



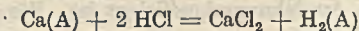
A. Allgemeine und physikalische Chemie.

—, *Frederick Solomon Spiers*. Nachruf für den am 21. Oktober 1875 geb., am 21. Mai 1926 verstorbenen Physikochemiker. (Trans. Faraday Soc. **22**, 206—07.) LES.

S. Genelin, *Zum experimentellen Nachweis der Existenz des Ammoniumradikales NH_4* . Der Schluß aus dem Vorhandensein von NH_3 in den Zersetzungsprodd., die sich aus dem bei der Einw. von Na-Amalgam auf NH_4Cl -Lsg. entstehenden schwammigen Körper bilden, auf das Vorhandensein von NH_4 ist nicht bündig, da das NH_3 auch durch Einw. des sich bei der Zers. von Na-Amalgam durch W. bildenden NaOH auf NH_4Cl entstanden sein kann. Einwandfrei ist dagegen der Nachweis von NH_3 bei der Zers. des bei der Elektrolyse von $(NH_4)_2SO_4$ kathod. entstehenden schwammigen Prod., welches man sehr schnell auf einem Büchnerschen Trichter absaugt u. durch einen Trichter mit abgesprengtem Rohr in ein kleines, schmales Reagensglas bringt. Dieses verschließt man sogleich mit dem Daumen u. kehrt es um. Man kann dann, sobald wieder metall. Hg entstanden ist, in dem Reagensglas den H durch seine Brennbarkeit u. das NH_3 durch einen mit HCl befeuchteten Glasstab nachweisen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **39**, 235—37. Innsbruck.) BÖTTGER.

H. Ruoss, *Über die Genauigkeit der Messungen, die graphischen Darstellungen und die Methode der kleinsten Quadrate bei den physikalischen und chemischen Übungen*. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **39**, 195—200. Stuttgart.) BÖTTGER.

E. Sauer und **W. Diem**, *Über den Einfluß einiger lyophiler Kolloide auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen*. Vff. wählten zur Unters. des Einflusses lyophiler Kolloide auf die Reaktionsgeschwindigkeit Esterverseifungen, da deren Geschwindigkeiten von anderen Gesichtspunkten aus bereits untersucht sind. Als Vertreter der Kolloide wurden *Gelatine* u. *Gummi arabicum* genommen. Es zeigte sich, daß die Verseifung von *Athylacetat* durch NaOH sowohl durch Gelatine als auch durch Gummi arabicum verzögert wird. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitsverminderung von der Konz. der Gelatine kann innerhalb des beobachteten Konz.-Intervalls durch die Formel: $K_0 - K = b \cdot c^d$, wiedergegeben werden, hierin bedeutet $K_0 - K$ den Rückgang der Geschwindigkeitskonstanten, c die Gelatinekonz.; b ($= 0,94$) u. d ($= 0,873$) sind Konstanten. Nicht die Viscosität ist die Ursache der Verzögerung, sondern das Vermögen der Gelatine, NaOH zu binden. Auch beim Gummi arabicum wirkt nicht die Viscosität reaktionshemmend, sondern es wird eine Umsetzung des Gummi arabicum mit NaOH angenommen. — Bei der *Methylacetat*verseifung in Ggw. von HCl nimmt die Verseifungsgeschwindigkeit, die proportional der Katalysatorkonz. ist, mit steigender Konz. des Gummi arabicum ab. Die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit beruht auf der Rk. des Katalysators mit dem Gummi arabicum im Sinne der Gleichung:



Gummi arabicum

Arabinsäure

wobei eine Abnahme der $[H^+]$ eintritt. Die in ihren physikal. Eigenschaften dem Gummi arabicum sehr ähnliche *Arabinsäure* verursacht dagegen keine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit, daraus wird geschlossen, daß wenigstens in diesem Fall die Erhöhung der Viscosität durch den Zusatz des Kolloids keinen Einfluß auf die Verseifungsgeschwindigkeit ausübt. — Die reaktionshemmende Wrkg. von Schutz-

kolloiden wie Gelatine u. Gummi arabicum ist also durchaus nicht auf eine einheitliche Ursache zurückzuführen. Jedenfalls erweisen sich diese Kolloide als wesentlich weniger chem. indifferent, als man annehmen könnte. Man wird also neben der physikal. oder kolloidchem. Wrkg. auch die rein chem. in Betracht ziehen müssen, diese ist in einzelnen Fällen, wie beim Gummi arabicum, sogar ausschlaggebend. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 955—61. Stuttgart, Techn. Hochsch.) JOSEPHY.

R. Leonard Hasche, *Der Einfluß von Feuchtigkeit und Paraffinoberfläche auf die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Stickoxyd und Sauerstoff*. Nach der früher beschriebenen Methode (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1207; C. 1925. II. 633) wird die Beeinflussung der Rk. zwischen NO u. O_2 durch einen Paraffinüberzug des Rk.-Gefäßes, durch H_2O , SO_2 u. N_2O_4 untersucht. H_2O wirkt katalysierend. Die durch Paraffin bewirkte Verlangsamung wird durch Wasserentziehung gedeutet. Die Rolle des W . wird durch B . von $NO \cdot H_2O$ u. $(NO)_2 \cdot H_2O$ erklärt. SO_2 u. N_2O_4 sind ohne Einfluß. Bei Ausgangspatialdrucken unter 14 mm wurde eine Induktionsperiode von ca. 10 sec. beobachtet, die noch nicht mit Sicherheit gedeutet werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2253—59. Univ. California, Berkeley.) LESZYNSKI.

George Scatchard, *Der unimolekulare Charakter des Inversionsprozesses*. Vf. gibt eine mathemat. Analyse der Versuchsergebnisse PENNYCUIKES (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 6; C. 1926. I. 2325). Wird $-d \log y/dt = r$ gesetzt, so läßt sich diese Gleichung mit Hilfe der empir., aus den Versuchsdaten entnommenen Gleichung:

$$r = k(1 - 0,03 e^{-0,01 t})$$

integrieren. Die auf diesem Wege dargestellte zeitliche Veränderung der Rk.-Geschwindigkeit ist wahrscheinlich durch unzulängliche Vermischung zu deuten. Es wird geschlossen, daß in homogenen Lsgg. die *Inversionsgeschwindigkeiten* innerhalb einiger $\%_{\infty}$ konstant sind. Die wahrscheinlichsten Werte der Geschwindigkeiten werden gegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2259—63. Mass., Inst. of Techn., Cambridge, U.S.A.)

Edward W. Washburn, *Eine Methode zur Schätzung des Atomgewichts mit Hilfe des periodischen Gesetzes*. Werden mit A_x u. N_x At.-Gew. u. Ordnungszahl eines Elementes u. mit A_0 u. N_0 die entsprechenden Werte für das in derselben Reihe stehende Element der Nullgruppe bezeichnet, dann zeigen die Werte $(A_x/A_0 - N_x/N_0)$ mit steigender Ordnungszahl einen Verlauf, der in den letzten Reihen des period. Systems so regelmäßig ist, daß eine Schätzung der noch nicht bekannten At.-Geww. möglich ist. Die wahrscheinlichsten Werte sind: *Ma* 97,5 oder 98,8; *II* 146,0; *Re* 187,4; *Eka-Jod* 212; *Eka-Cäsium* 223; *Ac* 229; *Pa* 234. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2351 bis 2352. Bureau of Standards, Washington, D. C.) LESZYNSKI.

Ralph M. Buffington und **Wendell M. Latimer**, *Die Messung von Ausdehnungskoeffizienten bei tiefen Temperaturen. Einige thermodynamische Anwendungen der Ausdehnungsdaten*. Die wahren therm. Ausdehnungskoeffizienten werden nach einer Interferenzmethode zwischen 90 u. 315° absol. für *Al*, *Cu*, *Ag*, *NaCl*, *Quarz* (parallel zur opt. Achse) u. für *Pyrexglas* bestimmt. In Übereinstimmung mit dem dritten Hauptsatz nähern sich die Koeffizienten bei tiefer Temp. Null. Die Koeffizienten fallen schneller mit der Temp. als die spez. Wärmen. Die Entropien des *Al*, *Cu*, *Ag*, *Mg*, *Ir*, u. *Pb* bei 298° absol. werden durch die Gleichung:

$$S_{p,298^\circ} = \frac{3}{2} R \ln M + R \ln V - \frac{3}{2} \ln (C_p/3 \alpha) T = 160 + 26,5$$

gegeben, wobei α der wahre Ausdehnungskoeffizient ist. Für binäre Verbb. ist das erste Glied durch: $\frac{3}{2} R \ln \sqrt{M_1 \cdot M_2}$ zu ersetzen. Zur Prüfung der Theorien des festen Zustands sind Messungen bei tieferen Temp. erforderlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2305—19. Univ. California, Berkeley.) LESZYNSKI.

W. Herz, *Ausdehnungskoeffizient und freier Raum*. (Vgl. S. 326.) Vf. hat vom *Heptan*, *ZnCl₄*, *Eg*. u. *Cl₂* den *Ausdehnungskoeffizienten* (α) u. *freien Raum* (V_f) bei verschiedenen Temp. bestimmt u. gefunden, daß beide mit steigender Temp. derart

wachsen, daß der Quotient aus beiden Werten in einem großen Temperaturbereich annähernd konstant ist. Nur in der Nähe der krit. Temp. wächst α schneller als V_7 , so daß der Quotient $V_7 : \alpha$ kleiner wird. Die gleiche Beobachtung hat Vf. beim NH_3 u. einer Reihe von KW-stoffen, Alkoholen u. Estern gemacht, während beim H_2O ein Gebiet annähernder Konstanz erst bei hoher Temp. zu beobachten ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 460—62. Breslau, Univ.)

RAKOW.

F. O. Rice, *Die katalytische Wirkung von Staubpartikeln*. Vf. weist darauf hin, daß alle, unter n. Bedingungen verlaufenden Rkk. sich in Ggw. einer großen Zahl suspendierter Staubteilchen abspielen; letztere wirken, wie Vf. an einigen Beispielen dartut, in zahlreichen Fällen katalyt. u. täuschen eine Rk. im homogenen Medium vor, während diese in Wirklichkeit sich als „Wandrck.“ an den Oberflächen der Teilchen vollzieht. So geht die therm. Zers. von H_2O_2 vornehmlich an solchen Staubteilchen u. der Gefäßwand vor sich; im staubfreien, von katalyt. unwirksamen Wänden (Quarz) eingeschlossenen Medium bleibt eine konz. H_2O_2 -Lsg. völlig unzersetzt. Ebenso ist die therm. Oxydation von Na-Sulfit fast ausschließlich eine „Staubrk.“ nach Entfernung der Staubteilchen geht sie unmeßbar langsam vor sich. Auch bei photochem. Rk. erweist sich der suspendierte Staub als katalyt. wirksam, so z. B. bei der Lichtzers. des H_2O_2 ; nach Entfernung des Staubs sinkt die photochem. Quantenausbeute dieser Rk. um ein Vielfaches. Es ist möglich, daß das Einsteinsche Äquivalenzgesetz bei Verwendung staubfreier Reagentien viel strenger sich bestätigt, als dies bei vielen bisher studierten Rkk. der Fall ist. Vf. deutet dies so, daß das Substrat an den Einzelteilchen adsorbiert wird u. die Absorption eines einzelnen Lichtquants den Ablauf einer Reaktionskette veranlaßt, in deren Verlauf sämtliche an einem Einzelteilchen adsorbierte Molekeln zur Rk. gelangen. — Auch die Tatsache der „negativen Katalyse“ läßt sich mit in diese Erscheinungen einreihen. Während diese in manchen Fällen darauf beruht, daß in wasserfreien organ. Medien oder z. B. 100%ig. H_2SO_4 eine Spur W. den Reaktionsablauf zu hemmen vermag, verläuft sie in anderen Fällen heterogen u. beruht darauf, daß auf den, die Rk. katalysierenden bzw. als Träger der Reaktionsketten fungierenden Staubteilchen oder Gefäßwänden „vergiftende“ Stoffe adsorbiert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2099—2113. Baltimore, Maryland.) FRANKENB.

H. C. Howard, jr., *Der Mechanismus der katalytischen Dehydratisierung des Methanols und einige Eigenschaften des Aluminiumhydroxydkontaktes*. Vf. zeigt mittels Anwendung der Phasenregel, daß für den Temp.-Bereich, innerhalb dessen $\text{Al}(\text{OH})_3$ katalyt. die Dehydratisierung von *Methanol* zu *Dimethyläther* beschleunigt, keine definierte, als gesonderte Phase auftretende Verb. zwischen Al_2O_3 u. CH_3OH existieren kann; allerdings ist die B. einer solchen Verb. phasentheoret. möglich, falls sie sich im Kontakt zu „lösen“ vermag. Bei der näheren Unters. der Temp.-Abhängigkeit obiger Dehydratisierungsrk. stellte Vf. fest, daß die Tempp., bei denen die Entw. von Wasserdampf durch $\text{Al}(\text{OH})_3$ merklich wird, u. diejenigen, bei denen die katalyt. Dehydratisierung einsetzt, nahezu ident. sind, was für einen engen Zusammenhang beider Vorgänge spricht. Es wird im einzelnen die Temp.-Abhängigkeit des Wasserdampfdrucks von $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit derjenigen des katalyt. Dehydratisierungsvermögens desselben Präparates verglichen. (Journ. Physical. Chem. 30. 964—72. Columbia, Missouri.) FRBU.

Heima Sinozaki und Ryosaburo Hara, *Die katalytische Oxydation von Cyanwasserstoffsäure*. II. Mitt. (I. vgl. The technology reports of the Tôhoku imp. univ. 5. 71; C. 1925. II. 2124.) Die Verss. der Vff. über die Oxydation von HCN zu NO wurden auf weitere Katalysatoren ausgedehnt. Außer einigen Veränderungen der Apparatur wurden die l. c. angewandten Verff. benutzt. Wiedergabe der umfangreichen Tabellen u. Kurven ist nicht möglich. — *Porzellan* u. *Quarz* waren fast unwirksam. *Platinasbest* mit 2 bzw. 8,5% Pt lieferte hohe NO-Ausbeuten (bis 83%). Die Oxydation setzte erst bei ca. 550° ein, wenn der Ofen angewärmt wurde; wurde nach dem Einsetzen der Rk. langsam abgekühlt, so blieb die Rk. bis ca. 300° in Gang.

