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst. Ind. **17**. 57—60. 65—67. 84—85. 90—91. **18**. 3—4. 13—14.) Jung.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Deutschland, *Elektrolytische Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd* aus Perschwefelsäure u. ihren Salzen mit Kathoden, deren mit dem Elektrolyten in Berührung kommender Teil aus Au oder Pb, Al oder Legierungen mit einem Überzug von Au bestehen. (**F. P. 603 043** vom 10/9. 1925, ausg. 7/4. 1926. D. Prior. 26/9. 1924.) Kausch.

Anton Jahl, Deutschland, *Überführung von löslichen Sulfiden in Chloride und Schwefel.* Feste l. Sulfide werden mit HCl unter gleichzeitiger Zufügung von SO_2 in solcher Menge, daß sie immer in der Lsg. vorwiegt, behandelt; letztere führt den entstehenden H_2S in S über. (**F. P. 603 141** vom 14/9. 1925, ausg. 9/4. 1926. D. Prior. 3/7. 1925.) Kausch.

Canadian Press-Air Ltd., übert. von: **Henry Wyatt Johnston** und **Eric Julyan Pope**, Montreal, Canada, *Kohlendioxyd und Stickstoffverbindungen.* Man läßt atmosphär. Luft über glühende Kohle strömen, trennt das gebildete CO_2 von dem N_2, bringt H_2 u. O_2 durch Elektrolyse von W. hervor u. bringt den H_2 mit N_2 zur Verb. (**Can. P. 254 386** vom 15/4. 1925, ausg. 6/10. 1925.) Kausch.

Ivar Walfrid Cederberg, Deutschland, *Salpetersäure.* Bei der katalyt. Oxydation von NH_3 wird die Menge des O_2 so bemessen, daß der Überschuß zur theoret. notwendigen so gering als möglich ist. Die Reaktionsgase strömen in eine Absorptionsvorr. u. das Kondensat bewegt sich in gleicher Richtung wie die Gase. Zufuhr von W. von außen findet nicht statt. (**F. P. 603 226** vom 18/9. 1925, ausg. 12/4. 1926. D. Prior. 22/9. 1924.) Kausch.

W. Kyber, Berlin-Steglitz, *Phosphorsäure.* Man verwendet CO_2 oder ein dieses enthaltendes Gas an Stelle von Luft zum Oxydieren des von der Behandlung der Phosphorite mit Silicaten u. Kohle im Schachtofen erhaltenen P in einem Recuperator bei 1000—1300°. (**E. P. 248 332** vom 14/12. 1925, Auszug veröff. 28/4. 1926. Prior. 25/2. 1925. **Zus. zu E. P. 242 650; C. 1926. I. 1690.**) Kausch.

Norman Eankin Wilson, Belleville, N. J., *Fällung unlöslicher Sulfosalze.* Festes Sulfoantimoniat wird mit einer Mineralsäure, die ersteres zersetzen kann, versetzt, es fällt Sb_2S_5. (**Can. P. 252 563** vom 11/6. 1924, ausg. 11/8. 1925.) Kausch.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Kieselsäuregel.* SiO_2-Gel wird gewaschen u. bei über 600° (650°) unter Luftzuführung getrocknet.

(**F. P. 600 944** vom 20/7. 1925, ausg. 18/2. 1926. D. Priorr. 4/8. und 3/11. 1924 und 5/6. 1925.) Kausch.

Elektro-Osmose Akt.-Ges., Wien, *Kieselsäure.* Alkalisilicatlsgg. werden mit so viel HCl versetzt, daß nur die Hälfte des an die H_2SiO_3 gebundenen Alkalis abgesätt. wird, wobei eine Wasserglaslsg. von der D. 1,3 verwendet u. das Vol. der zur Anwendung gelangenden Säure u. des zur Verdünnung der Silicatlsg. u. der Säure dienenden W. zusammen halb so groß bis gleichgroß wie das Vol. des verwendeten Wasserglases bemessen wird. Schließlich läßt man das durch Vermischen der Reaktionsstoffe erhaltene Gemisch 15—20 Stdn. stehen. (**Oe. P. 102 961** vom 14/8. 1924, ausg. 10/4. 1926.) Kausch.

Gesellschaft für Chemische Produktion m. b. H., Mannheim-Waldhof, **Hellmuth Müller-Clemm**, Mannheim, und **Erwin Schmidt**, Mannheim-Waldhof, *Hochaktive Kohle.* (**Schwz. P. 113 730** vom 13/10. 1924, ausg. 1/2. 1926. D. Prior. 5/11. 1923. — C. **1924**. II. 1501.) Kausch.

Wilhelm Gluud und **Bernhard Lopmann**, Dortmund-Eving, *Natriumdicarbonat und Ammoniumchlorid.* (**Can. P. 252 455** vom 5/1. 1925, ausg. 11/8. 1925. — C. **1925**. I. 2648 (Ges. für Kohlentechnik).) Kausch.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., übert. von: **Gustav Pistor**, Griesheim a. M., *Trocknen von Calciumhypochloritverbindungen.* (**A. P. 1 572 952** vom 26/3. 1925, ausg. 16/2. 1926. — C. **1925**. II. 1208.) Kausch.

Renato Monterumici, Frankreich, *Magnesiumhydrat.* Ein Mg-Salz wird in Lsg. mit überschüssigem NH_3 bei möglichst niedriger Temp. u. unter Rühren behandelt. Analog wird festes Mg-Salz der Einw. von NH_3 ausgesetzt. (**F. P. 600 396** vom 7/7. 1925, ausg. 5/2. 1926. It. Prior. 19/7. 1924.) Kausch.

Anton Jahl, Deutschland, *Bariumhydroxyd.* Festes BaS wird mit in W. l. Polysulfiden gemischt u. mit h. W. ausgelaugt. (**F. P. 603 159** vom 15/9. 1925, ausg. 10/4. 1926. D. Prior. 18/4. 1925.) Kausch.

Albert F. Meyerhofer, Zürich, Schweiz, *Herstellung von Bariumsuperoxyd aus Bariumphosphaten beliebiger Zusammensetzung*, dad. gek., daß man $Ba_3(PO_4)_2$ mit H_2SiF_6 umsetzt, das gefällte $BaSiF_6$ von der H_3PO_4 trennt durch Wärme in BaF_2 u. SiF_4 zerlegt, das SiF_4 zur Rückgewinnung der H_2SiF_6 benutzt, das BaF_2 andererseits mit Nitraten solcher Metalle, welche swl. Fluoride bilden, zu den Fluoriden dieser Metalle u. $Ba(NO_3)_2$ umsetzt, letzteres durch Erhitzen in BaO überführt u. das erhaltene BaO in bekannter Weise in BaO_2 verwandelt. (**D. R. P. 426 735** Kl. 12i vom 6/11. 1923, ausg. 16/3. 1926. **Zus. zu D. R. P. 426034; C. 1926. I. 2827.**) Kausch.

D. Tyrer, Stockton-on-Tees, *Bariumnitrat.* Man löst Ba-Verbb. (Witherit) in HCl u. setzt zur erhaltenen $BaCl_2$-Lsg. HNO_3 zu. Es fällt $Ba(NO_3)_2$ aus, das gewaschen wird. (**E. P. 248 593** vom 6/5. 1925, ausg. 14/4. 1926.) Kausch.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, übert. von: **B. T. Horsfield**, Badin, Nord-Carolina), *Oxyde.* Man führt Al_2O_3 oder MgO oder Gemische von Al_2O_3, MgO CaO in hohle Kugeln über u. reinigt sie durch Einblasen eines Gases mit hoher Geschwindigkeit in einen Strom des geschmolzenen Oxyds. (**E. P. 248 360** vom 16/2. 1926. Auszug veröff. 28/4. 1926. Prior. 2/3. 1925.) Kausch.

Rudolf Jacobsson, Schweden, *Zersetzen von Metallsulfaten.* Man erhitzt $Al_2(SO_4)_3$ o. dgl. im Vakuum auf 630°. (**F. P. 603 274** vom 15/7. 1925, ausg. 12/4. 1926. Schwed. Prior. 16/7. 1924.) Kausch.

Deutsche Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Trennung des Cers von Lanthan, Didym, Eisen usw.* Man oxydiert hochkonz. (übersätt.) Lsgg. von Ce-Salzen elektrolyt. auf. Es scheidet sich nach Einbringen der erhaltenen Lsgg. in W. das bas. Ce-Salz ab, wodurch es von dem Fe, Di, La usw. getrennt ist. (**Oe. P. 102 942** vom 27/12. 1924, ausg. 25/3. 1926. D. Prior. 18/1. 1924.) Kausch.

D. Tyrer, Stockton-on-Tees, *Ferrichlorid.* $FeCl_2$-Krystalle werden mit Cl_2 behandelt u. aus der h. Lsg. wird durch Kühlung $FeCl_3$ zur Abscheidung gebracht. Will man $FeCl_3$, $6H_2O$ oder eine $FeCl_3$-Lsg. erhalten, so setzt man entsprechende Mengen W. zu. (**E. P. 248 214** vom 6/5. 1925, ausg. 7/4. 1926.) Kausch.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

J. Dautrebande, *Die feuerfesten Stoffe, ihre Arten und Herstellungsweisen und ihre chemische Zusammensetzung.* (Vgl. S. 2417.) Zusammenfassende Darst. der verschiedenen, zur Herst. *feuerfester Stoffe* benutzten Rohstoffe u. der Eigenschaften, die die feuerfesten Stoffe besitzen müssen. Im vorliegenden Teile wird dann im einzelnen mit der Besprechung der aus Tonen, deren reinster das Kaolin ist, hergestellten feuerfesten Stoffe, der Art ihrer Herst. u. Verwendungsart u. ihrer Eigenschaften begonnen. (Rev. chimie ind. **35**. 113—16.) Rühle.

L'Oxyhydrique Française, Frankreich, *Polierpulver.* Man läßt in der Hitze nacheinander Reduktions- u. Oxydationsmittel auf natürl. Fe_2O_3 einwirken. (**F. P. 600 487** vom 4/10. 1924, ausg. 8/2. 1926.) Kausch.

Musag Gesellschaft für den Bau von Müll- und Schlackenverwertungsanlagen A.-G. und **Adolf Grote**, Deutschland, *Verwertung von Haus- und gewerblichem Müll.* Die kieselsäurereichen, durch Sieben des Mülls erhaltenen Teile u. die Verbrennungsprodd. der Siebrückstände werden, gegebenenfalls unter Zusatz von Pb_3O_4, Co_2O_3, Fe_2O_3, CuO, Cr_2O_3, UO_2, Cu_2O, Knochenmehl o. dgl. zu Glas verschmolzen. (**F. P. 600 945** vom 20/7. 1925, ausg. 18/2. 1926. D. Prior. 19/1. 1925.) Kühling.

Erdwerke München O. Lietzenmayer, München, *Reinigen von Ton.* Man führt den Ton mit genügender Menge Säure in eine Paste über, trocknet letztere durch einen Luftstrom, Erhitzen oder durch Vakuum u. wäscht sie mit w. oder k. W. aus. Dann wird die M. wieder getrocknet u. gemahlen. (**E. P. 248 639** vom 17/8. 1925, ausg. 14/4. 1926. Prior. vom 25/3. 1925.) Kausch.

U. B. Voisin, Herault, Frankreich, *Aluminiumzement.* Mischungen von CaO, SiO_2 u. Al_2O_3 in einem Verhältnis, daß der Ausdruck $CaO - (2SiO_2 + {}^1/_2Al_2O_3) = +15$ bis -15 u. zweckmäßig Null ist, werden 9—12 Stdn. auf 900—1100° erhitzt, wobei die M. nicht schmelzen darf. (**E. P. 243 876** vom 30/10. 1924, ausg. 31/12. 1923.) Küh.

G. B. Batten, London, *Bitumenhaltige Mischung.* Die Mischung besteht aus 6—9 Teilen *Portlandzement* o. dgl., 0,5—2 Teilen CaO, 0,5—1% Kohlengries, 0,65 bis 1,7 Teil Bitumen, 0,1—0,3 Teilen Asbest, 0,1—0,25 Teilen Soda u. gegebenenfalls etwas Farbstoff. Sie wird verflüssigtem Asphalt, Pech o. dgl. zugesetzt. (**E. P. 243 831** vom 12/9. 1924, ausg. 31/12. 1925.) Kühling.

Pfälzische Chamotte- und Thonwerke (Schiffer & Kircher), A.-G., Grünstadt, Rheinpfalz, übert. von: **G. Wagapoff**, Berlin, *Herstellung von Ziegeln.* Feuerfester Ton, gegebenenfalls mit Lehm gemischt, wird bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von nicht mehr als 20% getrocknet u. bis zu einer Korngröße zerkleinert, welche zwischen Staubfeinheit u. 10 mm Durchmesser schwankt. Dann werden Teile von verschiedener Größe gemischt, die Mischungen geformt u. gepreßt u. in der üblichen Weise gebrannt. (**E. P. 248 369** vom 22/2. 1926, Auszug veröff. 28/4. 1926. Prior. 25/2. 1925.) Kühl.

Babcock & Wilcox Comp., übert. von: **Isaac Harter** und **Anthony Maurice Kohler**, New York, *Feuerfeste Gegenstände.* (**Can. PP. 250 285** u. **250 286** vom 26/6. 1924, ausg. 2/6. 1925. — C. **1925**. I. 2184.) Kühling.

J. Radcliffe, London, *Masse für Straßenbelag.* Ein feinkörniger, mineral. oder organ. Stoff, vorzugsweise Sand, wird mit Brennöl genetzt u. mit gepulvertem Ölpech vom ungefähren F. 230° gemischt. Die Mischung wird aufgewalzt. (**E. P. 248 619** vom 30/8. 1924, ausg. 14/4. 1926.) Kühling.

John K. Shaw, Minneapolis, Minn., *Holzersatz.* Man kocht Rohrzuckerrückstände mit ihrem natürlichen Mark in Ggw. von Chemikalien u. bei einer Temp., daß das inkrustierende Material gel. wird von den Fasern, die entfernt werden u. einen Holzersatz darstellen. (**A. P. 1 572 565** vom 23/10. 1920, ausg. 9/2. 1926.) KAUSCH.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

W. H. Hatfield, *Vergleich der Stähle für permanente Magnete.* Zur Herst. permanenter Magnete dienen Kohle-, Kohle-Cr-, W- oder W-Cr- u. Co-Stähle. Die je nach der Verwendung der Magnete sehr verschiedenen Anforderungen an die Eigenschaften der Stähle werden aufgezählt u. vergleichende Angaben über die Koerzitivkraft, Remanenz, magnet. Energie pro g u. den relativen Preis für die Gewichtseinheit u. die Einheit der magnet. Energie gemacht. (Journ. Scient. Instruments **3**. 234—35.) BÖ.

Joseph Laissus, *Beitrag zur Studie der metallischen Zementationen. Zementation der Eisenlegierungen durch das Wolfram.* Ausführliche Wiedergabe der bereits kurz nach C. r. d. l'Acad. des sciences (vgl. S. 3176) referierten Arbeit. (Rev. de Métallurgie **23**. 233—42.) KALPERS.

Verein für Chemische und Metallurgische Production, Aussig, *Behandlung von Sulfiderzen.* Sulfiderze, vorzugsweise von niedrigem Gehalt an Pb u. Zn werden in feinkörnigem Zustande bei verhältnismäßig niedriger Temp. u. mit abgemessenen Luftmengen geröstet. Das Röstprod. wird magnet. geschieden. Der nichtmagnet. Teil wird ausgelaugt, der magnet. Teil für sich oder in Mischung mit frischem Erz von neuem geröstet. (**E. P. 248 349** vom 11/2. 1926. Auszug veröff. 28/4. 1926. Prior. 26/2. 1925.) KÜHLING.

Ohio Brass Company, übert. von: **Leslie H. Marshall**, Mansfield, V. St. A., *Metallurgisches Verfahren.* (**A. PP. 1 553 907** u. **1 553 908** vom 21/4. 1923, ausg. 15/9. 1925. — C. **1925**. II. 2031.) KÜHLING.

H. G. Flodin, Roslags, und **E. G. T. Gustafsson**, Stockholm, *Reduktion von Erzen.* Von fein zerteiltem u. getrocknetem Erz wird ein Teil mit mehr, der andere Teil mit weniger Kohle, einem Bindemittel u., wenn es sich um Sulfiderze handelt, mit CaO gemischt, die Mischungen brikettiert u. geschmolzen. Die Schmelze wird, vorzugsweise mittels Mn, desoxydiert. Wird im elektr. Ofen gearbeitet, so wird die Beschickung um die Elektroden herum angeordnet, um Zerstörung der letzteren durch die Schlacke zu vermeiden. (**E. P. 243 353** vom 18/11. 1925, Auszug veröff. 20/1. 1926. Prior. 19/11. 1924.) KÜHLING.

Hamilton-Evans Process Inc., Norfolk, Virginia, übert. von: **Walter Biskett Hamilton**, Lancaster, Engl. und **Fergus Reid**, Norfolk, Virginia, *Reduktion von Metallen.* (**Can. P. 252 607** vom 13/6. 1924, ausg. 11/8. 1925. — C. **1925**. I. 1798.) KA.

Max Heinrich von Seubert, **August Rochling** und **Wilhelm Kleinherne**, Mannheim, *Graues Gußeisen.* (**Aust. P. 18 315** vom 20/6. 1924, ausg. 13/8. 1925. D. Prior. 1/12. 1923. — C. **1925**. I. 2467 [H. LANZ].) KAUSCH.

Poldihütte, Praha-Vinohrady, übert. von: **Erich Becker**, Kladno, Tschechoslowakei, *Unmagnetischer Stahl.* (**A. P. 1 574 782** vom 25/5. 1925, ausg. 2/3. 1926. — C. **1925**. I. 2044 [Aciéries (Poldihütte)].) KAUSCH.

H. G. Flodin, Roslags, Schweden, und **E. G. T. Gustafsson**, Stockholm, *Herstellung von Eisen und anderen kohlenstoffbindenden Metallen.* In einem elektr. Ofen wird ein Schlackenbad bereitet u. in dieses die gegebenenfalls brikettierte innige Mischung von fein gepulvertem Oxyderz u. Kohle, welche zum Teil durch Ferrosilicium, Ferromangan oder Al ersetzt sein kann, eingetragen. Zwecks Red. werden zwischen beweglichen Elektroden u. der Oberfläche des Bades Lichtbogen erzeugt. Gegen Ende des Vorganges werden die Elektroden mehr oder minder tief in das Bad eingesenkt. Nach Entfernung der Schlacke wird mittels CaO, C oder CaF_2 entschwefelt u. ent-

phosphort. (E. P. **243 743** vom 26/11. 1925, Auszug veröff. 27/1. 1926. Prior. 27/11. 1924.) KÜHLING.

Jacques Johannes Hissink, Holland, *Gewinnen von Nickel aus Erzen.* Die zerkleinerten Erze werden mit Gaswasser ausgelaugt u. während des Auslaugens Luft durchgeleitet. Sind die Erze reduzierend erhitzt worden, so hat das Abkühlen unter Luftzutritt zu erfolgen, um das entstandene metall. Ni in die zur Lsg. im Gaswasser erforderliche Oxydform zu verwandeln. Enthalten die Nickelerze das Ni bereits in oxyd. Form, so erübrigt sich die Red. (F. P. **595 275** vom 18/3. 1925, ausg. 30/9. 1925. D. Prior. 31/3. 1924.) KÜHLING.

Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt, *Behandlung von Quecksilber.* Bei der Umwandlung von Hg in andere Elemente (wie *Gold*) wird eine diskontinuierliche Entladung von hoher Frequenz zwischen 2 Elektroden erzeugt, von denen die eine aus Hg besteht oder Hg enthält. Es kann Gleich- oder Wechselstrom verwendet u. die hohe Frequenz mittels Unterbrecher, Induktorien oder oszillierender Ströme hervorgebracht werden. (E. P. **248 314** vom 13/6. 1925, Auszug veröff. 28/4. 1926. Prior. 24/2. 1925.) KÜHLING.

August Stolte, Hamburg, *Hilfsmittel zum Reinigen von Silbergegenständen* durch Zusammenbringen dieser mit einem elektropositiven Metall in einer alkal. Lsg., gek. durch einen ganz oder teilweise aus dem elektropositiven Metall bestehenden Behälter, in dem die zur Herst. der alkal. Lsg. dienenden alkal. Salze untergebracht sind u. der mit einer oder mehreren Öffnungen versehen ist, durch die, sobald der Behälter in eine Fl. eingetaucht wird, letztere in ihn eindringen kann. — Geeignete Metalle sind Zn, Al, Sn u. dgl. (D. R. P. **419 983** Kl. 48d vom 22/3. 1924, ausg. 13/10. 1925.) KÜHL.

Torsten Georg Stig und **Josef Einar Leonard Stig**, Odda, Norwegen, *Legierungen.* (A. P. **1 571 382** vom 21/3. 1924, ausg. 2/2. 1926. — C. **1924**. II. 756.) KÜHLING.

Canadian General Electric Comp. Ltd., Toronto, Kanada, übert. von: **Aladar Pacz**, Cleveland, V. St. A., *Eisenlegierung.* (Can. P. **249 853** vom 6/9. 1923, ausg. 19/5. 1925. — C. **1926**. I. 1706 (A. P. 1562043).) KÜHLING.

H. G. Flodin, Roslags, Schweden, und **E. G. T. Gustafsson**, Stockholm, *Nichtrostende Legierungen.* Die Legierungen bestehen aus Fe u. ein oder mehreren nichtrostenden Metallen, wie Cu, Ni oder, vorzugsweise Cr. Z. B. wird Fe, das nicht mehr als 0,5% C enthalten soll, mit 0,25—8,99% Cr legiert. (E. P. **243 761** vom 28/11. 1925. Auszug veröff. 27/1. 1926. Prior. 29/11. 1924.) KÜHLING.

R. W. Stimson, New York, *Legierungen.* Zur Herst. von Legierungen, welche mehr als 50% Fe, Fe u. Ni, Fe u. Co, oder Fe, Ni u. Co, sowie mehr als 3% Cu, Cr, Mn, Mo, Ti, W, U, V oder Zr oder mehrere dieser Metalle enthalten, wird ein Bad von geschmolzenem Stahl auf einen geringeren als den im Enderzeugnis zulässigen Gehalt von P u. einen größeren Gesamtgehalt an Si, Mn u. C gebracht, als im Enderzeugnis gewünscht wird. Auf dieses Bad wird einzeln oder gemischt Eisenerz, Abfalleisen o. dgl., ein Flußmittel, ein als Reduktionsmittel dienendes Ferrosilicium, welches noch ein oder mehrere der oben genannten Metalle enthält, u. gegebenenfalls ein eins oder mehrere dieser Metalle enthaltendes Erz o. dgl. gebracht u. die Red. durch Erhitzen zum Schmelzen bewirkt. Die Schmelze wird gegebenenfalls entgast u. mit einer Reinigungsschlacke behandelt, welche gebundenen C, z. B. CaC_2 enthält. (E. P. **247 635** vom 6/11. 1924, ausg. 18/3. 1926.) KÜHLING.

International Nickel Co., New York, *Legierungen.* Gebessemerte zerkleinerte Nickelkupferspeise wird in einem mechan. Ofen geröstet, das Erzeugnis noch h. mit Kohle o. dgl. gemischt u. in einem vorzugsweise elektr. Ofen mit bas. Futter unter Zusatz von Flußmitteln zu Metall reduziert. (E. P. **243 892** vom 21/11. 1924, ausg. 31/12. 1925.) KÜHLING.

Western Electric Co., Ltd., London, übert. von: **Western Electric Co., Inc.**, New York, *Legierungen.* Mischungen von Metallen, z. B. von Pb u. Sb, Pb u. Sn,

Al u. Zn oder Pb, Sb u. etwas Cu werden einer solchen Behandlung unterworfen, daß eine übersätt. feste Lsg. entsteht. Es geschieht das z. B. in der Weise, daß eine Mischung von 97,5 Teilen Pb u. 2,5 Teilen Sb 72 Stdn. lang auf etwa 240° erhitzt u. dann in W. auf 100° oder gewöhnliche Temp. abgeschreckt wird. (**E. P. 248 458** vom 3/12. 1924, ausg. 14/4 . 1926.) Kühling.

Compagnie des Produits Chimiques et Électrometallurgiques Alais, Froges et Camargue, Frankreich, *Masse, insbesondere für die Herstellung von Metallgießformen* enthaltend Si als Element oder in Verb. mit Metallen wie Fe u. Al u. ein Bindemittel (wie Ton). (**F. P. 601 345** vom 27/7. 1925, ausg. 27/2. 1926. A. Prior. 2/10. 1924.) Ka.

H. Todd, Linthorpe, England, *Gußformen.* 10—85% Sillimanit, 5—8% $CaSO_4$, 2—7% eines faserigen Stoffes, wie Kuhhaar oder Asbest, werden, gegebenenfalls unter Zusatz von Monazitsand, Kokspulver u. Ton, gemischt, die Mischung mit einer Wasserglaslsg. befeuchtet u. gebacken. Die Mischung dient zum Ausbessern von Gußformen. (**E. P. 248 289** vom 9/11. 1925, ausg. 7/4. 1926.) Kühling.

Foord von Bichowsky, Glendale, Calif., V. St. A., *Mittel zum Verhindern des Festbrennens der Gußstücke in den Formen.* Die inneren Wände der Formen werden mit Nitriden, z. B. denen des Si, Ti, Al, B usw., überzogen. (**A. P. 1 570 802** vom 22/4. 1924, ausg. 26/1. 1926.) Oelker.

O. Junker, Stolberg, Rhld., *Schmelzen von Metallen.* Zwecks Verhütung von Oxydationen werden gegen C indifferente Metalle u. Legierungen unter Zusatz von Ruß o. dgl. geschmolzen. (**E. P. 243 998** vom 8/6. 1925, ausg. 31/12. 1925.) Kü.

P. Kühn, Sieg, *Reinigen von Metallen.* Gasförmige, fl. oder gepulverte feste Brennstoffe werden mit einem Strom h. Luft verbrannt, das zu reinigende Metall mittels der entstandenen Flamme geschmolzen u. in bekannter Weise gereinigt. Die Abgase werden in Regeneratoren geleitet, deren Hitze zum Vorwärmen der Verbrennungsluft dient. (**E. P. 248 012** vom 23/2. 1926. Auszug veröff. 21/4. 1926. Prior. 23/2. 1925.) Kühling.

James Harry Gravell, V. St. A., *Reinigungsmittel für anzustreichendes Metall* bestehend aus einer das Metall angreifenden Säure (H_3PO_4), einem Kolloid (Gelatine) u. einem Öllösungsmittel (A.). (**F. P. 602 055** vom 11/8. 1925, ausg. 12/3. 1926.) Kau.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Arthur Foulon, *Der Zusammenhang zwischen Farbe, Absorption und Zusammensetzung eines Farbstoffes.* Angaben über Absorption, Spektren, Chromophore, Chromogene, batho- u. hypsochrome Gruppen, Auxochrome, Valenzelektronen. (Ztschr. f. ges. Textilind. **29**. 149—51.) Süvern.

—, *Eine moderne britische Farbenfabrik.* Die Anlagen der Morton's Sundour Fabrics Ltd. u. der Scottish Dyes werden geschildert. Die hergestellten Caledon- u. Solwayfarbstoffe werden besprochen, näher beschrieben ist die Herst. von Solwaygrün durch Kondensieren von Leukochinizarin mit p-Toluidin u. von Caledonbrillantpurpur RR durch Chlorieren von i-Dibenzanthron. (Chemistry and Ind. **44**. 1218—25. 1925.) Süvern.

C. R. Ephland, *Probleme der Kettenfärberei mit Küpenfarbstoffen.* Besprechung verschiedener Schwierigkeiten. (Amer. Dyestuff Reporter **15**. 165—66.) Süvern.

M. T. Johnson, *Das Färben von Rayon mit Küpenfarbstoffen.* Vorschrift für für den Großbetrieb mit umlaufender Färbeflotte. (Amer. Dyestuff Reporter **15**. 162.) Süvern.