Ähnliche Erscheinungen zeigten sich auch bei den Oxydkatalysatoren. Eine ausreichende Erklärung vermögen die Vff. nicht zu geben. — *Eisenoxyd* ändert seine katalyt. Wirksamkeit beim Gebrauch stark; Erhitzen in HCN-Luftgemischen von ca. 30% HCN auf 500—700° erhöht die Wirksamkeit u. erzeugt einen Katalysator, der längere Zeit gleich wirksam bleibt. NO-Ausbeute bis 77,6%. *Eisenoxyd* mit 5, 15 u. 30% *Wismutoxyd* bildet einen sehr wirksamen Katalysator; NO-Ausbeute 90—96%. Aktivierung bewirkt Oxydation von HCN zu N₂. — *Kupferoxyd* bewirkt bei 500—700° hauptsächlich Oxydation zu N₂; B. von NO beginnt bei 220°. Aktivierung drängt die B. von NO noch mehr zurück u. begünstigt die B. von N₂. — *Nickeloxyd* ist nicht sehr wirksam; NO-Ausbeute bis 57%, Aktivierung begünstigt die B. von N₂. — *Chromoxyd* wirkt ähnlich wie Eisenoxyd; die B. von N₂ wird auch bei hohen Temp. nicht sehr beschleunigt. — *Kobaltoxyd* ist der wirksamste Oxyd-katalysator; die Rk. beginnt bei 200°; die NO-Ausbeute erreicht fast die mit Platindrahtnetz erreichte. — *Kobaltoxyd* mit 15% *Wismutoxyd* oxydiert bei 300° 70% HCN zu NO; die Ausbeuten werden bei höheren Temp. nicht verbessert. — *Manganoxyd* gibt mit konz. HCN-Gas große Mengen eines weißen Rauches; dieser entsteht auch bei verd. Gasen im Anfangsstadium der Rk. Die Wirksamkeit wird bei der Rk. nicht merklich geändert. NO-Ausbeute bis 82%. — *Manganoxyd* mit 15% *Kupferoxyd* gibt bei hohen Temp. große NO-Ausbeuten; die durch Aktivierung nicht erhöht werden.

Feste Oxydationsprod. Der Eisenoxydkatalysator liefert bei verhältnismäßig niederen Temp. eine schwach bräunliche, amorphe M., aus der sich *Cyamelid*, (CHON)_n, u. *Cyanursäure* isolieren lassen. Beim Behandeln mit Eiswasser, Verdampfen im Exsikkator u. Ausziehen des Rückstandes mit absol. A. werden *Harnstoff* u. *Ammoniumcyanat* erhalten. Die wss. Leg. enthält Spuren NO₂, NO₃ u. CN'. — Vff. nehmen als Zwischenprod. der Oxydation Cyansäure an, die sich teils weiteroxydiert nach $2\text{HCNO} + 3\text{O} \rightarrow 2\text{NO} + 2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, teils mit H₂O weiterreagiert: $\text{HCNO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NH}_3$, teils mit NH₃ Ammoniumcyanat liefert, welches seinerseits in Harnstoff übergeht. — Wird HCN mit Luft sehr rasch über Eisenoxyd geleitet u. das Abgas mit KOH bezw. mit H₂SO₄ behandelt, so lassen sich darin CNO' bezw. NH₄' nachweisen. — HCNO-Gas wird, mit Stickstoff gemischt, durch Platindrahtnetz bis 900° nicht verändert; Eisenoxyd liefert etwas NO; wird aber teilweise zu Fe reduziert. HCNO mit Luft gibt ähnliche Resultate wie HCN mit Luft. (The Technology Reports of the Tôhoku Imp. Univ. 6. 95—120.) OSTERTAG.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Hermann Lux, *Über den Elektronenaufbau der Elemente auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften*. Aus einer graph. Darst. der Elektronenabgabe der regelmäßig gebauten Elemente geht hervor, daß sowohl die Elektronenzahlen 2, 10, 28, 46, 78 als auch die um 2 vermehrten Elektronenzahlen 4, 12, 30, 48, 80 als Oxydationsstufen bevorzugt werden. Die Beständigkeit der beiden erwähnten Oxydationsstufen verschiebt sich mit wachsender Ordnungszahl derart, daß bei den leichten Elementen der höheren Oxydationsstufe, bei den schweren Elementen der niederen Oxydationsstufe die größere Beständigkeit zukommt; dem entspricht, daß mit zunehmender Ordnungszahl zwei Valenzelektronen fester gebunden werden. Auch die Tatsache, daß bei Elementen mit hoher Kernladungszahl ein Elektron auf einer stark ellipt. Bahn viel fester gebunden wird als ein Elektron auf einer mehr kreisförmigen Bahn, spiegelt sich in den chem. Eigenschaften der Elemente wieder. Die aus chem. Eigenschaften erschlossene Gruppierung $n_1 = 2$, $n_2 = 6$ Elektronen für die Außenschale eines Edelgases stimmt mit der von STONER (Philos. Magazine [6] 48. 719; C. 1925. I. 10) angenommenen Einteilung vollkommen überein. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 953—55. Bonn, Univ.) JOS.

L. Ebert, *Quantentheorie der Dipolorientierung im äußeren Feld und Erfahrungstatsachen*. Vff. führt einige Erfahrungstatsachen an, die auch bei komplizierteren Moll.

für das Ergebnis von MENSING u. PAULI (vgl. S. 1511) u. VAN VLECK (vgl. S. 1734) sprechen, das auf Grund der Anwendung der neuen Quantenmechanik auf die Dipolbewegung erhalten wurde. (Naturwissenschaften 14. 919—20. Oegstgeest bei Leiden.) J.

L. Merle Kirkpatrick und **Roscoe G. Dickinson**, *Die Krystalstruktur des Natriumperjodats*. Durch Drehkrystalldiagramme u. Laue-Aufnahmen wird für NaJO_4 die Raumgruppe C_{4h}^6 bestimmt. In der Elementarzelle sind 4 Molekeln, $d_{100} = 5,322$, $d_{001} = 11,93$ Å. Die Na-Atome befinden sich in den Lagen $(0 \frac{3}{4} \frac{1}{8})$ $(0 \frac{1}{4} \frac{7}{8})$ $(\frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{5}{8})$ $(\frac{1}{2} \frac{3}{4} \frac{3}{8})$ u. die J-Atome in den Lagen $(0 \frac{3}{4} \frac{5}{8})$ $(0 \frac{1}{4} \frac{3}{8})$ $(\frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{1}{8})$ $(\frac{1}{2} \frac{3}{4} \frac{7}{8})$. Die Lagen der 16 gleichwertigen O-Atome haben 3 Parameter. Jedes J-Atom ist von 4 O-Atomen umgeben u. die Na- u. J-Atome bilden zwei ineinandergeschobene Diamant-anordnungen. Das Ergebnis widerlegt die Zuordnung GROTHS (Chem. Krystallographie, Leipzig [1908]), der die Symmetrieklasse D_{4h} (abweichend von denen der isomorphen PbMO_4 u. CaWO_4) angibt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2327—34. California, Inst. of Techn., Pasadena.)

LESZYNSKI.

P. Rosbaud, *Röntgenographische Untersuchungen an Aluminiumsilicaten*. (Nach gemeinsamen Verss. mit **H. Mark**.) Röntgenaufnahmen von *Disthen*, *Andalusit*, *Sillimanit*, *Mullit* (sämtlich polymorph $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) u. *Pseudobrookit* (Fe_2TiO_5) ergeben folgendes Resultat:

Mineral	Kantenlängen	Translationsgruppen	Raumgruppe	Zahl der Moll.
Disthen . . .	a = 7,18 b = 8,00 c = 5,55	Γ_r	C_1^1	4
Andalusit . .	7,90 7,90 5,50	I_o	V_h^{13}	4
Sillimanit . .	7,25 7,65 5,88	"	V_h^{10}	4
Mullit . . .	7,25 7,65 2,94	"	V_h^9	2
Pseudobrookit .	9,78 9,80 3,65	"	V_h^{12}	4

Nähere Einzelheiten über die Atomlagen können nicht angegeben werden. Für Mullit muß im Gegensatz zu den bisherigen Anschauungen ebenfalls die Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ angenommen werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 317—19. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Silicatiforschung.)

BECKER.

G. Natta und **F. Schmid**, *Über die Oxyde und Hydrate des Kobalts*. II. Mitt. *Krystalstruktur des Salzoxyds des Cobalts*. (I. vgl. S. 2143.) Röntgenograph. Unters. von Co_3O_4 (durch starkes Glühen von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ an der Luft gewonnen) nach der Pulvermethode ergab Zugehörigkeit zum regulären System, Spinelltypus u. Isomorphie mit Magnetit, Seitenlänge der Elementarzelle mit 8 Molekeln $a = 8,02$ Å., daraus D. 6,21. Nach unveröffentlichten Verss. von **Ferrari** liefern die als Ni_3O_4 beschriebenen Prodd. nur ein schwaches Photogramm von NiO. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 4. 145—49. Mailand, R. Politecnico.)

KRÜGER.

A. A. Claassen, *Das Streuvermögen des Sauerstoffs und Eisens für Röntgenstrahlen*. Nach der von W. L. BRAGG, JAMES u. BOSANQUET (Philos. Magazine [6] 44. 433; C. 1923. I. 1262) beschriebenen Methode wird das Streuvermögen durch absol. Intensitätsmessungen von den Ebenen (100), (110), (111) u. (311) des Fe_3O_4 bestimmt. Die Kantenlänge der Einheitszelle ergibt sich zu 8,400 Å. Die Lage der O-Atome (vgl. W. H. BRAGG, Philos. Magazine [6] 30. 305; C. 1915. II. 1308) wird durch Best. des Parameters $x = 0,379 \pm 0,001$ festgelegt. Vf. gibt die F-Kurven, die die Abhängigkeit des Streuvermögens der O- u. Fe-Atome vom Glanzwinkel angeben. Die Kurven fallen stärker ab als die nach der Stonerschen Elektronenverteilung berechneten. (Proc. Physical Soc. London 38. 482—87. Univ. of Manchester.)

LESZYNSKI.

E. Ott, *Über röntgenometrische Untersuchungen an Eiweißkrystallen*. Röntgenometr. Unters. einer Aufschlemmung von kristallisiertem *Eieralbumin* in halbgesätt. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. in einem dünnwandigen Kollodiumröhrchen ergab ein von dem Bild

eines amorphen Körpers u. von demjenigen des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ völlig verschiedenes Interferenzbild. (Kolloidchem. Beihefte 23. 108—10. Zürich, Techn. Hochsch.) KRÜGER.

Ernest O. Lawrence, *Ein Korrespondenzprinzip*. Zwischen der Ionisationswahrscheinlichkeit eines Atoms durch Elektronenstoß u. der Wahrscheinlichkeit der Absorption eines Strahlungsquants stellt Vf. entsprechend verschiedenen experimentellen Ergebnissen folgendes Korrespondenzprinzip auf: Elektronen u. Strahlungsquanten gehorchen denselben Ionisationsgesetzen, denselben Funktionen ihrer Energie. Speziell ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron einen bestimmten Ionisationstypus erzeugt, ausgedrückt als Funktion der Energie des Elektrons, von derselben Art wie die entsprechende Wahrscheinlichkeitsfunktion für Strahlungsquanten. Dieses Prinzip ist im Einklang mit dem Comptoneffekt u. enthält explicite die Erhaltungssätze von Energie u. Moment. (Science 64. 142. Yale Univ.) JOSEPHY.

W. Busse, *Die Größenverteilung von Ionen in Gasen*. Entgegen der Ansicht NOLANS (Philos. Magazine [7] 1. 417; C. 1926. I. 2531) sind dessen Verss. eine Bestätigung dafür, daß im Falle der *Wasserfallelektrizität* keine Gruppenbildung eintritt. — Nach der früher (Ann. der Physik [4] 76. 493; C. 1925. II. 454) angegebenen Doppelektrodenmethode wird nachgewiesen, daß bei der durch *Phosphoroxydation* erzeugten Ionisation in überwiegendem Maße ein kontinuierliches Größenintervall vorliegt. Allerdings können in feuchter Luft bei wechselnder Beeinflussung der Kernbildung durch Feuchtigkeit u. Temp. engere Größenbereiche hervortreten, diese dürfen aber keineswegs als konstante Größenklassen gedeutet werden. — Auch bei *radioakt. Ionisation* in filtrierter u. kernhaltiger Luft bei wechselnder Feuchtigkeit wurde eine gleichmäßige Verteilung der Ionengrößen festgestellt; Knicke in der Stromspannungskurve werden durch Anlagerung gedeutet. (Ann. der Physik [4] 81. 262—80. München, Physik. Inst. d. Techn. Hochsch.) LESZYNSKI.

Suzanne Veil, *Der Comptoneffekt*. Vf. gibt eine kurze, elementare, zusammenfassende Darst. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 37. 500—06.) LESZYNSKI.

J. H. van der Tuuk, *Über das Röntgenabsorptionsspektrum des Argons*. Der Inhalt deckt sich mit den Arbeiten von COSTER u. VAN DER TUUK (S. 4 u. 701.) (Physica 6. 258—65. Groningen, Univ.) K. WOLF.

G. Gianfranceschi, *Über die Energieverteilung im Normalspektrum*. Vf. versucht, die Energieverteilung im Normalspektrum ohne Zuhilfenahme der Quantenhypothese zu berechnen. Es wird die Gleichung $F(\lambda, T) = 4\alpha^3 \sigma \lambda T / \sqrt{\pi} \lambda^2 \cdot e^{-\alpha^2 (\lambda^2 T^2)}$ abgeleitet, wobei $\alpha = \sqrt{2b}/(cT)$ ist ($c =$ Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Energie, $b =$ Wiensche Konstante). Die Gleichung gibt die experimentellen Daten für das Sonnenspektrum besser wieder als die Plancksche Formel; bei künstlichen schwarzen Strahlern stimmt sie weniger gut. (Nuovo Cimento 3. 259—66.) KRÜGER.

A. Carrelli, *Über die semi-optischen Linien*. Berechnung der Energiewerte der Niveaus M_{22} oder N_{22} der Elemente 11—30 ergibt z. T. negative Werte u. unregelmäßigen Gang bei wachsender Ordnungszahl. Im Anschluß an die Klassifikation von HUND (Ztschr. f. Physik 33. 345; C. 1925. II. 1835) wird gezeigt, daß für alle Elemente von K bis Ga das Niveau N_{22} semiopt. ist. (Nuovo Cimento 3. 247—53. Neapel, Univ.) KRÜGER.

E. Fues, *Zur Intensität der Bandenlinien und des Affinitätsspektrums zweiatomiger Moleküle*. Vf. berechnet die nach der neuen Mechanik als Intensitätsfaktoren auftretenden Matrixelemente. (Ann. der Physik [4] 81. 281—313.) LESZYNSKI.

A. G. Shenstone, *Das Bogenspektrum des Kupfers*. Vf. gibt eine eingehende Analyse des Cu-Bogenspektrums. Es werden etwa 350 klassifizierte Linien zusammengestellt. Es sind zwei Spektren zu unterscheiden, die nur durch Kombinationen der niedrigsten Terme des einen mit höheren Termen des anderen in Verb. stehen. (Physical Review [2] 28. 449—74. Princeton Univ.) LESZYNSKI.