Hans Wagner und **Eberhard Keidel**, *Beiträge zur Lösung des Chromgelbproblems.* Die Dispersität des Chromatnd. hängt weitgehend ab von dessen Löslichkeit in der Fällungsfl., da erhöhte Löslichkeit erhöhte Krystallisierfähigkeit zur Folge hat. Die Löslichkeit des Nd. wird beeinflußt einerseits durch die bei der chem. Umsetzung entstehenden Stoffe u. ist damit abhängig von den zur Fällung angewendeten

Salzen. Langes u. starkes Auswaschen, Verdünnung der Fällungsfl., Erhöhung der Temp. u. starkes Rühren vergrößern die Niederschlagslöslichkeit u. wirken damit durch Erhöhung der Krystallisierfähigkeit strukturvergröbernd. Mit wachsender Verdünnung wächst nicht nur die Krystallisierfähigkeit, sondern mit ihr auch die Zeit, die der Nd. zur völligen Ausbildung der bei der jeweiligen Konz. möglichen größten Struktur braucht. Bei kurzem Auswaschen, starkem Rühren, Temperaturerhöhung, also bei jeder Krystallisationsunterbrechung, können auch bei stärkster Verdünnung hochdisperse Ndd. erhalten werden. Bei der durch langes Auswaschen bedingten Verdünnung der Fällungsfl. tritt im Gegensatz hierzu je nach der zur Verfügung stehenden Zeit mehr u. mehr die gröbere Krystallform auf. Ist die für eine bestimmte Konz. größtmögliche Struktur erreicht, so ändert sie sich auch nach wochenlangem Verbleiben des Nd. in der Fällungsfl. nicht mehr. Auch sehr langsames Trocknen hat Strukturvergröberung zur Folge, während scharfes Trocknen sehr dichte Lagerung der Einzelteilchen bedingt, wodurch die Farbe hart wird. Diese allgemeinen Sätze haben auch für die gemischte Chromat-Sulfatfällung Gültigkeit, doch sind hier die Grenzgebiete weitgehend bestimmt durch das äquivalente Mengenverhältnis von Chromat zu Sulfat. Weiter wird erörtert, ob Mischkrystalle oder Krystallmischungen vorzuziehen sind. Für reinen citronengelben Ton wird die B. von Krystallmischungen u. die von zu großen Mischkrystallen zu vermeiden sein. Nachdunkeln kam ebenso im Gebiet der Mischungen wie der Mischkrystalle, bei feinen u. groben Dispersionen vor. (Farben-Ztg. **31**. 1567—73. Stuttgart.) Süvern.

F. M. Rowe, A. H. Burr und **S. G. Corbishley**, *Die Konstitution von Hansagelb G (MLB) und anderen gelben Pigmentfarben.* (Journ. Soc. Dyers Colourists **42**. 80—82. Manchester.) Süvern.

F. M. Rowe und **Esther Levin**, *Die Zusammensetzung einiger für die Herstellung unlöslicher Azofarbstoffe gebrauchter Produkte.* (Vgl. S. 3278.) (Journ. Soc. Dyers Colourists **42**. 82—83. Manchester.) Süvern.

Charles A. Seibert, *Küpenfarbstoffe für Wolle.* Verschiedene Färbeweisen werden besprochen. Als Vorteile der Küpenfarben werden hervorgehoben: Egalisiervermögen, kein Dampfbedarf, kurze Färbedauer, Shoddyfärberei. (Amer. Dyestuff Reporter **15**. 56—58.) Süvern.

Jean Kern, *Ätzen von Küpenfarbstoffen durch Reduktion.* Angaben über die verschiedene Ätzbarkeit der Küpen- u. S-Farbstoffe. Bisher kann man die absolut echten Farbstoffe nicht vollkommen ätzen u. auch nicht die billigeren S-Farbstoffe. (Amer. Dyestuff Reporter **15**. 52—56.) Süvern.

H. H. Hodgson, *Die Einwirkung von Schwefel auf die Monochloraniline. Ein weiterer Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus aromatischer Schwefelung und der Struktur von Schwefelfarbstoffen.* Die Rk. zwischen o-, m- u. p-Chloranilin u. S beginnt um 170°, geht dann aber so schnell weiter, daß bei über 6 Stdn. ausgedehntem Erhitzen ein nicht zu behandelnder Komplex entsteht. Zunächst findet Kondensation zu Diphenylaminderivv. statt, das ergibt sich aus dem Auftreten von Sublimaten der sehr beständigen Chlorhydrate der Chloraniline, wobei das des o-Chloranilins vorherrscht. Weitere Rkk. beim o- u. m-Chloranilin sind zu schließen aus dem Auftreten von 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenylmono- u. -disulfid u. 4,4'-Dichlor-2,2'-diaminodiphenylmono- u. -disulfid, die Monosulfide sind zweifellos aus den Disulfiden entstanden (Hodgson, Journ. Soc. Dyers Colourists **40**. 330; C.[B] **1925**. I. 1398). Die Ausbeute an 4,4'-Dichlor-2,2'-diaminodiphenyldisulfid aus m-Chloranilin war verhältnismäßig viel größer als die der entsprechenden Verb. aus o-Chloranilin, seine geringe Löslichkeit in h. verd. HCl, in der es viel weniger l. ist als 2,2'-Diaminodiphenyldisulfid führte zu seiner Feststellung bei den Extraktionen. Die Zus. des 4,4'-Dichlor-2,2'-diaminodiphenyldisulfids wurde durch Vergleich mit dem durch Red. von 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenyldisulfid aus 2,5-Dichlornitrobenzol erhaltenen

Präparat bestätigt. Keine ähnlichen einfachen geschwefelten Verbb. wurden bei der Rk. zwischen S u. p-Chloranilin ermittelt. Bei o- u. p-Chloranilin wurden geringe Mengen von Körpern isoliert, welche anscheinend die entsprechenden Chloraminothiodiphenylamine sind. Es folgt also auf die anfängliche Diphenylaminbildung Schwefelung, Verändern der Erhitzungsdauer zeigte aber nur die große Geschwindigkeit der nachfolgenden Kondensation. Die größten Mengen der Verb. wurden beim p-Chloranilin erhalten, nur Spuren beim m-Chloranilin, hier war die Ausbeute an dem einfachen Disulfid größer. Die als Endprodd. erhaltenen grünen Körper hatten im allgemeinen die Eigenschaften von S-Farbstoffen, lösten sich aber nicht in Na_2S. (Journ. Soc. Dyers Colourists **42**. 76—80. Huddersfield.) SÜVERN.

Canadian Salt Co., Ltd., übert. von: **David A. Pritchard**, Windsor, Ontario, *Bleichlösungen.* Man erhitzt eine bestimmte Menge fl. Cl_2 u. drückt mit Hilfe des von dem entstandenen Cl_2-Gas ausgeübten Druckes das fl. Cl_2 in eine Alkalibase. (**Can. P. 254 155** vom 12/6. 1924, ausg. 29/9. 1925.) KAUSCH.

Hugh Campbell Ross, Liverpool, **Hubert Clifton Marris** und **William Walker & Sons Ltd.**, Bolton, England, *Verfahren zum Enthaaren von Fellen.* Man behandelt die Felle mit einer CaS u. NH_3 enthaltenden wss. Äscherfl. — Zur Herst. der letzteren erhitzt man gepulverten S mit $Ca(OH)_2$ 1 Stde. zum Kochen u. stellt die dunkelorangefarbige Lsg. auf eine D. 1,120 in der Kälte ein. Die zu enthaarenden Felle werden in die mit W. verd. Lsg. eingehängt u. alsdann wss. NH_3 D. 0,9 zugegeben. Bei der Enthaarung wird die Temp. auf 45—10° gehalten. Je nach dem Gehalt der Häute an *Thrombase* ist die Enthaarung in 6 Stdn. bezw. 2—3 Tagen beendet. Das Verf. ermöglicht eine Enthaarung unter weitgehender Schonung des Narbens u. der Wolle. (**E. P. 241 666** vom 1/9. 1924, ausg. 19/11. 1925. **F. P. 603 228** vom 18/9. 1925, ausg. 12/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Henry Dreyfus, London, übert. von: **George Holland Ellis**, Spondon b. Derby, England, *Färben von Celluloseacetat.* (**Can. P. 248 937** vom 26/9. 1923, ausg. 21/4. 1925. — C. **1925**. I. 1016.) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., übert. von: **Karl Thiess**, Sindlingen b. Höchst a. M., *Disazofarbstoffe.* (**A. P. 1 546 328** vom 29/1. 1925, ausg. 14/7. 1925. — C. **1926**. I. 243 (F. P. 592138).) FRANZ.

Felice Bensa, Genua, Italien, übert. von: **Alois Zinke** und **Alfred Pongratz**, Graz, Steiermark, *Perylenfarbstoffe.* Zu dem Ref. nach E. P. 232 266; C. **1926**. I. 246 (PEREIRA) ist folgendes nachzutragen: *Dibromperylen* aus Nitrobenzol gelblichbraune Blättchen, F. 222—224°, in konz. H_2SO_4 mit rötlich violetter Farbe l., in k. W. u. den üblichen niedrig sd. organ. Lösungsmm. unl., wl. in k. hochsd. Lösungsmm., in h. Xylol, Anilin u. Nitrobenzol l. — *O_2-haltiges Bromperylen*, gelbes, in Ätzalkalien teilweise l. Pulver, gibt mit $Na_2S_2O_4$ eine rötlich violette Küpe. — *Tetrachlorperylen* aus Anilin, Nitrobenzol, Eg. oder Toluol, gelbe Nadeln, F. 242°, in konz. H_2SO_4 mit rötlich violetter Farbe l. — *Pentachlorperylen*, F. 325°. — *Dichlorperylen*, F. 130°. — *O_2-haltiges Chlorperylen* bildet eine rote Küpe. (**A. P. 1 580 708** vom 7/4. 1925, ausg. 13/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Compagnie Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies, Etablissements Kuhlmann und **Hans Pereira**, Seine, Frankreich, *Perylenfarbstoffe.* (**F. P. 591 269** vom 31/12. 1924, ausg. 1/7. 1925. Oe. Prior. 10/4. 1924. — C. **1926**. I. 245.) FRANZ.

Felice Bensa, Genua, Italien, übert. von: **Alois Zinke** und **Hermann Schoepfer**, Graz, Österreich, *Perylenküpenfarbstoffe.* (**A. P. 1 569 111** vom 17/10. 1923, ausg. 12/1. 1926. — C. **1924**. II. 2426.) FRANZ.