A. L. Narayan und K. R. Rao, *Über die Absorptions- und Serienspektren des Nickels*. Vf. geben 180 Linien des Unterwasserfunkenabsorptionsspektrums des Ni zwischen 3800 u. 2100 Å. Von den 150 Linien im von BECHERT u. SOMMER untersuchten Gebiet (bis zu 2240 Å) sind 112 von diesen klassifiziert worden (Ann. der Physik [4] 77. 351; C. 1925. II. 2129). Die Intensitätswerte erfüllen die Intensitätsregel u. die Auswahlregel für innere Quantenzahlen. Die Ergebnisse bestätigen die Deutung des Ni-Bogenspektrums durch BECHERT u. SOMMER. Das Unterwasserfunken-Absorptionsspektrum des Fe zeigt scharfe Linien zwischen 2300 u. 2100 Å, die im Schema LAPORTES (Ztschr. f. Physik 23. 135; C. 1924. II. 156) nicht enthalten sind. (Proc. Physical Soc. London 38. 354—62.)

LESZYNSKI.

Hantaro Nagaoka und Tetsugoro Futagami, *Auftreten von Harmonien bei Spektrallinien*. (Vgl. Japan. Journ. of Physics 2. 140; C. 1924. II. 1890.) Vff. geben eine Tabelle von 20 H_2 -Linien zwischen 6249,42 u. 4966,13, für die beobachtete Werte von $\lambda/2$ u. $\lambda/4$ angeführt sind. Es wird angegeben, daß für 180 H_2 -Linien Werte von $\lambda/3$ u. für 150 solche von $\lambda/4$ beobachtet wurden. Bei Hg wurden 57 Linien mit Oktaven, 12 mit $\lambda/3$ -Werten, bei Cu 70 Linien mit Oktaven beobachtet. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 153—55.)

LESZYNSKI.

Hantaro Nagaoka, Tetsugoro Futagami und Hikoichi Obata, *Mittels Hochspannung und Starkstrom angeregte Metallspektren*. Die geschilderte Methode ist von analyt. Bedeutung, da sie gestattet, mit sehr kleinen Substanzmengen Spektren zu erregen. Vf. benutzt eine Kondensatorenbatterie (450 Platten) von 1,7 Mikrofarad, die mit einem Potential von 20 Kilovolt geladen wird. Im Stromkreis befindet sich eine Selbstinduktionsspule u. eine Funkenstrecke. Die zu untersuchende Substanz befindet sich in einer Bohrung am Ende eines Kohlestabes, der in losem Kontakt mit einem zweiten Kohlestab steht. Bei Entladungen durch die Funkenstrecke fließt durch die Substanz ein Starkstrom, der sie augenblicklich zum Verdampfen bringt. Bei Metallen genügt im allgemeinen ein einzelner Funken zu einer Aufnahme. Die Methode kann für die Unters. der Zus. von Glaspulvern verwandt werden. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 161—62.)

LESZYNSKI.

Hantaro Nagaoka und Tadao Mishima, *Feinstruktur von Cadmiumlinien*. Vff. geben die Feinstruktur von 12, darunter 9 neuen, violetten Cd-Linien. Die Anregung durch Kathodenstrahlen geschieht nach der von NAGAOKA u. MISHIMA (Astrophys. Journ. 57. 86; C. 1923. III. 809) beschriebenen Methode, die Messung wird mit Hilfe von 4 Lummer-Gehreke-Quarzplatten ausgeführt. Charakterist. für die beobachteten Linien ist die scharfe Umkehr, insbesondere bei hoher D. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 201—03.)

LESZYNSKI.

Wolfgang Finkelnburg, *Absorption von Glimmer im ultravioletten Licht*. Vf. untersuchte die Absorption von Glimmer im Ultraviolett mit einem Quarzspektrographen. Es ergab sich, daß alle Glimmersorten schon in mittleren Schichten ziemlich stark absorbierten. Am geringsten absorbierten die Ruby-Arten; die Durchlässigkeitsgrenze lag bei den dünnsten Schichtdicken (0,03 mm) bei 2900 Å. Die grünen Sorten ließen bei $\frac{1}{2}$ mm Schichtdicke nur noch Spuren ultravioletten Lichts durch. Am stärksten war die Absorption bei dem in der Durchsicht tiefbraunen Madagas Amber, der schon in 0,1 mm Dicke totale ultraviolette Absorption zeigte. (Naturwissenschaften 14. 919. Bonn, Univ.)

JOSEPHY.

C. V. Ramán, *Die Doppelbrechung von kristallinen Carbonaten, Nitraten und Sulfaten*. Vf. berichtet über Verss. von **S. Venkateswaran** über die Lichterstreuerung durch konz. HNO_3 u. H_2SO_4 u. ihren wss. Lsgg. Das durch staubfreie HNO_3 zerstreute Licht ist fast unpolarisiert, was auf eine außerordentlich starke Anisotropie des HNO_3 -Mol. u. des Nitrations deutet. Konz. H_2SO_4 u. ihre wss. Lsgg. polarisieren das zerstreute Licht fast vollständig, das Sulfation ist danach fast opt. isotrop. Dieses Verh. ist ein Beweis für die Erklärung der Doppelbrechung von Carbonaten u. Nitraten

nach BRAGG (Proc. Royal Soc. London Serie A. 105. 370. 106. 346; C. 1924. I. 2858. 1925. I. 10), der im Carbonat- u. Nitration die O-Atome in einer Ebene um das zentrale C- bzw. N-Atom annimmt. In den nur sehr schwach doppelbrechenden Sulfaten liegen indessen die O-Atome tetraedr. um das Zentralatom, wodurch die opt. Isotropie erklärt wird. (Nature 118. 264—65. Calcutta [Indien].) JOSEPHY.

H. Lowery, *Die Refraktion und Dispersion von gasförmigen Schwefelkohlenstoff*. Mit dem Jaminschen Plattenkompensator werden für die Brechungsindices des gasförmigen CS_2 folgende Werte (in $[\mu - 1] \cdot 10^6$) gefunden: λ 6708 (Li): 1436, λ 6438 (Cd): 1443, λ 5791 (Hg): 1463, λ 5770 (Hg): 1464, λ 5461 (Hg): 1476, λ 5209 (Ag): 1488, λ 5086 (Cd): 5086, λ 4800 (Cd): 1514. Die Resultate lassen sich gut durch die Dispersionsformel: $\mu - 1 = 5,3530 \cdot 10^{27} / (3926,6 \cdot 10^{27} - \nu^2)$ darstellen, wobei ν die Frequenz des Lichtes ist. (Proc. Physical Soc. London 38. 470—72. Techn. Coll., Bradford.) LE.

Alb. frey, *Das Brechungsvermögen der Cellulosefasern*. Best. der Brechungsindices n_x u. n_y der anisotropen Komponente von Mischkörpern, wie Cellulosefasern setzt voraus, daß durch geeignete Wahl der Immersionsfl. u. genügend lange Imbibition vollkommene Identität der Fl. innerhalb u. außerhalb der Faser erreicht wird. Unters. rein cellul. Fasern mit parallel gerichteten Micellen (*Ramie*, *Nessel*, *Flachs*, *Titarik*, *Callotropis gigantea*) im Na-Licht unter Imbibition mit Benzylalkohol u. Zimtöl (verd. mit Amylalkohol bzw. Nelkenöl) ergab übereinstimmende Werte der Brechungsexponenten u. der Doppelbrechung, im Mittel $n_x = 1,533$, $n_y = 1,594$, $n_y - n_x = 0,061$. Mit zunehmender Verholzung (*Hanf*, *Jute*, *Kosteletzkya pentacarpa*, *Lasiosiphon speciosus*, Verdickungsleisten der *Clivia*-Spiralgefäße) oder bei Einlagerung von Pektinstoffen (Cellulosefäden der *Cobaeasamen*) sinkt n_y u. daher die Doppelbrechung beträchtlich. Ferner wurden Messungen an Fasern mit Schraubenbau (*Baumwolle*, *Adansonia digitata*, *Agave perfoliata*, *Yucca gloriosa*) ausgeführt; bei Baumwolle erhält man mit denjenigen für Gerüstcellulose ident. Werte von n_x u. n_y , wenn die Neigung der Fibrillen gegen die Faserachse zu 30° angenommen wird. (Kolloidchem. Beihefte 23. 40—50. Zürich, Techn. Hochsch.) KRÜGER.

A. Möhring, *Zur Doppelbrechung natürlicher Cellulosefasern und des Chitins*. Es werden die Formeln für die Doppelbrechung eines aus anisotropen Komponenten aufgebauten Mischkörpers mit Hilfe der Wienerschen Theorie abgeleitet u. gezeigt, daß die Abweichung der Kurve der Stäbchendoppelbrechung für anisotrope Komponenten von derjenigen für isotrope so gering ist, daß sie bei der Deutung der Erscheinungen der Doppelbrechung organisierter Substanzen vernachlässigt werden kann. — Unters. von *Ramie* u. *Urtica dioica* bei verschiedenen Wellenlängen ergab, daß die Doppelbrechung mit steigendem Brechungsexponenten der Imbibitionsfl. fällt u. offenbar ein Minimum erreicht, wenn sich die Brechungsindices der Fl. u. der Fasersubstanz nahekommen; eine Fortsetzung über das Minimum hinaus gelang jedoch nicht. Vf. nimmt an, daß Stäbchendoppelbrechung vorliegt, daß aber unter den angewandten stark lichtbrechenden Fl. keine die Fasern vollständig durchdringt. Die Fasern bestehen danach aus langgestreckten, krystallin., weitgehend parallel orientierten Bauelementen, die eine „positive Anisotropie“ besitzen. — Querschnitte durch den entkalkten *Chitinpanzer* des Hummers besitzen eine in bezug auf die Richtung der Schichtgrenzen positive Doppelbrechung; die Stärke der Doppelbrechung ist ca. 0,005. Bei Imbibition mit Kaliumquecksilberjodid fällt sie zunächst u. steigt dann wieder, wobei sie zweimal durch 0 geht; Isotropie tritt für die verschiedenen Wellenlängen nacheinander ein. Die Änderungen der Doppelbrechung sind vollkommen reversibel. Die Fl., die bei den Cellulosefasern die Doppelbrechung nicht beeinflussen, dringen bei gewöhnlicher Temp. auch in die Intermicellarräume des Chitins nur unvollständig ein. Vf. schließt, daß die in W. opt. positive einachsige Fibrille, die wahrscheinlich das Element des mkr. auflösbaren Baues des Hummerpanzers darstellt, ihrerseits aus langgestreckten, negativ einachsigen Elementen zusammengesetzt ist, durch deren

gleichsinnige Anordnung eine die negative Eigendoppelbrechung übertreffende positive Stäbchendoppelbrechung erzeugt wird. (Kolloidchem. Beihefte 23. 162—88. Elberfeld.)

KRÜGER.

Alfred Coehn und Gerd Heymer, *Zum Mechanismus photochemischer Vorgänge. V. Über Wandkatalyse bei der photochemischen Chlorwasserstoffbildung.* (IV. vgl. COEHN u. JUNG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 696; C. 1924. I. 12.) Wäre die Annahme von NORRIS (Journ. Chem. Soc. London 127. 2316; C. 1926. I. 1367) zur Deutung der Ergebnisse von COEHN u. JUNG (l. c.) über das verschiedene Verh. von feuchtem u. trockenem Cl-Knallgas, daß bei der Einw. von sichtbarem Licht auf das feuchte Gemisch eine Katalyse an der Gefäßwand eine wesentliche Rolle spiele, während bei Einw. ultravioletten Lichtes auf das trockene Gemisch das nicht der Fall sein solle, richtig, so würde nur eine geringe Anzahl derjenigen Cl-Moll., die sich aus der Lichtabsorption, ausgedrückt in Quanten, berechnen, nämlich nur die in der Feuchtigkeitsschicht der Wand enthaltenen, in Atome dissoziiert werden. Wenn der bei den trocknen Gasen im Ultraviolett beobachtete Umsatz daher rührt, daß diese Strahlung das Cl auch ohne Mitwrkg. der Wand zu dissoziieren vermag, so müßte sich die Ausbeute pro Quantum stark gesteigert finden, wenn für Cl-Dissoziation sowohl an der Wand, wie im Innern gesorgt würde, d. h., wenn man feuchtes Cl-Knallgas mit kurzwelligem Ultraviolett bestrahlen würde. Daß dabei aber nach Verss. der Vff. nicht mehr Moll. HCl entstehen, als bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht, spricht gegen die Auffassung, daß die Wandschicht bei Annahme eines derartigen Rk.-Mechanismus eine bevorzugte Stelle bildet. — Verss., die Cl-Knallgasvercinigung ganz ohne jede feste oder fl. Wand vor sich gehen zu lassen, wobei innerhalb eines kreisförmigen H-Strahls von ca. 5 cm Durchmesser ein dünner Strahl von Cl-Knallgas belichtet wurde, waren nicht entscheidend, weil nicht einwandfrei bewiesen werden konnte, daß während der Versuchsdauer kein Cl an die Gefäßwand gelangt war. — Um die Möglichkeit einer Wandrk. gänzlich auszuschließen, wurde ein Vers. unternommen (von **Otto Vaupel**), in dem der Gasstrahl völlig frei in der Luft verlief (App. vgl. Original). Er ergab, daß sich HCl in reichlicher Menge gebildet u. sich 30—35% des Cl-Knallgases zu HCl vereinigt hatten. Der trotz der hemmenden Wrkg. des Luft-O positive Ausfall des Vers. zeigt, daß die Photosynthese des HCl im sichtbaren Licht vollständig im Gasraum abläuft u. auch nicht eines auslösenden Initialvorganges an einer festen Gefäßwand bedarf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1794—98. Göttingen, Physik.-chem. Inst.) BUSCH.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Alan Newton Campbell, *Das anodische Verhalten von Ferromangan.* Vf. untersucht das anod. Verh. von *Ferromangan* in verschiedenen Elektrolyten u. unter verschiedenen Bedingungen. Als Anoden verwendet er unregelmäßige Würfel von Ferromangan, an die Kupferdrähte angelötet sind; die Lötstelle befindet sich außerhalb der Fl. — Mn u. Fe gehen in Lsg., u. es herrscht nie völlige *Passivität*. Bei Zimmertemp. ist die Passivität am stärksten in n. MnSO₄-Lsg.; das Fehlen jeglicher Passivität in n. FeCl₂-Lsg. wird auf das Vorhandensein von freier Säure zurückgeführt. Bei Erhöhung der Temp. auf 75° verschwindet die Passivität vollständig. In h. KOH bildet sich kein Manganat im Gegensatz zum Verh. von reinem Mn. Die Passivität kann durch die üblichen Methoden — Aktivierung der Anode sowie Anwendung von Wechselstrom — vermindert werden. Der Anodenschlamm ist in den meisten Fällen ziemlich schwer; bei Entw. von Gas an der Anode zerfällt diese völlig. Ferromangan ist daher nicht als unauflösbare Anode zu gebrauchen. (Trans. Faraday Soc. 22. 226—32. Aberdeen, Univ.)

EISNER.

E. Güntelberg, *Untersuchungen über Ioneninteraktion.* 1. Best. der Aktivitätskoeffizienten (A.K.) von HCl in Mischungen mit LiCl, NaCl, KCl u. CsCl, Gesamtkonz. 0,1-n. Die Messungen in Lsgg. von HCl ohne Zusatz, 0,01—0,1-n. geben A.K., die

mit den nach HÜCKEL (Physikal. Ztschr. 26. 93; C. 1925. I. 1685) berechneten gut übereinstimmen, ohne daß Vf. dessen Theorie damit zu beweisen glaubt. Die log der in den Gemischlsgg. gefundenen A.K. ändern sich linear mit der Salzkonz. — 2. Löslichkeitsbestst. von *Nitrorhodanotetramminkobaltchlorid*, $[(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{CoSCN}]\text{Cl}$ (aus *Croceokobaltchlorid* u. KCNS) in 0,1-n. HCl, LiCl, NaCl, KCl u. CsCl. Die auf Zeit 0 extrapolierten Löslichkeitswerte schließen sich in der Reihenfolge wie die zuvor gefundenen A.K. der HCl-Salz-Gemische der Atomgewichtsfolge der Alkalien an. — Die Veränderlichkeit der A.K. mit dem Konz.-Verhältnis HCl: Salz bei konstanter Gesamtkonz. beweist, daß der A.K. eines Ions nicht nur von seiner eigenen Natur u. der Totalkonz. abhängen kann, wie thermodynam. schon BRÖNSTED (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2898; C. 1924. I. 995) bewiesen hat. Zwei andere Hypothesen von BRÖNSTED l. c. u. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 877; C. 1922. III. 467) gelten nur für Mischungen mit einem gemeinsamen Ion, sie werden durch die Verss. des Vf. bestätigt. Der Zusammenhang der Theorie der spezif. Interaktion mit der Theorie der „vollständigen“ Dissoziation u. den Berechnungen von DEBYE u. HÜCKEL wird dargestellt. In einer Schlußbemerkung verwirft Vf. eine Annahme von HÜCKEL in obengenannter Arbeit. (Ztschr. f. physik. Ch. 123. 199—247. Kopenhagen.) R. K. MÜLLER.

Erwin Lehrer, *Über die magnetische Suszeptibilität der Gase und ihre Abhängigkeit von Druck und Temperatur*. (Vgl. S. 1119.) Vf. weist für O_2 zwischen 0 u. 250° die Gültigkeit des Curieschen Gesetzes nach. Für CO_2 , Ar u. H_2 ist innerhalb der Meßgenauigkeit in demselben Temp.-Bereich die spezif. *Suszeptibilität* konstant. Die durch Temp.-Differenz erzeugte Differenz der Volumsuszeptibilität erwies sich zwischen 60 u. 720 mm Hg als proportional dem Druck. Die von GLASER (Ann. der Physik [4] 78. 641; C. 1926. I. 1945) gefundene Anomalie konnte nicht nachgewiesen werden. Die Gültigkeit des Wiedemannschen Mischungsgesetzes wurde bestätigt. Die Zuverlässigkeit der benutzten modifizierten Steighöhenmethode, bei der die Kraft auf die Grenzfläche zwischen zwei verschiedenen DD. desselben Gases bestimmt wurde, kann durch Gegenüberstellung der gemessenen Absolutwerte mit bekannten Daten (WILLS u. HECTOR, Physical Review [2] 23. 209; C. 1924. II. 284) gezeigt werden. (Ann. der Physik [4] 81. 229—61. Tübingen, Physik. Inst.) LESZYNSKI.

L. C. Jackson, *Die Orientierung der Sauerstoffmolekel in einem Magnetfeld*. Vf. versuchte die Orientierung der Sauerstoffmolekel in einem Magnetfeld zu bestimmen, indem er einen feinen O_2 -Strahl mit einem Seifenfilm zusammenstoßen ließ, wobei ein System schön gefärbter stationärer Wirbel entsteht, von denen durch eine Bogenlampe ein Bild auf einem Schirm entworfen wird. Die Richtungsänderung im Magnetfeld würde sich sofort in dem Bild bemerkbar machen, u. man könnte daraus die Anzahl der nach der Quantentheorie erlaubten Orientierungen bestimmen. Dieser Versuch unterscheidet sich von denen von GERLACH u. STERN dadurch, daß hier Moll. statt Atome untersucht werden, u. vor allem dadurch, daß hier Zusammenstöße zwischen den O_2 -Moll. stattfinden. Der Vers. ließ eine Richtungsänderung nicht erkennen, das kann als Beweis dafür gelten, daß die Wahrscheinlichkeiten der möglichen Orientierungen untereinander gleich sind, so daß nach dem Zusammenstoß keine Richtung bevorzugt wird, wenn die Weglänge im Magnetfeld groß ist im Vergleich zur mittleren freien Weglänge der Moll. (Philos. Magazine [7] 1. 1193—98. London, Davy-Faraday Lab.) JOSEPHY.

E. Wedekind und W. Albrecht, *Kennzeichnung der verschiedenen Arten von Eisen-(3)-oxyden und Eisen-(3)-oxydhydraten durch ihre unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften*. I. (Vgl. WEDEKIND u. HAUSKNECHT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3763; C. 1914. I. 118.) Im allgemeinen sind die Hydroxyde der in Betracht kommenden Metalle stärker magnetisierbar als die zugehörigen wasserfreien Oxyde, wie aus nachstehender Zusammenstellung der Werte von $\gamma \cdot 10^{-6}$ zu ersehen ist:

<i>MnO</i>	<i>CoO</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>NiO</i>	<i>MnO₂</i>	<i>Cr₂O₃</i>	<i>CuO</i>
5200	5000	2000	1300	2700	2100	270
<i>Mn(OH)₂</i>	<i>Co(OH)₂</i>	<i>Fe(OH)₃</i>	<i>Ni(OH)₂</i>	<i>MnO(OH)₂</i>	<i>Cr(OH)₃</i>	<i>Cu(OH)₂</i>
13 600	13 000	10 000	4400	4300	5200	1350

Diese Ergebnisse bieten eine neue Möglichkeit, Unterschiede in den *Magnetisierungszahlen* für Konstitutionsfragen in der anorgan. Chemie zu verwerten. Wenn die Metallhydroxyde als Oxydhydrate aufzufassen wären, so müßte ihre magnet. Suszeptibilität kleiner sein als diejenige der zugehörigen wasserfreien Oxyde, wobei noch der Diamagnetismus des W. zu berücksichtigen wäre; man konnte annehmen, daß die oben angeführten Oxydhydrate wirklich definierte, der Wertigkeit der Metalle entsprechende OH-Verbb. sind. — Zur Sicherung der Ergebnisse werden die Metallhydroxyde in definierte Form, d. h. der Entfernung des adhärierenden W., gebracht u. erneut gemessen. Diese Verss. wurden zuerst mit den *Eisenoxydhydraten* vorgenommen. — Die nach verschiedenen Methoden dargestellten Eisenoxydhydrate zeigten auffallende Unterschiede in den Suszeptibilitäten. — Zunächst wurde geprüft, ob u. wie weit bereits Unterschiede in den Magnetisierungszahlen bei verschiedenen dargestellten u. verschieden behandelten wasserfreien *Eisen-(3)-oxyden* bestehen (vgl. BAUDISCH u. WELO, Philos. Magazine [6] 50. 399; C. 1925. II. 2041 u. a.). — Das gewöhnliche käufliche *Eisen-(3)-oxyd* hat nach Messungen der Vff. eine Suszeptibilität von $\chi = 28 \cdot 10^{-6}$. Vff. konnten noch weitere Eisen-(3)-oxyde magnet. definieren: Zunächst ein Eisen-(3)-oxyd, das beim Erhitzen auf 1000° aus dem nach BAUDISCH (l. c.) dargestellten entsteht, $\chi = 34 \cdot 10^{-6}$ besitzt u. grau gefärbt ist. Die gewöhnlichen, durch Glühen von gefällttem Eisenoxydhydrat dargestellten Eisen-(3)-oxyde haben $\chi = 22 \cdot 10^{-6}$. — Die von der I. G., Ludwigshafen, durch Verbrennen von *Eisenpentacarbonyl* gewonnenen Eisen-(3)-oxyde haben Suszeptibilitäten von $\chi = 220 \cdot 10^{-6}$ bis $2600 \cdot 10^{-6}$. Die beträchtlichen Differenzen sind wohl durch die unterschiedliche Herst.-Temp., vielleicht auch durch die Dauer der Erhitzung, zu erklären. Das von BAUDISCH aus seinem ferromagnet. Eisen-(3)-oxyd durch Glühen zwischen 550 u. 900° hergestellte *Fe₂O₃* hat $\chi = 83 \cdot 10^{-6}$. — Die Eisenoxydhydrate zeigten bisher folgende Regelmäßigkeiten: Sie sind stets stärker magnet. als das wasserfreie Oxyd. Die Hydrate, deren Wassergehalt zwischen 22 u. 43% liegt, zeigen eine Suszeptibilität, die mit steigendem Wassergehalt abnimmt. Die Darstellungsweise hat keinen Einfluß auf die Suszeptibilität, insofern als die von den gewöhnlichen Fällungsmethoden abweichenden Herst.-Arten zu spezif. Zahlenwerten führen. Hierher gehört der künstliche Goethit, FeO·OH (vgl. BÖHM, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 149. 203; C. 1926. I. 1518) u. das nach der Methode von HAHN u. HERTRICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1729; C. 1923. IV. 184) erhältliche Eisenoxydhydrat mit 16,6% W. — Oxydhydrate (von O. JOCHEM, Duisburg), auf die übliche Weise dargestellt, aber anschließend im Autoklaven bei wechselnden Drucken mit W. oder NaOH erhitzt, sind lufttrocken sämtlich ferromagnet.; Wassergehalt zwischen 2 u. 3%; werden sie in dünne Glasröhrchen gefüllt, in einer Spule magnetisiert u. an einem Haar aufgehängt, so wirken sie als Magnetnadeln. — In einer Tabelle werden die Werte $\chi \cdot 10^{-6}$ bei verschiedenem Wassergehalt von Eisenoxydhydraten, acetontrocken, bei 25–26° von durch Fällung mit NH₃ gewonnenen Präparaten (hellbraun), von durch Fällung mit Thiosulfat u. Natriumjodat gewonnenen (hellgelbrot) u. von FeO·OH (leuchtend gelb) zusammengestellt. Die beiden letzten Präparate sind als selbständige Eisenoxydhydratformen aufzufassen, die von den durch NH₃-Fällung dargestellten verschieden sind. Andererseits gibt sich „Fe(OH)₃“, auch wenn es den theoret. Wassergehalt hat, nicht als magnet. eindeutig definiertes Hydrat zu erkennen. — Vff. halten sich nicht für berechtigt, alle Sorten von Eisenoxyden u. Eisenoxydhydraten, die sich lediglich durch den verschiedenen Grad ihrer Magnetisierbarkeit unterscheiden, als besondere chem. Individuen zu bezeichnen. — Die

magnet. Eigenschaften u. die katalyt. gehen nicht immer Hand in Hand. Als weiteres Unterscheidungsmerkmal kann bei einigen Oxyhydraten auch das Sorptionsvermögen, besonders gegen Phosphorsäure, arsenige Säure, *Blausäure* usw. herangezogen werden. Letztere bildet mit einigen Eisenoxyhydraten schwarze, irreversible Verb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1726—30. Hann.-Münden, Forstl. Hochsch.) BUSCH.

Heinrich Carlsohn, *Über die Additivität des Schmelzpunktes bei Verbindungen*. Die von HANTZSCH u. CARLSOHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1741; C. 1925. II. 2244) mitgeteilte Beziehung zwischen dem F. einer Verb. u. den FF. ihrer Komponenten ist an weiteren Beispielen geprüft u. bestätigt worden. Danach gilt in gewissen Fällen bei Nichtelektrolyten, wenn mit Schmp._A der F. eines *m*-wertigen Elementes *A*, mit Schmp._B der F. eines *n*-wertigen Elementes *B* u. mit Schmp._{A_nB_m} der F. der Verb. *A_nB_m* bezeichnet wird, die Beziehung: $\text{Schmp.}_{A_n B_m} = (n \cdot \text{Schmp.}_A + m \cdot \text{Schmp.}_B) / (n + m)$. Vf. geht auf den Begriff der Deformation etwas näher ein. Auf Grund der F.-Beziehungen muß eine besondere Art der Vereinigung von Atomen zu einer Verb. existieren, bei der die Eigenschaften der Atome, die die Lage des F. bestimmen, erhalten bleiben u. additiv auf die Bindung des Mol. u. das Krystallgitter übertragen werden. Die Atome sind dann in einer derartigen Verb., scheinbar unverändert, chem. derart miteinander verbunden, daß einerseits ihre FF. noch erkannt werden, die Bindung aber andererseits eine sehr feste sein kann. — Vf. hat zunächst die aus den Erstarrungskurven abgeleiteten *Metallide* untersucht. Es wurden die FF. von ca. 270 sicher nachgewiesenen intermetall. Verb. berechnet u. in einer Tabelle die Verb. angegeben, deren FF. mit Erfolg berechnet werden konnten. Die Frage, ob die Regel nur aus Zufall bei 40 von 270 Verb. gilt, beantwortet Vf. damit, daß unsere Kenntnisse über die Konst. von Salzen relativ sehr gering sind, daß es bisher nicht möglich war, außer qualitativen Schlüssen, Konst. u. F. auseinander herzuleiten. Näheres vgl. Original. — Die Tatsache, die FF. von 40 genau definierten Verb. berechnen zu können, ist nicht als Zufall zu betrachten, sondern als Beweis dafür anzusehen, daß auch intermetall. Verb. sowohl von einfacher, als auch komplizierter Konst. existieren. — Von ca. 40 Alkalimetall-Metallverb. gehorcht keine der F.-Beziehung. Eine Ausnahme ist vielleicht die nicht sicher nachgewiesene Verb. KPb₄; auch B, Se, Te, As, Bi u. Hg bilden wahrscheinlich keine Verb. mit diesen Eigenschaften. Die Erdalkalimetalle weichen von den positiven Alkalimetallen bereits erheblich ab. Von 25 Mg-Verb. haben 6, von 20 Ca-Verb. 3 berechenbare FF. — Die Tendenz eines Metalles, eine Metallidverb. zu bilden, deren F. additiv berechnet werden kann, steht im Zusammenhang mit seiner Fähigkeit, als Komplexbildner zu fungieren. Die Metalle der Nebenreihen der I.—III. Gruppe vereinigen sich, außer mit anderen Metallen, häufig auch unter sich (z. B. Au-Zn) zu derartigen Verb. Ebenso verhalten sich die Erdalkali- u. Erdmetalle. — Die Metalle der V.—VIII. Gruppe können ebenfalls mit den meisten übrigen Metallen solche Verb. bilden; es sind aber keine Verb. mit berechenbarem F. gefunden worden, die aus 2 Metallen der V.—VIII. Gruppe bestehen. Besonders hervorzuheben ist die Fähigkeit zur B. solcher Verb. mit den Elementen Si, Sn u. Pb bei den Metallen der V.—VIII. Gruppe, im Gegensatz zu dem Verh. der meisten übrigen Metalle, besonders der I.—III. Nebengruppe. Während vor allem die Alkalimetalle bei der Vereinigung mit anderen Metallen fast ausschließlich intermetall. Verb. bilden, deren FF. höher liegen als die FF. ihrer Komponenten, wodurch deren Salznatur, ähnlich wie bei den Alkalihalogeniden, angezeigt wird, bilden die übrigen Elemente, vom positiven Mg an, zahlreiche Verb., deren FF. additiv aus denen der Komponenten berechnet werden können. Diese sind, wie das Pseudo-Salz Zinn-(IV)-Chlorid, Atomverb. (vgl. BILTZ, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 134. 48; C. 1924. I. 2574). Die intermetall. Verb. sind also auch entsprechend den echten u. Pseudosalzen in 2 Gruppen einzuteilen, wobei jedoch über die Konst. der Metallverb., deren FF. nicht der Regel genügen, vorläufig nichts gesagt werden kann. — Diese Ergebnisse stimmen gut mit

denen von KRAUS (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1216; C. 1923. I. 1004) u. BILTZ (l. c.) überein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1916—22. Leipzig, Univ.) BUSCH.