Compagnie Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies, Etablissements Kuhlmann und **Hans Pereira**, Seine,

Frankreich, *Küpenfarbstoffe der Perylenreihe.* (**F. P. 591 270** vom 31/12. 1924, ausg. 1/7. 1925. Oe. Prior. 10/4. 1924. — C. **1926.** I. 245.) Franz.

Frank Cotton, Hornsby b. Sydney, Neu-Südwales, Austr., *Anstrich*, bestehend aus einer Lsg. von Harz in einem oxydablen vegetabil. Öl u. feinem SiO_2-Material [Kieselgur u. (oder) Portlandzement], Farbstoff u. $Ca(OH)_2$. (**Aust. P. 16 913** vom 19/3. 1924, ausg. 16/12. 1924.) Kausch.

Craftex Co., Boston, übert. von: **Walter Beckwith Allen**, Worcester, Mass., *Anstrichmittel* aus Casein, mineral. Füllstoffen u. Faserstoffen. (**Can. P. 254 390** vom 28/8. 1924, ausg. 6/10. 1925.) Kausch.

Charles de Paul de Barchifontaine, Belgien, *Metallanstrich* bestehend aus einem KW-stoff (D. 670—770), wenig Firnis u. einem Metallfarbstoff. (**F. P. 600 931** vom 20/7. 1925, ausg. 18/2. 1926. Belg. Prior. 22/7. 1924.) Kausch.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Erich Stock, *Über den Sambas-Kopal.* Das mkr. Bild, die chem. u. physikal. Konstanten werden beschrieben. (Farben-Ztg. **31.** 1578. Krefeld.) Süvern.

P. Epple, *Über das Kienöl und seine Autoxydationsprodukte.* (Braunkohle **25.** 47—52. — C. **1926.** I. 2109.) Lindenbaum.

Hans Wolff, *Über Harzester und die chemischen Vorgänge bei der Herstellung von Resinatfirnissen.* Aus einer Lsg. von käuflichem Esterharz in Amylacetat hatte sich ein Bodensatz abgeschieden, der als Glycerintriabietinat erkannt wurde. Derselbe Ester konnte durch Erhitzen von Pb-Abietinat mit Leinöl erhalten werden. Die Ansicht von Wolff u. Dorn (Farben-Ztg. **27.** 26; C. **1921.** IV. 1177) über die Umsetzung von Fettsäureglycerid u. Pb-Resinat wurde hierdurch bestätigt. Außer dem Ester bildete sich Abietinsäureanhydrid, dessen Entstehung erklärt wird. (Farben-Ztg. **31.** 1573—74. Berlin.) Süvern.

A. Eibner und **H. Tittel**, *Zum diagnostischen und forensischen Wert der Storchschen sogenannten Harzprobe.* Die Storchsche Rk. auf Abietinsäure u. deren Abkömmlinge ist diagnost. u. auch forens. unbehelflich, wenn sie rasch vergehende Violettfärbung liefert. Es wird empfohlen, diese Rk. nicht mehr „Harzrk." zu nennen, da sie durch Violettfärbung von den Harzen nur frische Abietinsäure anzeigt, also nicht stark anoxydierte alte Abietinsäure. Diese liefert nach Storch nur Braunfärbung. (Korrosion u. Metallschutz **2.** 43—45. München.) Süvern.

Ellis-Foster Company, New Jersey, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd.* Phenole werden mit $Mg(OH)_2$ u. CH_2O kondensiert u. die entstandenen Lsgg. nach Zugabe von Füllmitteln auf plast. Massen verarbeitet. — Man erhitzt z. B. *Phenol* oder *Kresole* mit $Mg(OH)_2$ u. wss. 37—40%ig. CH_2O-Lsg. unter Rückfluß auf 90—95° ca. 3 Stdn., wobei das $Mg(OH)_2$ gel. wird. Die Lsg. hinterläßt beim Verdampfen auf einer h. Platte ein zähes, in W. unl. *Harz.* Dieses kann nach Zugabe der üblichen Füllmittel geformt u. in h. Formpressen unter Druck gehärtet werden. — Man kann auch die wss. Lsg. des *Mg-haltigen Kondensationsprod.* mit einem Füllmittel, wie Sägemehl, h. vermischen u. das Gemisch im Vakuum trocknen, wobei es sich in Stücke brechen u. vermahlen läßt. Um ein Anbacken des Pulvers bei der weiteren Verarbeitung zu verhindern, gibt man 1% Al-Palmitat hinzu u. erhitzt es in einer h. Presse auf 160—170°, wobei eine hellbraune *plast. M.* entsteht. (**A. PP. 1 580 424** vom 11/6. 1923, ausg. 13/4. 1926 u. **1 580 425** vom 25/6. 1923, ausg. 13/4. 1926.) Schottländer.

The Canadian Electric Products Company, Ltd., übert. von: **Howard W. Matheson**, Montreal, Quebec, Canada, und **Julius A. Nieuwland**, Notre Dame, Indiana, V. St. A., *Harzartige Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden.*

(**Can. P. 250 295** vom 29/7. 1922, ausg. 2/6. 1925. — C. **1923**. IV. 951 (E. P. 183 830).) SCHOTTLÄNDER.

Léon Mery, Frankreich, *Lackbehandlungsmittel* bestehend aus H_2SO_4 von 66° Bé, A., reinem Leinöl, Amylacetat, Brillant Buhler u. dest. W. (**F. P. 603 219** vom 18/9 1925, ausg. 12/4. 1926.) KAUSCH.

Alphonse Pire, Belgien, *Mittel zur Beseitigung von Lack und Renovierung* bestehend aus NaOH, Kokosbutter, Leinöl, W. Boraxpulver, Kalkpulver u. Na_2CO_3. Das Renoviermittel besteht aus k. W., CH_3COOH, Oxalsäure u. A. (**F. P. 603 360** vom 4/9. 1925, ausg. 14/4. 1926.) KAUSCH.

XV. Gärungsgewerbe.

W. Windisch, *Über die Methoden zur Entcarbonisierung des Brauwassers, zugleich eine wiederholte Warnung vor der automatischen Entcarbonisierung.* Vf. berichtet über die Schwierigkeiten, welche seiner Zeit durch die Steuerbehörde gegen die Entcarbonisierung des Brauwassers durch Kalkzusatz gemacht wurden. — Nachdem das Verbot des Entcarbonisierens aufgehoben ist, sind viele maschinelle Einrichtungen zur „automat. Entcarbonisierung" angepriesen worden. Vf. hält diese Anlagen für unzureichend, da weder eine genaue (vor Übermaß an Kalk bewahrende) Dosierung des Kalkwassers noch längeres Stehen (zur Ausscheidung sämtlicher ausscheidbaren Carbonate) gewährleistet ist. — Das verwendete Kalkwasser muß auf seinen Gehalt untersucht werden. — „Automatisch" entcarbonisierte Wasser zeigten einen sehr wechselnden ziemlich hohen Gehalt an Carbonaten (6,5 u. 17 g im hl). — Es wird über Erfahrungen mit der „automat." Entcarbonisierung berichtet u. dringend vor diesem Verf. in der bestehenden Form gewarnt. — In einer Nachschrift wendet der Vf. sich gegen die Ausführungen von BAMBERG (Tageszeitung f. Brauerei **1926**. Heft 17). (Wchschr. f. Brauerei **43**. 169—70. 181—85. Berlin, Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei.) HESSE.

Chr. Jetter, *Trübung pasteurisierter Biere.* Vf. bespricht die Schwierigkeiten, die Trübungen *pasteurisierter Biere* beim Export, besonders nach den Tropen, verursachen können, u. die Maßnahmen, dem Eintreten solcher Trübungen, meist handelt es sich um Eiweißtrübungen, vorzubeugen. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. **66**. 559—60. Balingen.) RÜHLE.

Wilh. Adolphi, *Wilde Hefe und Edelhefe bei Herstellung von Beerenweinen im Haushalt.* Vf. stellte, nachdem Verss. mit „*Vierka*"-*Hefe* (von F. SAUER, Gotha) gescheitert waren, durch Vergärung des gezuckerten Saftes von weißen u. roten Johannisbeeren u. roten Kirschen mittels wilder Hefen weinartige Getränke her. Aus den angeführten Analysen ist ersichtlich, daß wilde Hefen Fruchtweine bilden können, die bis 14% A. enthalten, mithin diese Eigenschaft durchaus nicht der „Edel- oder Reinzuchthefe" allein zukommt. Vf. empfiehlt Fruchtsäfte mit wilden Hefen zu vergären. (Pharm. Ztg. **71**. 343—45.) ROJAHN.

H. Wüstenfeld, *Die Verwendung des Steinzeugs in Essigfabriken.* Vf. verweist auf die unbestrittenen Vorzüge der Steinzeugbildner gegenüber den Bildnern aus Holz hin. (Dtsch. Essigind. **30**. 137—38.) RÜHLE.

Commercial Solvents Corporation, Baltimore, Maryland, V. St. A., übert. von: **Firmin Boinot**, Melle, Deux-Sèvres, Frankreich, *n-Butylalkohol durch Vergären kohlenhydrathaltiger Stoffe.* (**A. P. 1 565 543** vom 14/4. 1924, ausg. 15/12. 1925. — C. **1925**. II. 761 (F. P. 568 796 u. E. P. 218 615).) SCHOTTLÄNDER.

The People of the United States, übert. von: **William L. Owen**, New Orleans, Louisiana, *Konservieren von Zucker.* Man impft den Zucker mit Torulahefe, wodurch die in dem Zucker vorhandene Lävulose durch Gärung entfernt wird. (**A. P. 1 579 387** vom 14/9. 1925, ausg. 6/4. 1926.) OELKER.