D. Konowalow, *Über die Verbrennungswärmen einiger Kohlenwasserstoffe*. Vf. wendet seine Formel $Q = 48,8 n \pm X - 5,3 h$ [Q = molekulare Verbrennungswärme, n = Anzahl verbrauchter O-Atome, X = Gruppenkonstante, h = Anzahl der H-Atome] (Journ. Chem. Soc. London 123. 2184; C. 1924. I. 16) auf weitere KW-stoffe [Werte von ZUBOFF-SWIETOSLAWSKI, RICHARDS-BARRY, ZELINSKY (unveröffentlicht) u. ROTH] an. X ist für Bzl. u. Homologe 15 kcal., für Styrol u. Homologe 30 kcal., für Polymethylene u. Homologe 0, für Cyclohexan u. Homologe 15 kcal., für Bicyclohexan u. Trimethylen 30 kcal. Die so berechneten Werte stimmen bis auf wenige Promille mit den gefundenen überein. Neu sind folgende *Verbrennungswärmen* von ZELINSKY:

<i>Cyclohexen</i> , C ₆ H ₁₀ ,	pro Mol. bei konstantem Druck	898,8 kcal.
<i>Methylen-cyclohexan</i> , C ₇ H ₁₂ ,	„ „ „ „	1054,9 „
<i>Bicyclohexan</i> -(0,1,3), C ₈ H ₁₆ ,	„ „ „ „	912,5 „

(C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 40—41.) W. A. ROTH.

Endre Berner, *Ein Beitrag zur Thermochemie organischer Verbindungen*. Die älteren Formeln für die Zerlegung der Verbrennungswärmen in einzelne Faktoren werden zusammengestellt (J. THOMSEN, SWIETOSLAWSKI, VON WEINBERG, FAJANS, W. HÜCKEL) u. z. T. revidiert. Daß die Energie der C-H- u. der C-C-Bindung in gesätt. u. ungesätt. KW-stoffen die gleiche ist, scheint nach den vorliegenden Unters. innerhalb der Versuchsfehler zuzutreffen; doch sind mehr u. genauere Bestst. der Verbrennungswärmen einfacher Verbb. erwünscht.

Streng vergleichbar sind nur Daten für Gase. Vf. stellt die Zahlen für isomere Stoffe krit. zusammen. Er untersucht selbst Ester der verschiedenen *Weinsäuren*, der *symm. Dimethylbernsteinsäuren*, der *symm. Diphenylbernsteinsäuren* u. die *Hydrobenzoin*, deren Konfigurationen u. sonstige Eigenschaften er zusammenstellt; um die Zahlen für die Verbrennungswärmen vergleichbar zu machen, kann man statt der schwierig zu bestimmenden Schmelzwärmen die *Lösungswärmen* benutzen.

	mol. Verbrennungswärme bei konst. Vol. kcal. ₁₆ (vac.)	korrig. für Schmelz- od. Lös.-Wärme kcal. ₁₆ (vac.)	Diff. Meso- - rac. kcal. ₁₆
<i>d</i> -Weinsäuredimethylester (fest)	618,56	621,3	} +0,7
<i>Travensäuredimethylester</i> (fest)	617,60	621,0	
<i>Mesoweinsäuredimethylester</i> (fest)	618,06	621,7	} +0,7
<i>d</i> -Weinsäurediäthylester (fl.)	930,32	930,3	
<i>Mesoweinsäurediäthylester</i> (fl.)	930,96	931,6	} +1,1
<i>rac. symm. Dimethylbernsteinsäurediäthylester</i> (fl.)	1321,49	1321,5	
<i>Mesodimethylbernsteinsäurediäthylester</i> (fl.)	1322,6	1322,6	} +1,3
<i>rac. symm. Diphenylbernsteinsäurediäthylester</i> (fest)	2448,76	2453,8	
<i>Mesodiphenylbernsteinsäurediäthylester</i> (fest)	2447,36	2455,1	} +0,9
<i>Isohydrobenzoin</i> (fest)	1718,57	1723,2	
<i>Hydrobenzoin</i> (fest)	1719,07	1724,1	} +0,9
<i>Stilben</i> (fest)	1759,0	1760,8	
<i>Isostilben</i> (fl.)	1769,2	1770,9	

Die Werte sind zuverlässiger als die früher (Norsk Kemisk etc. Tidsskrift 16. 97. 119; C. 1919. III. 777) vom Vf. angegebenen. Vf. mißt mit einem *Platinwiderstandsthermometer*, das 0,0001° sicher angibt. Die Fehlerquellen der üblichen Methode, die Verbrennungswärmen zu bestimmen, werden ausführlich diskutiert. Der *komprimierte Sauerstoff* kann kleine Mengen *Methan* enthalten. Bei den Eichungen mit *Benzoe-*

säure fand Vf. darum anfangs Wasserwerte, die mit zunehmendem O₂-Druck in der calorimetr. Bombe abnahmen, nach Reinigung des O₂ mit Pd-Asbest in der Hitze aber größer u. konstant waren; mit reinem O₂ fand er die gleichen Wasserwerte. Die Einschaltung einer die Wärme schlecht leitenden Schicht zwischen Calorimeter u. Mantel ist von Übel. Der Einfluß der Wasserverdampfung u. des Nachhinkens des Thermometers wird durchgerechnet; letztere Fehlerquelle ist bei einem Pt-Widerstandsthermometer zu vernachlässigen.

Alle Wägefehler betragen bei den Verss. des Vf.s nur wenige Hunderttausendstel; die Wägungen werden auf das Vakuum reduziert. Die Zündungswärme (Schmelzen eines ganz dünnen Pt-Drahtes) wird zu 0,8 cal bestimmt. Der Querschnitt des Calorimeters ist nicht kreisförmig, sondern der (260-mal pro Min. rotierende) Schraubenrührer bewegt sich in einem schmaleren, angesetzten Zylinder. Auch der Wassermantel wird gerührt. Eine mit Gold ausgekleidete Petersbombe wird benutzt. Das Widerstandsthermometer hat bei 0° 25,5 Ω, $R_{100} - R_0 = 9,9180 \Omega$. Die Messungen werden ähnlich wie die von E. FISCHER u. F. WREDE ausgeführt. Das Calorimeter wird mit 3700 g W. beschickt; auf dem W. schwimmt ein Metalldeckel, so daß kaum W. verdampft. Der Wärmeaustausch mit der Umgebung wird graph. ermittelt. Versuchstemp. = 18°. Stets wird der Gehalt von O₂, CO₂, H₂O berücksichtigt.

Methyl-d-tartrat F. 61,5°, Methylracemat F. 90°, Methylmesotartrat F. 114°, Äthyl-d-tartrat D.²⁰ vac. = 1,2047, $n_D^{20} = 1,4467$, Mesouweinsäure F. 58,0°, Meso-symm.-Dimethylbernsteinsäure F. 193°, rac. symm.-Dimethylbernsteinsäure F. 129°, Äthylmesodimethylsuccinat $n_D^{20} = 1,4213$, Äthyl-rac.-dimethylsuccinat $n_D^{20} = 1,4227$, Meso-symm.-diphenylbernsteinsäure F. 229—230°, Äthylmesodiphenylsuccinat F. 140°; rac. symm.-Diphenylbernsteinsäure F. 222° (mit 1 aq 183°), Äthyl-rac.-diphenylsuccinat F. 84,5°, Hydrobenzoin F. 136°, Isohydrobenzoin F. 119,5°, Stilben F. 124°. Die Unsicherheit des Wasserwertes berechnet sich zu 0,04 Promille, die der Verbrennungswärmen zu ca. 0,1 Promille. Die Lösungswärmen werden mit einem Beckmannthermometer bestimmt, das Calorimeter wird durch Messung der Lösungswärme von KBr in W. geeicht. (Archiv for Mathematik og Naturvidenskab 39. No. 6. 5—134. Trondhjem, Techn. Hochsch. Sep.)

W. A. ROTH.

J. H. Awbery und Ezer Griffiths, *Die latente Schmelzwärme einiger Metalle*. Die latente Schmelzwärme u. die mittlere spezif. Wärme bis zum Schmelzpunkt wird durch Best. der bei der Abkühlung fl. u. fester Metalle von hohen Ausgangstemp. abgegebenen Wärme gemessen. Die Best. geschieht nach der Mischungs-methode unter Verwendung großer Metallmassen (ca. 2 kg), wobei dafür Sorge getragen wird, daß das Metall erst nach dem Schließen des Calorimeters mit dem W. in Berührung kommt. Die Ergebnisse sind:

	Latente Schmelzwärme	Mittlere spezif. Wärme
Al	92,4 cal/g	0,22 (50—150°)—0,28 (550—650°)
Sb	24,3 „	0,052 (150—250°)—0,054 (550—620°)
Bi	13,0 „	0,029 (50—150°)—0,034 (150—250°)
Pb	6,3 „	0,031 (100—200°)—0,034 (200—300°)
Mg	46,5 „	0,025 (150—250°)—0,030 (550—625°)
Sn	14,6 „	0,056 (50—150°)—0,058 (150—250°)
Zn	26,6 „	0,099 (100—200°)—0,118 (300—400°)

(Proc. Physical Soc. London 38. 378—98.)

LESZYNSKI.

H. Herbst, *Über die Dampfdruckkurve des Kohlenstoffes*. (Vgl. S. 547.) Vf. entgegnet auf eine Abhandlung ALTERTHUMS (Ztschr. f. techn. Physik 6. 540; C. 1926. I. 1513). Als F. des reinsten Kohlenstoffes ist ein Wert von etwa 3800° absol. anzusehen, als Kp. ein solcher von etwa 6000° absol. (als Minimum 5350° absol.). Mit der Lichtbogenmethode kann der Kp. des Kohlenstoffes nicht bestimmt werden. Die Bogen-

lampen-Druck- u. Temp.-Kurven stellen keine Kp.-Kurven, sondern willkürliche Verdunstungskurven dar. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 467—68. Jena.) LESZYNSKI.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

C. Steinbrinck, *H. Ambronns Betätigung für die Micellartheorie bis zum Jahre 1926.* (Kolloidchem. Beihefte 23. 6—20. Lippstadt.) KRÜGER.

R. Zsigmondy, *Personliches und Sachliches zu Ambronns 70. Geburtstag. Über die kristalline Natur der Teilchen in kolloidem Golde und deren Sammelkristallisation.* (Vgl. ZSIGMONDY u. HÜCKEL, Ztschr. f. physik. Ch. 116. 291; C. 1926. I. 31.) Werden sehr feinteilige *Au-Sole* mit NaCl koaguliert, die Koagulation nach verschiedenen Zeiten durch Gelatinezusatz unterbrochen u. nach Entfernung des Fällungsmittels bei 20—40° eingetrocknet, so geben die Au-Präparate um so schmalere Interferenzlinien bei der Röntgenaufnahme, je später die Unterbrechung erfolgt. Vf. glaubt nicht, daß die Gelatine in die bei der Koagulation gebildeten Sekundärteilchen derart einzudringen vermag, daß eine spätere Zusammenkristallisation verhindert wird u. nimmt an, daß die „Sammelkristallisation“ (direkte Vereinigung kleiner Kristalle zu größeren) erst beim Eintrocknen eintritt. (Kolloidchem. Beihefte 23. 21—27. Göttingen.) KRÜGER.

James W. Mc Bain, *Die Hauptprinzipien der Kolloidchemie.* Vortrag. Übersicht über die neueren Theorien über die Struktur u. Stabilität von Solen, die elektr. Eigenschaften von Kolloiden u. a. Bei genügend sorgfältiger Herst. sind auch typ. Gallerten klar durchsichtig u. zeigen sogar im Ultramikroskop keine Strukturen oder Teilchen. (Vers. an Dibenzoylzystin, Bariummalonat, Lithiumurat.) Die Bedeutung des Donnan'schen Gleichgewichts für das Verh. der Kolloide wird vielfach überschätzt. In der Gleichung für die Massenbeweglichkeit eines Kolloidteilchen $n_1 = c_1 \cdot m_1 \cdot f_1 / \mu$ ($c_1 =$ Konz., $f_1 =$ elektr. Leitfähigkeit der Konz. 1, $\mu =$ Leitfähigkeit des ganzen Systems, $m_1 =$ Zahl der für eine Ladung vorhandenen u. bewegten Masseinheiten) ist $m_1 \cdot f_1$ u. nicht f_1 mit den Beweglichkeiten der gewöhnlichen Ionen zu vergleichen. (Kolloid-Ztschr. 40. 1—9.) KRÜGER.

Erich Heymann, *Die elektrischen Methoden zur Reinigung von Kolloiden.* Die Verf. der Elektrodialyse u. Elektroultrafiltration u. ihre Bedeutung für die schnelle Reinigung von Biokolloiden werden besprochen. (Umschau 30. 755—57.) KRÜGER.

B. Dogadkin, *Periodische Niederschlagsbildung bei Calciumphosphatsalzen.* Die Schichtenbildung der nach der Rk. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{CaHPO}_4 + 2\text{NaCl}$ entstehenden *Ca-Phosphatringe* wurde durch Diffundierenlassen des Phosphorsalzes in *CaCl₂-Gelatine* studiert u. wird an Hand von Abbildungen geschildert. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ gibt keine Ringbildung, während CaCl_2 unbedenklich durch $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ersetzt werden kann. Neben den häutchenartigen Ringen werden sog. „Saturnringe“ (vgl. metrische Skizze im Original) gebildet. Die quantitative Verfolgung der Ringbildung ergab Vergrößerung des Abstandes der einzelnen Ringe bei sinkender Konz. des einen u. konstanter Konz. des anderen Elektrolyten oder bei Zugabe von NaCl zur Gelatine. Je konzentrierter die Gelatine ist, desto weniger Ringe werden gebildet u. desto enger liegen sie beieinander. Schließlich wird der Nd. körnig u. bei einer gewissen Maximalkonz. der Gelatine werden keine Liesegang'sche Ringe mehr gebildet (z. B. bei 1-n. Na_2HPO_4 u. 0,04-n. CaCl_2 -Lsgg. liegt das Maximum bei 15%ig. Gelatine). In Agarlsgg. werden schon in 1%ig. Konz. Ringe mit zweifacher Periodizität gebildet, wobei ein Ring stets schmaler ist als der andere. Vf. ergänzt die Theorie von WO. OSTWALD (vgl. Kolloid-Ztschr. 36. 380; C. 1925. I. 2540) dahin, daß er das ausgeschiedene CaHPO_4 als ein Sol betrachtet, auf das Gelatine peptisierend wirkt u. das die üblichen Erscheinungen der Koagulation u. Adsorption zeigt. (Kolloid-Ztschr. 40. 33—41. Moskau, Timiriasew'sches Forsch. Inst.) WURSTER.

K. Jabłczyński, *Über Liesegangringe*. (Vgl. S. 170.) Vf. wertet die Erscheinungen der *Liesegangschen Ringe* an Verss. mit $AgCrO_4$ -Ringen in Gelatine mathemat. aus u. stellt Messungen an den bekannten Jahresringen in Bäumen u. Ringen von Achaten an. Die aufgestellten Gleichungen ergeben keine Parallelität der Jahresringe, wohl aber der Achatringe mit denen des $AgCrO_4$. (Kolloid-Ztschr. 40. 22—28. Warschau, Univ.) WURSTER.

H. Freundlich und **L. L. Bircumshaw**, *Über das thixotrope Verhalten von Aluminiumhydroxydgelen*. Die Erscheinung der *Thixotropie* (vgl. Kolloid-Ztschr. 32. 318; C. 1923. III. 107) wurde an einem nach CRUM aus Al-Acetat dargestellten Sol mit 12,16 g Al_2O_3 im Liter studiert. Die Umwandlung vom Sol ins Gel wird durch steigende Elektrolytkonz. des Sols (Verss. mit NaCl) beschleunigt u. durch Aminosäuren (Verss. mit Glykokoll) verhindert. Zusatz von Morin war ohne Einfluß. Thixotropie tritt bei Al_2O_3 -Solen schon bei geringerem Gehalt an kolloidal gelöstem Stoff auf als bei Fe_2O_3 -Solen. Die Unterss. der *Strömungsdoppelbrechung* des Al_2O_3 -Sols ergab eine schwach positive beim reinen Sol u. hoher Elektrolytkonz., eine stark positive bei kleinen Elektrolytkonz. Die Erscheinung wird ähnlich wie beim früher untersuchten Benzopurpurinsol (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 119. 96; C. 1926. I. 2548) mit geordneter u. ungeordneter Koagulation erklärt. (Kolloid-Ztschr. 40. 19—22. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. phys. Ch.) WURSTER.

H. Freundlich und **A. Paris**, *Zur Frage der langsamen Hydrolyse des Kaliumpentachlororutheniats*. Der zeitliche Verlauf der Hydrolyse wss. Lsgg. von *Kaliumpentachlororutheniat* wurde durch Leitfähigkeitsmessungen u. Beobachtung der Veränderungen der pH -Werte verfolgt. Es bildet sich dabei im Unterschied zu der $FeCl_3$ -Hydrolyse (vgl. Kolloid-Ztschr. 31. 165; C. 1922. III. 210) nur wenig Kolloid, dagegen entstehen bas. in Lsg. befindliche Rutheniumchloridionen von niedrigerer Wertigkeit als der des $RuCl_5$ -Ions; denn der Koagulationswert gegenüber einem Fe_2O_3 -Sol, der ursprünglich dem eines inwertigen Anions entspricht, nimmt mit der Hydrolyse zu. (Kolloid-Ztschr. 40. 16—19. Kaiser Wilhelm-Inst. Berlin-Dahlem.) WURSTER.

H. Freundlich und **Vera Birstein**, *Über einige Eigenschaften der Blaueschen Komplexsalze*. Die Adsorption von *Tri- α, α' -dipyridylferrosulfat*, $[Fe(C_{10}H_8N_2)_3]SO_4$, u. *Tri- α -phenanthrolinferrobromid*, $[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]Br_2$ (vgl. BLAU, Monatshefte f. Chemie 19. 648 [1898]) an *Blutkohle* folgt der Adsorptionsisothermie; bei gleicher Konz. wird das Dipyridylsalz 3—4-mal stärker adsorbiert als *Luteokobaltchlorid*, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, u. ca. 3-mal schwächer als *Neufuchsin*. Die Adsorption der Blaueschen Komplexsalze an *Wolle* ist ca. $\frac{1}{50}$ derjenigen an *Kohle* u. entspricht nicht der Adsorptionsisothermie. Der Koagulationswert für As_2S_3 -Sol ist sehr klein u. liegt zwischen den von FREUNDLICH u. ZEII (Ztschr. f. physik. Ch. 114. 65; C. 1925. I. 1168) gefundenen Werten für das 3- u. 4-wertige Co-Salz. Die Blaueschen Salze geben ausgesprochen unregelmäßige Reihen; sie haben, ihrer hohen Adsorbierbarkeit entsprechend, kleine Umladungskonz. u. liefern Sole mit verhältnismäßig langer Lebensdauer. Für die Adsorption an As_2S_3 gilt bei höheren Konz. die Adsorptionsisothermie; die beim Koagulationswert adsorbierten Mengen der komplexen Kationen sind untereinander u. den für andere Kationen gefundenen Werten äquivalent. Baktericide Eigenschaften besitzen die Blaueschen Salze nicht. Best. der elektr. Leitfähigkeit ihrer wss. Lsgg. bestätigt, daß diese zweiwertige Kationen enthalten. Die rote Farbe der Salze ist auch in sehr verd. Lsg. so intensiv, daß sich Dipyridyl u. Phenanthrolin zum Nachweis von Ferroionen eignen. Es gelang weder mit *Wolle*, noch mit *Hautpulver* opt. Aktivität in Lsgg. des Dipyridylsalzes hervorzurufen. Die anfänglich gut benetzende Lsg. benetzt nach kurzer Zeit — wahrscheinlich infolge Abspaltung von Dipyridyl — *Glas* u. *Quarz* sehr schlecht; Überschuß von $FeSO_4$ verhindert das Auftreten schlechter Benetzbarkeit. — Die Blaueschen Salze sind plast. u. lassen sich auf *Glas* zu dünnen, dichroit. Schichten auspolieren; die mit dem Dichroismus verbundene Doppelbrechung folgt der von ZOCHE (Naturwissen-

13. 1015; C. 1926. I. 1369) aufgestellten Regel. Die Schicht des Dipyridylsalzes ist zunächst bzgl. der Polierichtung stark positiv dichroit., beim Liegen an trockner Luft wird sie negativ dichroit. für lange Wellen. Diese auf Dehydratation eines Hydrats beruhende Änderung der opt. Eigenschaften ist auch mkr. an den kleinen hexagonalen, stark negativ dichroit. Krystallen des Dipyridylsalzes zu beobachten. Die Schicht des Phenanthrolinsalzes ist bzgl. der Polierichtung positiv dichroit., eine Umwandlung beim Trocknen findet nicht statt.

Verss. über das Verh. von Solen mit opt.-akt. Teilchen gegenüber spiegelbildlich isomeren Ionen — Koagulation von Cholesterin- oder Mastixsolen mit Salzen des d- u. l-Adrenalins oder von einem mit Chinin umgeladenen As_2S_3 -Sols mit d- u. l-Weinsäure — ergab keine Unterschiede der Koagulationswerte. (Kolloidchem. Beihefte 23. 27—40. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) KRÜGER.

Emma Jirsa, *Über die Entstehung kolloider Dispersionen bei der Elektrolyse wässriger Lösungen durch Gleich- und Wechselstrom*. Die Bedingungen für das Entstehen disperser Sole bei der Elektrolyse wss. Lsgg. werden untersucht. Durch Gleichstrom entstehen bei anod. Polarisation je nach der qualitativen Beschaffenheit des Mediums verschiedene oxydische Sole, z. B. in reiner Lauge blaues CuO u. AgO , bei Zugabe von Tellursäure mit niedrigeren Oxyden verunreinigtes rubinrotes Cu_2O_3 , bezw. citronengelbes Ag_2O_3 -Sol. Das blaue CuO ist aber in echter Lsg., auch die Entstehung von kolloidalem Ag_2O_3 läßt sich bei Sulfatzusatz verhindern. Bei der anod. Polarisation von Au in verd. H_2SO_4 tritt infolge der Hydrolyse des Goldsulfats nur Au^{+++} auf, also können auch bei sonst günstigen Bedingungen für Solbildung nur dreiwertige oxyd. Sole erwartet werden. In allen muß das Medium passivierend wirken. An der Kathode bilden sich Sole nie durch direkte Entladung auf derselben, sondern nur durch Desintegration der Kathode infolge einer sekundären Rk. zwischen ihr u. dem Zersetzungsprodukt des Elektrolyten. Bei Wechselstrom elektrolyse zwischen Ag , Au , Cu u. Pt -Elektroden bilden sich primär Sole der niedrigsten Oxyde u. nur im Fall von deren Unbeständigkeit, z. B. bei Au u. Pt sekundäre *Metallsole*. Bei Metallen, die gleichzeitig mit der Entstehung eines Sols bei der Wechselstrom-elektrolyse l. Salze bilden, entstehen nur Metallsole, z. B. bei Pb , Sn , Tl , Hg , Cd , von denen die B. des *Pb-Sols* eingehender beschrieben wird. (Kolloid-Ztschr. 40. 28—33. Prag, Lab. f. physik. Ch. Dr. F. JIRSA.) WÜRSTER.

L. L. Bircumshaw, *Die Oberflächenspannung flüssiger Metalle*. I. Zinn und Blei. Vf. bestimmte in einem eigens gebauten App. die Oberflächenspannungen von Sn u. Pb zwischen F. u. 1000° , wobei die Ergebnisse früherer Forscher teilweise bestätigt wurden. (Philos. Magazine [7] 2. 341—50. London.) LÜDER.

Jean Jacques Trillat, *Dünne Schichten. Ihre Struktur und ihre Dimensionen*. Besprechung der Arbeiten von DEVAUX, MARCELIN, ADAM, LANGMUIR u. a. (Rev. Scientifique 64. 522—28.) KRÜGER.

H. C. Hepburn, *Der Einfluß von Elektrolyten auf die Elektroendosmose*. Vf. gibt direkte elektroendosmot. Messungen in Glasdiaphragmen mit KCl -, $BaCl_2$ - u. HCl -Lsgg. unterhalb einer 0,005-molaren Konz. In Übereinstimmung mit den Resultaten KRUYTS (Kolloid-Ztschr. 22. 81; C. 1918. II. 241) wird mit steigender Konz. ein Steigen des ζ -Potentials bis zu einem Maximum, sodann ein regelmäßiges Abfallen gefunden. Wird statt des Leitfähigkeitswassers (spezif. Leitfähigkeit = 10^{-6} reziproke Ohm) gewöhnliches dest. W. ($8 \cdot 10^{-6}$) benutzt, so ergeben sich für Konz. $< 0,0007$ -molar höhere Werte; bei $BaCl_2$ kommt hierbei das Maximum völlig zum Verschwinden. Strommessungen bestätigen die Voraussage SMOLUCHOWSKIS (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau A. 182. [1903]), daß die galvan. Leitfähigkeit durch Elektroendosmose steigt. Die Anwendung der Formeln SMOLUCHOWSKIS ergibt, daß die Dicke der Doppelschicht bei steigender Konz. ein Maximum erreicht. Die negative Ladung pro Einheit der

Oberfläche steigt bis zu den höchsten untersuchten Konz. (Proc. Physical Soc. London 38. 363—77. Birkbeck Coll., London.) LESZYNSKI.

J. J. Hedges, *Die Adsorption des Wassers durch kolloide Fasern*. Vf. bestimmt die Benetzungswärme von Wolle mit verschiedenem W.-Gehalt sowie den W.-Gehalt von Wolle bei wechselndem W.-Gehalt der umgebenden Luft. Die aus der Benetzungswärme abgeleitete Absorptionswärme steht in Übereinstimmung mit der vom Kirchhoffschen Gesetz gegebenen. Die Kurven der Absorptionswärme zeigen im Gebiet geringen W.-Gehalts einen weniger steilen Abfall als von SCHLOESING (Bull. Soc. d'Encour [1893]) angegeben wurde. Wird angenommen, daß die Absorptionswärme der trockenen Wolle gleich der latenten Verdampfungswärme des W. ist, so ergibt sich ein zu hoher Wert für die Benetzungswärme beim W.-Gehalt Null. Unter Benutzung von Daten SCHLOESINGS wird die Absorptionswärme von Seide berechnet. Vf. diskutiert den Mechanismus des Adsorptionsprozesses unter Annahme einer capillaren Struktur der Wolle mit einer Porenweite von einigen mm. Aus dem Gang der Absorptionswärme sind 3 Stadien der Adsorption ohne scharfe Übergänge anzunehmen, 1. eine reine Oberflächenadsorption, 2. eine Auffüllung der Poren u. 3. bei annähernder Sättigung ein Vorgang, der an osmot. Prozesse erinnert, vielleicht auch durch chem. Adsorption zu erklären ist. (Trans. Faraday Soc. 22. 178—93. Headingley, Leeds.) LESZYNSKI.

A. Frumkin, S. Reichstein und R. Kulvarskaja, *Über Ionenadsorption an der Wasseroberfläche*. Die in einer früheren Mitt. (Ztschr. f. physik. Ch. 109. 84; C. 1924. II. 444) gefundene Adsorbierbarkeit von Anionen anorgan. Elektrolyte an der Grenzfläche Luft-Lsg. wurde durch Arbeiten mit einem aktiven organ. Kation, dem *Tetra-n-propylammoniumion* besonders deutlich gemacht. Die Adsorbierbarkeit der Anionen fällt in der Reihe $\text{ClO}_4' > \text{J}' > \text{NO}_3' > \text{Br}' > \text{Cl}' > \text{F}'$. Messungen der Oberflächenspannung stimmen dabei mit denen der Potentialdifferenzen überein. Ein Unterschied in der Adsorbierbarkeit der Kationen der verschiedenen Alkalimetalle, gemessen an den α, α, β -trichlorbuttersauren Salzen konnte dagegen nicht gefunden werden. (Kolloid-Ztschr. 40. 9—11. Karpow-Inst. Moskau.) WURSTER.