Reinhold Kusserow, Oakland, Calif., *Nährlösung für die Herstellung von Milchsäurebakterien enthaltender Preßhefe.* Man verd. Melasse mit k. W. bis auf 20° Balling, säuert die Fl. mittels einer anorgan. oder organ. Säure an, setzt $Na_2S_2O_3$ u. Hefenährmittel (NH_3-Verbb., Phosphate usw.) hinzu u. vergärt die M. mit Hefe nach dem Lüftungsverf. (**A. P. 1 580 500** vom 8/5. 1924, ausg. 13/4. 1926.) OELKER.

Liberty Yeast Corporation, Maryland, übert. von: **John F. Wroten**, Baltimore, Maryland, *Hefe.* Der Würze wird vor oder während der Vergärung Knochenmehl als Hefenährmittel zugesetzt. (**A. P. 1 580 550** vom 20/8. 1924, ausg. 13/4. 1926.) OELKER.

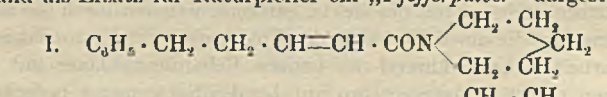
XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Edward F. Kohman, *Vitamine in Büchsenpfirsichen (canned peaches).* Bei Unterss. von Äpfeln zeigte sich, daß das Vitamin C eher durch Oxydation als Hitze zerstört wird, u. daß jene beim Einmachen in Büchsen vermieden werden kann; ferner waren in Büchsen eingemachte Äpfel nach ein paar Monaten reicher an Vitamin C als k. aufbewahrte rohe Äpfel. Es wurden deshalb entsprechende Verss. mit Pfirsichen angestellt; dazu wurden Pfirsiche 1. in üblicher Weise in Büchsen eingemacht, 2. desgleichen, aber erst nach Entfernung des O_2 u. 3. vor völligem Reifen gepflückt u. nach dem Reifen beim Lagern eingemacht. Es ergab sich, daß das Entfernen des O_2 etwas vermehrten Schutz für das Vitamin C gewährte, daß aber auch ohne dies der Verlust an Vitamin C durch das Einmachen in Büchsen nicht groß war. Die in üblicher Weise in Büchsen eingemachten Pfirsiche entsprechen im Gehalte an Vitamin C den Rohpfirsichen u. waren mitunter reicher daran als diese, nachdem sie im Hause gekocht worden waren. Nachreifen beim Lagern hat auf den Gehalt an Vitamin C der in Büchsen eingemachten Pfirsiche anscheinend keine Einw. Auf Trockenmasse bezogen enthalten Pfirsiche etwa $^1/_3$ der Menge an Vitamin A, die in Butterfett vorhanden ist. Die reiferen Pfirsiche sind gehaltreicher an Vitamin A als die vor der Reife gepflückten Pfirsiche. Die Pfirsiche enthalten, wie die meisten anderen Früchte, auch Vitamin B, sind aber nicht besonders reich daran. Weder Vitamin A noch Vitamin B werden durch das Einmachen in Büchsen beeinträchtigt. (Fruit Products Journ. and Amer. Vinegar Ind. **5**. No. 8. 20.) RÜHLE.

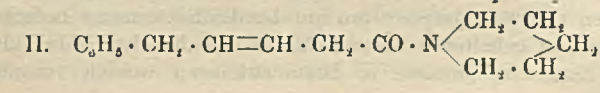
H. J. Jacobi, *Neues Verfahren zur Herstellung getrockneter Apfelschnitte.* Nach dem bisherigen Verf., nach dem die Schnitte zunächst mehr oder weniger lange gewässert u. dann mit Dampf getrocknet werden, verlieren die Schnitte viel von ihrem Wohlgeschmack u. Geruch, sowie an Form u. Festigkeit. Nach einem neuen Verf. (**A. P. 1 557 358**), das an einer Stelle bereits mit Erfolg versucht worden ist, werden diese Mängel des zurzeit üblichen Verf. vermieden. Die Schnitte werden in verzinnte Körbe verpackt u. diese dann in eine senkrecht stehende zylindrische Retorte gegeben, wo sie nach Erzeugung eines Vakuums 1—2 Min. mit gespanntem Dampf behandelt werden. Die so bereiteten Apfelschnitte haben festes Fleisch u. den ursprünglichen Geruch u. Geschmack des frischen Obstes. (Fruit Products Journ. and Amer. Vinegar Ind. **5**. No. 8. 5—6.) RÜHLE.

A. B. Lorges, *Künstliche Süßstoffe (Saccharin, Dulcin und Glucin).* Angaben über ihre Herst. (Rev. chimie ind. **35**. 109—13.) RÜHLE.

L. Rosenthaler, *Über einen künstlichen Pfeffer.* Während des Weltkrieges wurde in Deutschland als Ersatz für Naturpfeffer ein „*Pfefferpulver*" dargestellt (Rheinische



I. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{=}CH \cdot CON\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH_2$



II. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH{=}CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH_2$

Campherfabrik in Düsseldorf-Oberkassel u. Chem. Fabrik Dr. HÖHN u. Co., Neuß a. Rh.), das im Gemisch mit Kleiepulver u. etwas äth. Öl (Phellandren) als beißenden Geschmacksstoff das *Piperidid der δ-Phenyl-α,β-pentensäure* (I.), oder das *Piperid der isomeren δ-Phenyl-β,γ-pentensäure* (II.), enthielt. (Pharm. Zentralhalle **67**. 164. Bern.) ROJAHN.

Artur Fornet, *Wasserbestimmungen nach der Schnellmethode.* Bei der W.-Best. in *Getreidemehlen* durch Trocknen zur Gewichtskonstanz erhält man für verschiedene Trocknungstempp. verschieden hohe Werte. Zur Ermittlung des wahren Wasserwertes hat Vf. 5 g Substanz im U-Rohr in einem Salzbad auf 105° erhitzt unter Durchleiten eines Luftstroms. Die Trocknung bei 135° in dem im Original abgebildeten Schnellwasserbestimmer (Bezugsquelle: ARMIN KÜHN, Charlottenburg 5) führt zu Resultaten, die denen der Vakuummethode entsprechen. Eine Präzisionswage gestattet das Ablesen direkt in % W. (Chem.-Ztg. **50**. 306—07. Berlin,) JUNG.

H. Lührig, *Beiträge zur Beurteilung von Kakao.* Vf. gibt an, daß bei Beurteilung von Kakaopulvern aus der Best. der Rohfaser, der Asche, des Phosphatrestes usw. kein einwandfreier Schluß auf Verfälschung mit Schalenbestandteilen gezogen werden kann, daß vielmehr ausschlaggebend sein muß: das mkr. Bild, die Menge des Sandes (normalerweise unter 0,1%, auf fettfreie Substanz bezogen), das Fe_2O_3 (7—11 mg in 100 g Substanz) u. des MnO (3—5 mg in 100 g). Schalenbestandteile erhöhen diese Zahlen. (Pharm. Zentralhalle **67**. 129—35. Breslau.) ROJAHN.

Alwin Joseph Foyer, Haag, übert. von: **Hermanus van Haselen**, Rotterdam, Holland, *Nährmittel.* (**Can. P. 246 459** vom 22/8. 1923, ausg. 27/1. 1925. — C. **1926**. I. 262. — Schwz. P. 111 115.) OELKER.

Jesse H. Leftwich, Chicago, *Nahrungsmittel.* Wasserhyazinthen werden durch Pressen vom W. möglichst befreit, dann wird das übrige W. verdampft u. schließlich werden die Prodd. zerkleinert. (**A. P. 1 568 339** vom 31/10. 1923, ausg. 5/1. 1926.) KA.

Gustav Günther und **Wilhelm Spech**, Wien, Österreich, *Herstellung eines den Tabaksrauch verbessernden Mittels.* Eine Lsg. von Menthol in absol. A. wird mit Benzoesäure innig vermischt, Tannin u. W. dazugesetzt u. die viscose M. mit Tabakpulver oder gemahlenem Kaffee gemengt. Das Ganze wird zu kleinen Scheiben, Stäbchen oder Stiften geformt. Die genügend festen Prodd. setzt man zu Cigaretten, Zigarren oder Rauchtabak, u. zwar führt man sie in das Brennende der Tabakprodd. ein. Beim Rauchen entwickeln sich aromat., unschädliche Dämpfe, die zunächst den Tabak gleichmäßig imprägnieren, dann dem Rauch einen angenehmeren Geschmack verleihen, besonders bei schlechteren Tabaksorten, u. den Gaumen des Rauchers nicht angreifen. (**E. P. 222 123** vom 16/9. 1924, ausg. 12/11. 1924. Oe. Prior. 17/9. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Herman Heuser, Chicago, Ill., V. St. A., *Verwertung von Maiskolben für Futterzwecke.* Man vermischt das Material mit Malz, gibt h. W. hinzu, so daß eine etwa 40° warme Maische erhalten wird, u. unterwirft die M. nach der Verzuckerung einer Milchsäuregärung, bis ein Milchsäuregehalt von 0,5—1,5% erreicht ist. (**A. P. 1 570 891** vom 22/3. 1923, ausg. 26/1. 1926.) OELKER.

Theodor Schweizer, Zürich, *Haltbarmachung von saftigen Futtermitteln pflanzlicher Art mittels des elektrischen Stromes.* Bei der bekannten Konservierung von pflanzlichen Futtermitteln mittels des elektr. Stromes, welcher durch die als Elektrolyt wirkende Futtermasse, die durch Verletzen der Epidermis leitend gemacht ist, hindurchgeleitet wird, arbeitet man während der ganzen Behandlungsdauer mit einer innerhalb der Grenzen von 2—4 Amperes pro qm der die Futtermasse bedeckenden Elektrodenfläche konstant gehaltenen Stromdichte. — Die bei dem bisher üblichen Verf. stattfindenden Zersetzungsprozesse u. Brennwirkungen werden vermieden. (Vgl.