H. Lachs und Felix Lachman, *Koagulierende Wirkung gleichwertiger Ionen und ihre Radiengrößen. Adsorptionswärme von Elektrolyten*. Die koagulierende Wrkg. von Alkali- u. Erdalkalisalzen wird geprüft an den hydrophoben Solen von *Berlinerblau* u. *Antimonsäure*, deren Herst. beschrieben wird. Das Koagulationsvermögen der Alkali- bzw. Erdalkalitionen steigt von Li bis Cs, von Mg bis Ba, es ist bei Sulfaten $>$ bei Nitraten. Die an Blutkohle untersuchten molaren *Adsorptionswärmen* sind bei $\text{LiNO}_3 < \text{KNO}_3 < \text{CsNO}_3$. Die verschiedene Adsorbierbarkeit von ähnlichen Ionen wird im Anschluß an Vorstellungen von FAJANS (Ztschr. f. physik. Ch. 97. 478; C. 1921. III. 281) auf Unterschiede der Hydratationswärmen zurückgeführt. (Ztschr. f. physik. Ch. 123. 303—14. Warschau.) R. K. MÜLLER.

Michael Dubinin, *Adhäsionskräfte in Lösungen*. VII. *Über die Adsorption von Stoffen aus verdünnten wässrigen Lösungen*. (VI. vgl. SCHILOW u. PEWSNER Ztschr. f. physik. Ch. 118. 361; C. 1926. I. 2447.) Vf. untersucht die Adsorption von Elektrolyten u. Nichtelektrolyten aus verd. wss. Lsgg. u. den Einfluß der Natur des adsorbierten Stoffes auf die Adsorptionsisotherme. Als Adsorbens wurde aktivierte *Holzkohle* verwendet. — Die Adsorptionsisothermen sämtlicher untersuchten starken Elektrolyte (HCl , HBr , HJ , HNO_3 , HPO_3 , HJO_3 , KCl , KJ , KJO_3) zeigen bei niedrigen Konz. (0,001—0,003-n.) einen stark gegen die Abszissenachse konvexen Verlauf. Die Kurven sind analog u. können durch einen einzigen Parameter bestimmt werden. — Die Isothermen der untersuchten Nichtelektrolyte (*Glucose*, *Blausäure*, *arsenige Säure*) sind gegen die Abszissenachse schwach gekrümmt u. bilden ebenfalls analoge Kurven. — Die Adsorptionsisothermen von schwachen Elektrolyten (wie *Ameisensäure*, *Essigsäure*,

Milchsäure) ähneln denen der Nichtelektrolyte, was auf molekulare Adsorption dieser Stoffe hinweist. — Die untersuchten mehrbas. Säuren (H_2SO_4 , H_2SeO_4 , H_3PO_4) geben Isothermen, wie sie den starken Elektrolyten eigen sind. — Eine gemeinsame Adsorption von starken u. schwachen Elektrolyten ($HCl + C_2H_4O_2$) liefert Isothermen, die eine Übergangsform besitzen zwischen denjenigen der starken Elektrolyte u. der Nichtelektrolyte. (Ztschr. f. physik. Ch. **123**. 86—98. Moskau, Techn. Hochsch.) LASCH.

P. Pawlow, *Über die Adsorption von Säuren durch Haut im Zusammenhang mit Quellungserscheinungen*. I. Es wird die Quellung u. Säureadsorption von trockenem u. in dest. W. eingeweichtem Hautpulver in wss. HCl , H_2SO_4 u. HNO_3 verschiedener Konz. untersucht. Die scheinbaren Adsorptionsisothermen (bei denen die gleichzeitige Adsorption von W. nicht berücksichtigt wird) bestehen aus 2 ansteigenden, durch ein der Abszisse (Konzentrationsachse) fast paralleles Stück getrennten Ästen; der Anfangsteil ist gegen die Abszissenachse konkav. Der Adsorptionskoeffizient von HCl , H_2SO_4 u. HNO_3 ist von der Hautmenge u. vom Badvol. unabhängig; Vf. nimmt an, daß eine Verteilungsadsorption der Säuren zwischen der Haut u. der wss. Lsg. vorliegt, wobei die durch die Haut aufgenommene Säuremoll. oder deren Ionen mit dem Hautkollagen Solvate bilden. Die Quellungskurve der Haut hat in HCl -Lsgg. ein 2. Minimum bei Konz. von 1,8—2-n. Die stufenartige Form der scheinbaren Adsorptionsisotherme hängt mit dem Verlauf der Quellungskurve zusammen; der krummlinige Anfangsteil entspricht dem 1. Quellungsminimum (isoelekt. Punkt), der anschließende horizontale Teil dem Abfall der Quellung. Die nach der Gleichung $a_1 = e + a_0(m_1 - J)/m_0$ (e u. J = scheinbare Adsorption durch 1 g bzw. durch die Gesamtmasse der Haut, a_0 = von 1 g Haut aufgenommene g W.) berechneten Isothermen der wahren Adsorption a_1 sind für HCl u. H_2SO_4 gegen die Konzentrationsachse konkave Kurven, die sich durch Gleichungen $a_1 = k \cdot c^n$ ausdrücken lassen; die kompliziertere Form der Kurve bei HNO_3 erklärt sich wahrscheinlich durch deren höhere Lösungswrkg. für Kollagen. Die Quellungskurve einer Gallerte ist zugleich die Stabilitätskurve des Sols gegenüber dem Elektrolyt. (Kolloid-Ztschr. **40**. 73—90. Odessa.) KRÜGER.

Emil Hatschek und **R. S. Jane**, *Die Viscosität von Suspensionen starrer Teilchen und ihre Abhängigkeit vom Schergefälle*. (Vgl. S. 2396.) Suspensionen von Reisstärke in einem Gemisch von CCl_4 u. Paraffinum liquidum wurden in Konz. von 2, 4, 6 u. 8 Vol.-% bei verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten der Scherung unterworfen u. die jeweiligen Viscositäten bestimmt; diese nahmen, wie es bei Emulsoidsolen schon bekannt ist, mit abnehmendem Schergefälle zu, wobei diese Zunahme bei den höherprozentigen Suspensionen stärker in Erscheinung tritt. Da die Suspensionen nach Ansicht der Vf. keine Scherelastizität besitzen, werden die Viscositätsänderungen durch das Entstehen volumvergrößernder sogenannter „toter Räume“ nach einer Erklärung von HESS (vgl. Kolloid-Ztschr. **27**. 1; C. 1920. III. 655) gedeutet. (Kolloid-Ztschr. **40**. 53—58. London, Sir JOHN CASS Techn. Inst.) WURSTER.

Karl Schultze, *Capillarität und Benetzung*. II. (I. vgl. Kolloid-Ztschr. **37**. 10; C. 1925. II. 1939.) Die früher gemachte Beobachtung, daß die Füllung einer gemischten, zylindr., einseitig zugeschmolzenen Glascapillare mit einer Fl. von niedriger Oberflächenspannung leichter zu bewerkstelligen ist als mit einer Fl. von höherer Oberflächenspannung, wird näher begründet. Die Füllvorgänge an Capillaren aus Glas, Agar u. Gelatine werden in ihrer Abhängigkeit von deren Querschnitt, Form u. Stellung u. von der Oberflächenspannung der Fl. untersucht. Diese capillaren Füllvorgänge sind von wahren Benetzungsvorgängen, nämlich dem Ausbreiten einer Fl. auf einer ebenen Fläche zu unterscheiden. Wenn capillar durchsetzte Körnchen langsam gefüllt werden, so sind das Hemmnungen von Füllvorgängen durch Fl., keine Reibungserscheinungen. Ebenso ist das Schwimmen von Pulvern auf Fl. kein Benetzungs-, sondern ein langsamer Füllvorgang ungünstig gestellter Capillaren; das Schwimmen

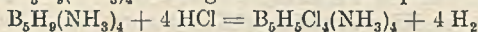
ist z. B. bei echten Capillaren am leichtesten zu erreichen, da bei ihnen keine Füllung stattfindet. (Kolloid-Ztschr. 40. 12—16. Hamburg, Hygien. Staatsinst.) WURSTER.

H. Herbst, *Über die Flüchtigkeit und Vernebelung einer Reihe organischer Stoffe.* Für die im Gelände erreichbare Konz. eines Gaskampfstoffes ist die „Flüchtigkeit“, $F_t = M \cdot p_t \cdot 10^3 / (760 \cdot v_t)$, d. h. die in 1 cbm gesätt. Dampfes bei t° enthaltenen mg des Kampfstoffes maßgebend. Die Methoden zur Messung des Dampfdrucks p_t werden besprochen. Die meisten organ. Kampfstoffe haben der Monoxylobromidkurve ähnliche Dampfdruckkurven; der Dampfdruck fällt bedeutend schneller mit der Temp. als der von NERNST revidierten Troutonschen Regel entspricht. p_t läßt sich jedoch gut nach der empir. Formel von REGNAULT, $\log p_t = a + b \cdot 0,9932(t-t_0)$ berechnen, wenn die Konstanten a u. b durch Best. von 2 möglichst weit auseinanderliegenden Kpp. ermittelt werden. Die Flüchtigkeit steigt sehr schnell mit der Temp.; bei Stoffen mit $Kp_{-760} = 250^\circ$ verdoppelt sie sich z. B. im Gebiet der Zimmertemp. bei Temperaturerhöhung um 10° . Zur Wrkg. im freien Gelände muß ein Kampfstoff mindestens eine Flüchtigkeit von ca. 100 mg/cbm bei der betreffenden Temp. haben. Für die folgenden Stoffe werden die wichtigsten Konstanten, insbesondere die Kpp. u. die nach der Mitführungsmethode bestimmten u. aus den Kpp. berechneten Flüchtigkeiten — soweit bekannt — mit Angaben über ihre Zersetzlichkeit, Unerträglichkeitsgrenze, Giftwrkg. u. a. tabellar. zusammengestellt: Cl_2 , Methylchlorid, Phosgen (Zusatz), Chlorcyan, Cyanwasserstoff (Ring), N_2O_4 , \dot{A} ., OS_2 , Acrolein, Chlf., Bromcyan, SO_2Cl_2 , CCl_4 , \dot{A} ., Bz ., Cyankohlensäuremethyl ester (Zyklon), W ., *symm.* Dichlordimethyläther (Cici), $(ClCH_2)_2O$, Chlorameisensäuremonochlormethylester + Chlorameisensäuredichlormethylester (K-Stoff), Toluol, Chlorpikrin (Klopp), $SnCl_4$, Cyankohlensäureäthylester, Chloraceton, Perchlorameisensäuremethyl ester (Perstoff), $CICO_2CCl_3$, $AsCl_3$, Monochlorbenzol, Methylarsindichlorid (Medicus), CH_3AsCl_2 , Chlorsulfonsäuremethyl ester (C-Stoff), Bromaceton (Bn-Stoff), Monobrommethylacetylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$, Monobromessigsäuremethyl ester, Allylsenföl, *symm.* Dibromdimethyläther (Bibi), $(BrCH_2)_2O$, Chlorschwefelsäureäthylester, Jodessigsäureäthylester, Jodaceton, Monobrombenzol, Äthylarsindichlorid (Dick), Bromessigsäureäthylester, Kakodyl, Tetrachlordimethylsulfid, Dimethylsulfat, Dibromdimethylsulfid (V. M.), $S(CH_2Br)_2$, Benzoylchlorid, *symm.* Dibromaceton, Benzylbromid, Dichlorsarsinvinylchlorid („Lewisite“?), $ClCH : CH \cdot AsCl_2$, Isocyanphenylidichlorid (K_2 -Stoff), $C_6H_5N : CCl_2$, Kakodylchlorid u. -cyanid, Phenylisocyanchlorid, $C_6H_5 \cdot CN \cdot Cl_2$, Nitrobenzol, Diäthylsulfat, Dibrommethyläthylketon, $CH_3CO \cdot CBr_2CH_3$, Senfgas (Dichlordiäthylsulfid, Mustardgas, Lost, V. M-Stoff), Monoxylylbromid (T-Stoff), $C_6H_4(CH_3)CH_2Br$ (techn. Gemisch von Xylylbromiden), Brompinakolin, $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_2Br$, Benzyljodid, Benzylcyanid, Tetrachloräthylsulfid (V. M.), α -Phenyl- β -nitroäthylen, Phenylarsindichlorid (Pfiffikus), $C_6H_5Cl_2As$, [β -Chloräthyl]-äthylsulfid, $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, Brombenzylcyanid, Hexachlorkohlensäuredimethylester (Hexa-Stoff), $(Cl_3C \cdot CO)_2CO$, Methylarsinoxyd (u. seine wss. Lsg.), α -Phenyl- β -nitro- α -bromäthylen, *p*-Nitrophenylarsindichlorid (Para-Stoff), Nitrobenzalchlorid, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHCl_2$, α, α -Dibrombenzylcyanid, $C_6H_5 \cdot CBr_2 \cdot CN$, Xylylendibromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2$, Phenylarsinoxyd, Methylarsindisulfid, CH_3AsS_2 , Äthylarsinoxyd, Diphenylarsinchlorid (Clark I, Blaukreuz), $(C_6H_5)_2AsCl$, Diphenylarsincyanid (Clark II, Blaukreuz), Diphenylarsinacetat (Clarkacetat), $(C_6H_5)_2As \cdot CO_2CH_3$, Diphenylarsinfluorid (Fluorelark), Diphenylarsinbromid (Bromelark), β -Naphthylarsindichlorid, $C_{10}H_7AsCl_2$. (Die Namen in den runden Klammern sind die Decknamen.) (Kolloidchem. Beihefte 23. 313—44. Jena.) KRÜGER.