Oe. P. 96 803; C. **1925**. I. 279.) (**Schwz. P. 106 942** vom 10/1. 1924, ausg. 16/4. 1925.) OELKER.

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

Carl Kullgren, *Die Absorption von Natriumhydroxyd in Natronlauge und Schwarzlauge durch Sulfatzellstoff.* (Vgl. S. 2754.) Die direkte Methode zur Best. des von der Faser absorbierten NaOH hat Nachteile vor der indirekten Methode, die beschrieben wird. Der von LEIGHTON befürchteten Entstellung der NaOH-Absorptionswerte durch gleichzeitige Wasserabsorption wird widersprochen. Der Einfluß von Temp. u. Laugenkonz. auf die Absorption wird besprochen, Temperaturerhöhung senkt die Absorption. Daraus erklärt sich der Nutzen der Verwendung w. Waschwassers in den Diffuseuren. Die Absorption ist reversibel, Absorption wie Herauslösung gehen rasch vor sich. Die Best. der Absorption in Schwarzlauge durch das elektr. Leitvermögen wird beschrieben. Ggw. von NaCl u. Na_2S steigert die Absorption von NaOH. In Schwarzlauge, verglichen mit reiner NaOH-Lsg., ist die Absorption von NaOH bedeutend gesteigert. (Papierfabr. **24**. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 153—55. 186—89. 206—08.) SÜVERN.

P. Krais, *Über einige Beobachtungen betreffend die Festigkeit und Bruchdehnung von Kunstseide.* (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 196. — C. **1926**. I. 2062.) SÜVERN.

G. J. Esselen jr., *Cellulose: Eine kurze Betrachtung ihrer Chemie, mit besonderer Beziehung zu der Herstellung von Rayon.* Die Anwesenheit von 3 OH-Gruppen, die Zus. des Moleküls aus 3 Kernen, das Vorhandensein kleinster Krystalle ist kurz behandelt. Die Herst. von Acetat-, Nitro-, Cu- u. Viscoseseide ist kurz besprochen. (Amer. Dyestuff Reporter **15**. 166—68.) SÜVERN.

L. G. Lawrie, *Einige Angaben über den Gebrauch des Mikroskops im Textillaboratorium.* Die Herst. von Querschnitten, das Aufzeichnen der Bilder, das Messen der Objekte, verschiedene Verwendungen des Mikroskops, die Anwendung des Hämacytometers u. des Ultramikroskops ist beschrieben. (Journ. Soc. Dyers Colourists **42**. 73—76.) SÜVERN.

E. Ristenpart und **K. Petzold**, *Ein einfaches Verfahren zur Ermittlung der Netzbarkeit von Gespinsten und der Netzfähigkeit von Textilölen.* In einem Becherglas wird ein durch eine Klemmbacke beschwerter Faden in W. versenkt. Zunächst steht der Faden genau aufrecht, in dem Maße, wie er sich netzt, wird er schwerer u. sinkt unter. Die Zeit vom Eintauchen bis zum Aufstoßen des Fadens auf den Boden steht im umgekehrten Verhältnis zur Netzbarkeit u. kann als deren Maßstab dienen. (Ztschr. f. ges. Textilind. **29**. 176—77. Chemnitz.) SÜVERN.

Auguste Joseph Marins Rivat, Frankreich, *Behandeln vegetabilischer in der Haarindustrie verwendeter Fasern* in einem sd. Bade von W., KOH, $ZnSO_4$ u. $CuSO_4$ u. sodann in einem k. Bade von W., CH_3COOH u. HCl. (**F. P. 600 476** vom 3/10. 1924, ausg. 8/2. 1926.) KAUSCH.

William D. Gregor, **Wesley M. Osborne** und **Alex J. Kemzura**, Newton Falls, N. Y., V. St. A., *Behandlung von Papierstoff.* Man unterwirft den Cellulosebrei bei n. Temp. der Einw. von Mitteln, z. B. KCO_3, NaOH, KOH o. dgl., welche geeignet sind, die in der Cellulose vorhandenen Verunreinigungen in l. Verbb. umzuwandeln. (**A. P. 1 579 525** vom 14/7. 1924, ausg. 6/4. 1926.) OELKER.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, A.-G., Elberfeld, *Viscosefäden von willkürlicher Feinheit aus Rohviscose.* Man läßt die Rohviscose durch Spinndüsen, deren Durchmesser größer als 0,10 mm ist, in konz. saures Fällbad eintreten oder in geringer konz.

Fällbäder durch die gebräuchlichen Spinndüsen von 0,10 mm. (**Holl. P. 14 478** vom 8/10. 1921, ausg. 15/4. 1926.) KAUSCH.

Erste Böhmische Kunstseidefabrik, A.-G., Tschechoslowakei, *Viscosekunstfäden.* Man verwendet Fällbäder, denen man capillar-aktive Stoffe wie Gummi, Schleimstoffe, Eiweißstoffe, Pektine, Betaine, Urethane, Alkohole, Fettsäuren oder solche enthaltende Stoffe zugesetzt hat. (**F. P. 600 309** vom 3/7. 1925, ausg. 4/2. 1926.) KAUSCH.

Charles Sandoz, Mailand, *Verbindungsrohr für dickflüssige Flüssigkeiten, insbesondere Viscose.* Ein Rohr aus elast. Material (z. B. Kautschuk) ist derart durch ein Glasrohr hindurchgezogen u. mit diesem verbunden, daß zwischen beiden Rohren eine abgeschlossene Luftkammer entsteht. (**Oe. P. 102 148** vom 26/8. 1924, ausg. 28/12. 1925.) KAUSCH.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

H. Kerr, *Koks und Koksstruktur.* Um das Gebiet des Hausbrandes für den Koks zu gewinnen, fordert Vf. folgende Eigenschaften: Geringer Feuchtigkeits- u. Aschegehalt, mittlere D., hohen Brennwert, große Bruchfestigkeit, 4—5% flüchtige Stoffe, niedrige Verbrennungstemp., leichte Entzündbarkeit, Reinheit, Gleichmäßigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen Verwitterung. Von größtem Einfluß auf die Koksbeschaffenheit ist die Zus. der Originalkohle. Das Wesen der Verkokung, die dabei auftretenden Vorgänge, der Einfluß der Zus. der Kohle, der Temp. usw. auf die Beschaffenheit des Koks, besonders auf seine Porosität, Härte u. Brennbarkeit, werden eingehend erörtert. (Gas Journ. **174**. 99—100. Leeds.) WOLFFRAM.

Frank B. Small, *Destillation von Kohlenteer.* Übersicht über die neuzeitliche Verarbeitung von Kohlenteer unter Berücksichtigung seiner Herkunft u. Beschaffenheit, der Gewinnung u. Reinigung der einzelnen Fraktionen u. der Art ihrer Verwertung. (Gas Journ. **174**. 39—40. Liverpool.) WOLFFRAM.

Klapproth, *Kontinuierliche Vertikalkammerofenanlage System „Dresden".* Betriebsweise, Abmessungen u. Leistung, Beheizung, Vorwärmung der Verbrennungsluft, Inbetriebsetzung, Ergebnisse der Abnahmeverss. des Gasinstituts Karlsruhe, Vergleich mit anderen kontinuierlichen Öfen u. Koksbeschaffenheit bei der von der „Kaolin- u. Chamottewerke A.-G.", Krosta-Adolfshütte auf dem Gaswerk der Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in Leverkusen erbauten Vertikalkammerofenanlage mit wandernder Ladung, Bauart „Dresden". (Gas- u. Wasserfach **69**. 320—22. Adolfshütte.) WOLFFRAM.

F. Firth, *Ein Gasmesserproblem.* Nach kurzer Übersicht über die Entw. des nassen u. besonders des trocknen Gasmessers hebt Vf. die große Wichtigkeit sorgfältigster Präzisionsarbeit u. der Verwendung geeigneter Baustoffe bester Beschaffenheit hervor, Die Korrosionserscheinungen verschiedenster Art, welche infolge der im Gas stets oder unter Umständen enthaltenen Verunreinigungen, durch Kondensate, die Art der verwendeten Baustoffe usw. entstehen können, meist durch das Auftreten von elektr. Potentialdifferenzen bedingt werden, teilweise auf Grund eigens angestellter, genau beschriebener Verss., eingehend erörtert. (Gas Journ. **174**. 41—45. Leeds Corpor. Gas Departm.) WOLFFRAM.

Ragnar Blomquist, *Behandlung der Kohlen und des Koks auf amerikanischen Gaswerken.* Die amerikan. Kohlen, die bekanntlich viel weicher u. leichter zerreibbar sind als deutsche u. engl., werden nicht in Brechern, sondern in der sogenannten Bradleytrommel zerkleinert u. gleichzeitig von größeren Schieferstücken getrennt, dann in einer Hammermühle so fein gemahlen, daß etwa 85% durch 3 mm-Löcher passieren, da bekanntlich Koks aus fein gemahlener Kohle fester u. härter ist. Verss. auf dem Gaswerk Stockholm mit gebrochener u. mit fein gemahlener engl. Durham-Kokskohle „Consett" ergaben im letzteren Falle eine äußerst hohe Wertsteigerung des erzeugten

Koks. Zum Kokstransport dienen in den Vereinigten Staaten meist Gummibänder, die sehr geringe Unterhalts- u. Bedienungskosten erfordern. Die in Amerika bereits erkannte Wichtigkeit sorgfältiger Sortierung des Koks in verschiedene, für die in Frage kommende Verwendungsart besonders geeignete Größen wurde auch durch Verss. in Stockholm bestätigt; wesentlich ist auch die Entfernung des beim Brechen u. Absieben entstehenden Staubes, wofür mehrere Vorr. beschrieben werden. (Gas- u. Wasserfach **69**. 298—301. Höganäs, früher Stockholm.) WOLFFRAM.

Hans Stäger, *Über Isolieröle.* Die elektr. Festigkeit u. die Oxydations- bezw. Zersetzungserscheinungen von Mineralölen werden besprochen. An Hand der neuesten Experimentalunterss. werden die jetzigen Ansichten über das Wesen des elektr. Durchschlages in Öl erläutert u. zur Prüfung dieser Eigenschaft eine Dauerprobe vorgeschlagen. Die Zers. der Mineralöle ist ein Oxydationsvorgang. Einige neue vorgeschlagene Prüfmethoden werden kritisiert u. eine Dauerprüfmethode zur Berücksichtigung aller Reaktionsprodd. zur Diskussion gestellt. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 308—16. Mittlg. Org. Lab. A. G. BROWN, BOVERI u. Cie., Baden.) REINER.

Hans Tropsch, *Über die Zersetzung von Synthol bei gewöhnlichem Druck.* Die Zers. des Synthols bei 400—480° u. gewöhnlichem Druck verläuft anders als unter erhöhtem Druck im Autoklaven (Brennstoffchemie **4**. 281; C. **1924**. I. 1297). Von 5,8 g zers. Synthol wurden 3,9 g abgeschiedener C, 0,3 g CO_2, 0,7 g CO, 0,5 g H_2, 0,2 g CH_4 u. 0,1 g KW-stoffe wiedergefunden. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 49 bis 50. 1925. Sep. Mülheim-Ruhr.) V. WANGENHEIM.

G. Grote, *Gasin, ein neuer Betriebsstoff für Explosionsmotore.* Vf. berichtet ohne Angabe des Prinzips über eine Erfindung von TERN u. HLOCH, durch die bei dem Betriebsstoff „Gasin" die Isolationsfähigkeit, damit die Selbstentzündlichkeit u. das „Klopfen" beseitigt wird. Bei der Herst. wird eine Raffination des Brennstoffs erzielt. (Chem.-Ztg. **50**. 289—90.) JUNG.

N. Dănăilă und **E. Melinescu**, *Über die volumetrische Bestimmung der ungesättigten, eine Doppelbindung enthaltenden, aromatischen und gesättigten Kohlenwasserstoffe der Petroleum- und Teerdestillate.* II. (I. vgl. DĂNĂILĂ, ANDREI u. MELINESCU, Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucuresti **26**. 3; C. **1924**. II. 1759.) (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucuresti **27**. 3—10. 1924. — C. **1925**. II. 1002.) LINDENBAUM.

N. Dănăilă und **N. Popa**, *Über die Verwertung der aromatischen Kohlenwasserstoffe der Erdölfraktionen.* I. *Gewinnung von α-Trinitrotoluol.* (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucuresti **27**. 45—80. 1924. — C. **1925**. II. 252.) LINDENBAUM.

Oscar Cantoni, *Bestimmung des Heizwertes von Benzin.* Vf. gibt die zur Heizwertbest. nötige Menge Bzn. oder einer anderen brennbaren Fl. in eine Gelatinekapsel von bekanntem Heizwerte. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **8**. 119. Mailand.) GRI.

Leroy F. Pike und **A. B. Flickinger**, Reno, Nevada, übert. von: **Hall H. Holdaway**, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Brikettieren von fein verteiltem Holz.* Man trocknet das Ausgangsmaterial, z. B. Sägespäne, erhitzt es auf etwa 300° F., setzt es dabei der Einw. eines Gases aus, welches Carbolsäure, Formaldehyd, A. u. W. enthält, u. preßt es dann auf etwa $^1/_6$ seines Vol. zusammen. (**A. P. 1 580 299** vom 21/1. 1925, ausg. 13/4. 1926.) OELKER.

Moe J. Weisburd, New York, *Brennstoff*, welcher durch Vermischen von fein gesiebter Kohlenasche u. gebrauchtem Schmieröl hergestellt wird. (**A. P. 1 580 547** vom 23/6. 1925, ausg. 13/4. 1926.) OELKER.

Société Lyonnaise des Eaux et de l'Eclairage, übert. von: **Henri Macaux**, Paris, *Verschwelen von Kohle und ähnlichen Brennstoffen.* (**A. P. 1 567 967** vom 3/10. 1922, ausg. 29/12. 1925. — C. **1925**. I. 2745.) OELKER.

Minerals Separation North American Corporation, New York, übert. von: **William Warwick Stenning** und **Walter Henry Beasley**, London, *Behandlung*

fein verteilter Kohle. (**A. P. 1 560 116** vom 15/2. 1922, ausg. 3/11. 1925. — C. **1924.** II. 1541.) OELKER.

Trent Process Corp., Wilmington, Del., übert. von: **Walter E. Trent**, New-York, *Behandlung von Kohleprodukten.* Kohle wird in feinverteiltem Zustande mit einem Flußmittel (Öl) in eine Heizzone eingeführt, um die flüchtigen Nebenprodd. wegzuführen u. eine Vereinigung der aschebildenden Stoffe u. des Flußmittels herbeizuführen, worauf die Kohle frei von flüchtigen Bestandteilen erhalten wird. (**A. P. 1 570 103** vom 23/9. 1919, ausg. 19/1. 1926.) KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., übert. von: **Christian Schneider**, Neurossen b. Merseburg, *Behandlung von Teerwasser.* Man versetzt das h. Teerwasser mit einem Alkalicarbonat u. Kalk, setzt die Fl. der Einw. von Luft aus, entfernt das $CaCO_3$ u. benutzt sie dann wieder zum Kühlen von teerhaltigen Gasen. (**A. P. 1 579 957** vom 7/11. 1925, ausg. 6/4. 1926.) OELKER.

Carlo Longhi, Italien, *Gewinnung gasförmiger Erzeugnisse aus flüssigen und leicht schmelzbaren organischen Stoffen.* Die fl. oder geschmolzenen Stoffe, z. B. fl. KW-stoffe, *Teeröle* o. dgl. werden der Einw. des elektr. Lichtbogens ausgesetzt, den man im Innern der möglichst k. gehaltenen Ausgangsstoffe erzeugt. Neben Grenzkohlenwasserstoffen entsteht vorzugsweise C_2H_2. Vorhandener Schwefel soll in SO_3 (? d. Ref.), N_2 in CNH übergehen, die in bekannter Weise gewonnen werden. (**F. P. 590 295** vom 10/12. 1924, ausg. 13/6. 1925.) KÜHLING.

Nicolas Metta, Bukarest, *Vorrichtung zur ununterbrochenen Trennung und Destillation von Teer- und Ölemulsionen.* Die Vorr. besteht aus einem Druckbehälter, welcher zum Teil mit einer Metallschmelze gefüllt ist. In dieser ist ein von wechselseitig durchbohrten Blechen gebildetes System von Kammern angeordnet, das dem aufsteigenden Öl einen durch die Bauart des Systems bedingten Weg vorschreibt. (**Oe. P. 102 957** vom 21/5. 1924, ausg. 10/4. 1926.) OELKER.

Benzonaftène, übert. von: **Domenico Romoli-Venturi**, Mailand, *Herstellung von Brenngas und flüssigen, petroleum- und naphthaähnlichen Produkten.* (**Can. P. 252 579** vom 3/3. 1925, ausg. 11/8. 1925. — C. **1925.** II. 2334.) OELKER.

John Harris, Cleveland, Ohio, *Brenngas*, bestehend aus einem Gemisch von KW-stoffgas (95—97½ Volumenteile) u. Ätherdampf (2½—5 Volumenteile). (**Can. P. 254 297** vom 5/12. 1924, ausg. 6/10. 1925.) KAUSCH.

John Harris, Cleveland, Ohio, *Brenngas*, bestehend aus künstlich erzeugtem Leuchtgas (90—97½) Volumenteile u. Benzoldämpfen (2½—10 Volumenteile). (**Can. P. 254 298** vom 5/12. 1924, ausg. 6/10. 1925.) KAUSCH.

John Harris, Cleveland, Ohio, *Brenngas*, bestehend aus einem Gemisch von KW-stoffgas (97½ Volumenteile) u. Benzoldämpfen (2½ Volumenteile). (**Can. P. 254 299** vom 5/12. 1924, ausg. 6/10. 1925.) KAUSCH.

John Harris, Cleveland, Ohio, *Brenngas*, bestehend aus einem Gemisch von künstlich hergestelltem Leuchtgas (97½ Volumenteile) mit Ätherdämpfen (2½ bis 5 Volumenteile). (**Can. P. 254 300** von 5/12. 1924, ausg. 6/10. 1925.) KAUSCH.

Zeche Mathias Stinnes, Essen-Ruhr, übert. von: **Anton Weindel**, Essen-Ruhr, *Reinigung roher ammoniakalischer Flüssigkeiten.* (**A. P. 1 571 986** vom 23/7. 1924, ausg. 9/2. 1926. — C. **1925.** II. 1115.) KAUSCH.

Société des Etablissements Barbet, Frankreich, *Trennung und Reinigung von Wassergas, Kokereigas u. dgl. sowie Luftgas.* Das Gas wird chem. von der darin enthaltenen CO_2 mittels Kalkmilch, die 10% NaOH enthält, befreit, durch $CaCl_2$ getrocknet u. sodann in besonderer Weise rektifiziert. (**F. P. 600 731** vom 11/10. 1924, ausg. 13/2. 1926.) KAUSCH.

Printed in Germany

Schluß der Redaktion: den 31. Mai 1926.