B. Anorganische Chemie.

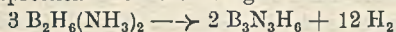
Alfred Stock und Erich Pohland, *Borwasserstoffe.* VIII. Zur Kenntnis der B_2H_6 und des B_5H_{11} . (VII. vgl. STOCK u. SIECKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 562; C. 1924. I. 2082.) Neue, von G. Ritter mit Hilfe der magnet. Präzisionschwebewage aus-

geführte Bestst. der D. des B_2H_6 ergaben für das fl. Hydrid D.₋₁₁₂ 0,447 u. für festes B_2H_6 D.₋₁₆₃ 0,577. B_2H_6 kristallisiert leicht in opt. einachsigen, wahrscheinlich hexagonalen Kristallen. — Vff. untersuchen die Einw. von NH_3 auf das als Zwischenstufe beim Übergang von B_2H_6 in $B_{10}H_{14}$ entstehende B_6H_{11} , F. —128,3 bis —129,1°, das in geringer Menge nach monatelangem Stehen von B_2H_6 bei Zimmertemp. aus diesem isoliert werden konnte. Läßt man zu verdampfendem B_2H_6 bei Zimmertemp. einen Überschuß von NH_3 hinzuströmen, so wird 1 Mol. H_2 abgespalten, u. das entstehende B_6H_9 nimmt 4 NH_3 auf. Das gebildete, nicht flüchtige Ammin entspricht in seinen Eigenschaften dem $B_6H_9(NH_3)_4$ u. reagiert mit HCl entsprechend der Gleichung:

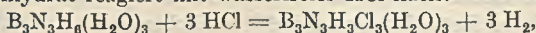


Beim Erhitzen liefert das aus B_2H_6 u. NH_3 gebildete Ammin $B_3N_3H_6$ (vgl. nachst. Ref.). Außer B_6H_{11} u. $B_{10}H_{14}$ entsteht aus B_2H_6 beim Aufbewahren in geringer Menge B_4H_{10} , das sich durch umständliches Fraktionieren isolieren läßt, F. —122°. — Mit Sauerstoff oder Luft reagiert reines B_2H_6 , im Gegensatz zu den höheren Bor- u. Siliciumhydriden, nicht. Die Einw. von H_2O (mitbearbeitet von **W. Siecke**) vollzieht sich nach der Gleichung: $B_2H_6 + 6 H_2O = 2 B(OH)_3 + 6 H_2$. Die Rk. des B_2H_6 mit *Nal-Amalgam* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 807; C. 1923. III. 592) führt zur B. eines Anlagerungsprod. $B_2H_6Na_2$ u. gleicht der B. der von **KRAUSE** u. **POLACK** (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 777; C. 1926. I. 3140) dargestellten Triphenylalkalimetallverb. — Mit NH_3 bildet das B_2H_6 unter geeigneten Versuchsbedingungen in der Kälte ein Diammin $B_2H_6(NH_3)_2$ in NH_3 ll., daraus in langen, glänzenden Nadeln kristallisierend; es zersetzt sich an der Luft langsam unter Einw. der Feuchtigkeit, brennt mit leuchtend grünem Lichte u. schmilzt bei 90° unter H_2 -Entw., die sich bei weiterem Erhitzen verstärkt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2210—15.) **SIEBERT.**

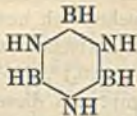
Alfred Stock und **Erich Pohland**, *Borwasserstoffe*. IX. $B_3N_3H_6$. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Die Einw. von NH_3 auf B_2H_6 , die in der Kälte zu $B_2H_6(NH_3)_2$ führt, verläuft bei erhöhter Temp. im Einschlußrohr (200°) unter B. von $B_2H_6(NH_2)_2$. Bei Anwendung von NH_3 im Überschuß verschwindet aller Wasserstoff des B_2H_6 , die B-Atome binden sich an N, u. es entsteht das auf andere Weise von **STOCK** u. **BLIX** (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3043; C. 1901. II. 1035) dargestellte Borimid, $B_2(NH)_3$, NH: B·NH·B: NH. Bei höherem Erhitzen erfolgt NH_3 -Abspaltung. — Erwärmt man das Diammin $B_2H_6(NH_3)_2$ auf 200°, so bildet sich u. a. eine leicht flüchtige, beständige Verb. von der Formel $B_3N_3H_6$, entsprechend der Gleichung:



$B_3N_3H_6$ ist eine farblose, leichtbewegliche Fl., Kp_{-760} berechnet, +53°, F. —58°; die Substanz kristallisiert opt.-einachsig in quadratisch umgrenzten Tafeln. Die von **H. Mark** ausgeführte Röntgenanalyse ergab ein linienreiches Debye-Scherrerdiagramm, das sich nicht eindeutig auswerten ließ. D.₋₅₇ (flüssig) = 0,898, D.₀ (flüssig) = 0,824, D.₋₆₅ (fest) = 1,00; Mol.-Gew. 80,2 (ber. 80,5). Die Analyse des $Br_3N_3H_6$ bietet Schwierigkeiten. Sie gelingt durch Verbrennen der Substanz mit Bleichromat im Vakuum; App. u. Einzelheiten im Original. Das Ergebnis bestätigt die Zus., die auch durch Hydrolyse u. titrimetr. Best. des B-Gehalts sichergestellt wurde. Die Hydrolyse verläuft nach der Gleichung: $B_3N_3H_6 + 9 H_2O = 3 B(OH)_3 + 3 NH_3 + 3 H_2$. $B_3N_3H_6$ hält sich bei Ausschluß von W. monatelang unverändert; es ist die beständige aller Verb. mit B-H-Bindungen. Der therm. Zerfall erfolgt nach der Bruttogleichung: $B_3N_3H_6 = 3 (BNH)_x + 3 H$. Sauerstoff wirkt bei gewöhnlicher Temp. nicht ein; bei Verbrennung des Gasgemisches scheidet sich Borsäure ab. — Durch H_2O in der Hitze erfolgt Hydrolyse, bei Eiskühlung dagegen B. einer Anlagerungsverb. $B_3N_3H_6(H_2O)_3$. Das gebildete Trihydrat reagiert mit wasserfreier HCl nach:



wobei an B gebundenes H durch Cl zersetzt wird. $B_3N_3H_6$ selbst bindet 3 Moll. HCl u. geht in das nichtflüchtige $B_3N_3H_6(HCl)_3$ über. Mit NH_3 entstehen glasige, NH_3 -



lösliche Prodd. in nicht einheitlichem Reaktionsverlauf. Die Diskussion der zahlreichen theoretisch möglichen Strukturen des $B_3N_3H_6$ zwingt zur Annahme der nebenstehenden, ringförmigen Formulierung, da eine offene Formel $H_2B:NH \cdot BH \cdot NH \cdot B:NH$ infolge der vorhandenen BH_2 -Gruppe mit der Beständigkeit des Stoffes nicht im Einklang steht, während die symmetr., ringförmige Struktur der Entstehung, den Eigenschaften u. den Rkk. der Verb. vollauf entspricht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 2215—23.) SIEBERT.

Alfred Stock und Erich Pohland, *Borwasserstoffe*. X. B_2H_5J . *Synthese des* B_4H_{10} . Mitbearbeitet von **Käte Schmidt**. (IX. vgl. vorst. Ref.) Die Darst. des B_2H_5J gelingt durch Einw. von HJ auf B_2H_6 bei 50° ohne Katalysator. B_2H_5J ist eine farblose, leichtbewegliche Fl., F. -110° , D_{-112} (fest) = 2,0; D_{-108} (flüssig) = 1,8. Die Substanz ist unbeständig, reagiert mit Hg unter B. von HgJ_2 u. zerfällt schon in der Kälte in B_2H_6 u. BJ_3 ohne H_2 -Entw., sie raucht an der Luft, riecht stechend u. wird durch H_2O rasch hydrolysiert: $B_2H_5J + 6H_2O = 2B(OH)_3 + HJ + 5H_2$. Mit Na-Amalgam bei tiefer Temp. gelingt aus 2 Moll. B_2H_5J analog der Wurtz'schen Synthese die Darst. von B_4H_{10} , F. $-120,8^\circ$. Unter der Voraussetzung, daß dem B_2H_6 die Struktur des Äthans zukommt, ist für B_4H_{10} die entsprechende des n. Butans anzunehmen. In geringen Mengen wird B_4H_{10} unmittelbar aus B_2H_6 gebildet. Der F. des BJ_3 wird zu $48,1^\circ$ berichtigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 2223—26.) SIEBERT.

Alfred Stock, *Borwasserstoffe*. XI. *Strukturformeln der Borhydride*. (X. vgl. vorst. Ref.) Die von H. MARK (vgl. Ztschr. f. Kristallogr. **62**. 103; C. **1926**. I. 10) ausgeführte Röntgenstrukturanalyse der festen Hydride, B_2H_6 , C_2H_6 u. Si_2H_6 (ergänzende apparative Angaben im Original) zeigt eine ausgesprochene Ähnlichkeit der C_2H_6 - u. B_2H_6 -Diagramme, während Si_2H_6 deutlich abweicht. Das gleiche Ergebnis hatte die von **G. Laski** ausgeführte Unters. der ultraroten Absorptionsspektren der gasförmigen Hydride. Da auch die Übereinstimmung der physikal. Konstanten, die ebenso in den Substitutionsprodd. B_2H_5Br u. C_2H_5Br , sowie B_2H_5J u. C_2H_5J zutage tritt, für die Ähnlichkeit von B_2H_6 u. C_2H_6 in struktureller u. energetischer Hinsicht spricht, ist für das B_2H_6 eine dem Äthan analoge Struktur mit 4-wertigem B anzunehmen; dementsprechend kommt dem B_4H_{10} die dem n. Butan entsprechende Struktur $H_3B \cdot BH_2 \cdot BH_2 \cdot BH_3$ zu. In anderen Hydriden ist B dem H gegenüber 3-wertig; so in B_2H_6 , $H_3B \cdot BH \cdot BH \cdot BH \cdot BH_3$, das nur an den Enden der Kette 4-wertige B-Atome enthält. Für B_5H_{11} ergibt sich die Struktur $H_3B \cdot BH_2 \cdot BH \cdot BH_2 \cdot BH_3$, für B_6H_{10} : $H_3B \cdot (BH)_4 \cdot BH_3$ u. für $B_{10}H_{14}$: $H_3B \cdot (BH)_8 \cdot BH_3$. — Zur Frage der Nomenklatur der bisher nur mit Formeln bezeichneten Borhydride läßt Vf. seinen früheren Vorschlag der Anlehnung an die C-Chemie fallen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 111; C. **1916**. I. 280) u. bezeichnet die den bekannten Hydriden zugrunde liegenden „Grenzhydride“ des dreiwertigen Bors B_nH_{n+2} (B_2H_4 , B_3H_5 , $B_{10}H_{12}$ usw.) als „Diboran“, „Triboran“, „Dekaboran“, die sich von diesem ableitenden, experimentell dargestellten H-reicheren Hydride werden als „Hydroborane“ bezeichnet, also $B_2H_6 =$ Dihydrodiboran, $B_6H_9 =$ Dihydrodipentaboran, $B_5H_{11} =$ Tetrahydrodipentaboran usw. Die Tetrahydroborane weichen in ihrem Verh. von den Dihydroboranen ab; sie schmelzen niedriger u. sind wesentlich unbeständiger als die Dihydroborane. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 2226 bis 2229. Kaiser Wilhelm-Inst. für Chemie.) SIEBERT.

Alfred Stettbacher, *Analytische Untersuchungen über das Verhalten von kaustisch gebranntem Kalk und Magnesit bei der Lagerung an der Luft*. Die Unters. ergaben, daß MgO verhältnismäßig große Mengen W. ohne chem. Bindung physikal. adsorbiert, tagelang in diesem labilen Zustand festhält u. unter energ. Trockenbedingungen wieder abgibt. Kolloidchem. Betrachtungen gemäß verdichtet sich das W. anfänglich an der Oberfläche der einzelnen Körnchen, dringt nach u. nach in das Korninnere u. geht zuletzt in den Hydroxylzustand über. Beim CaO verläuft derselbe Vorgang,

aber viel rascher. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. CaO beladen sich an der Luft fast gleich stark, die Aufnahmefähigkeit des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in der Feuchtkammer ist doppelt so groß wie die des CaO . Für die Hydrat- u. Carbonatberechnung muß der Betrag für das flüchtige W. vom Glühverlust abgezogen werden. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 1151—54. Zürich.) JU.

O. Zwjaginstsew, *Dwimangan in gediegenem Platin*. Vf. untersuchte gediegenes Pt auf das *Element 75*. Die Endprod. der chem. Behandlung, über die keine Einzelheiten angegeben sind, wurden röntgenograph. untersucht. Der Befund fiel im Gegensatz zu dem von NODDACK u. TACKE (Naturwissenschaften **13**. 567; C. **1925**. II. 796) negativ aus, obgleich Dwimangan bis 0,0003% herab sich hätte nachweisen lassen müssen. Vf. hält es nicht für wahrscheinlich, daß Dwimangan überhaupt im Platin vorkommt. (Nature **118**. 262—63. Platinum Inst., Acad. of Sciences of U. S. S. R.) JOS.

Erich Tiede und **Max Thimann**, *Pyrogene Darstellung einiger Sulfide, insbesondere von Siliciumdisulfid und Borsulfid, mit Hilfe von Aluminiumsulfid*. In Übereinstimmung mit BILTZ (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **146**. 289; C. **1925**. II. 1739) stellten Vff. fest, daß die früheren Angaben über die Gewinnung von reinem Al_2S_3 durch Sublimation nicht zutreffen (BILTZ u. CASPARI, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **71**. 182; C. **1911**. II. 430). *Aluminiumsulfid* gibt mit dem SiO_2 -haltigen Gefäßmaterial oberhalb 1100° *Siliciumdisulfid*. Vff. benutzen diese Rk. zur Darstellung verschiedener Sulfide. Die Gefäßfrage war für die Gewinnung von Siliciumdisulfid ohne Belang; die Sublimationstemp. von B- u. Pb-Sulfid liegen genügend weit von der des Si-Sulfids ab, so daß auch bei Verwendung von SiO_2 -haltigem Gerät die Isolierung dieser Sulfide möglich war. Beim Zn-Sulfid dagegen waren die sublimierten Krystalle immer mit Si-Sulfid vermengt. Bei Benutzung von Kohle- oder Graphitmaterial findet Rk. zwischen ZnO u. C statt. — *Siliciumdisulfid*, SiS_2 , aus Roh-Al-Sulfid mit Quarzsand im N-Strom bei 1200 — 1300° im aufklappbaren Silitstabofen (von MAX UHLENDORFF, Berlin-Lichtenberg); weiße Krystallnadeln. Neben dem Disulfid bildet sich auch Monosulfid. Über Unters. der Krystallform von JOHNSEN u. SEIFERT vgl. Original; D. 2,02 (bei Zimmertemp.); F. 1090° . — *Borsulfid*, B_2S_3 , aus wasserfreier Borsäure + Roh-Al-Sulfid im N-Strom bei 1200 — 1300° ; Nadeln, schwach verunreinigt mit Si-Monosulfid. — *Bleisulfid*, ebenso aus Bleioxyd u. Al_2S_3 bei 1150° ; schwarzer Beschlag. — *Zinksulfid*, B. ebenso bei ca. 1400° ; stark mit SiS_2 -Krystallen durchsetztes kristallisiertes Sublimat. Unter bestimmten Bedingungen zeigte die erhaltene Krystallmasse die dem ZnS , Cu-P eigene, starke, grüne, langanhaltende Phosphoreszenz, die erhalten blieb, wenn man mit W. das Si-Sulfid zu -Oxyd umsetzte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1703—06.) BUSCH.

Erich Tiede und **Max Thimann**, *Über phosphoreszenzfähiges, mit Kohlenstoff aktiviertes Siliciumdisulfid*. (Vgl. TIEDE u. TOMASCHEK, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **147**. 111; C. **1925**. II. 1658 u. vorst. Ref.) Vff. berichten über die Auffindung eines phosphoreszenzfähigen *Siliciumsulfids* u. haben durch systemat. Zugabe geringer Mengen der verschiedensten Stoffe zum nichtleuchtenden SiS_2 festgestellt, daß ausschließlich bei Ggw. von C-Verbb. deutliches Nachleuchten der mit der Eisenbogenlampe erregten Präparate auftrat. Die Aktivierung gelang aber nur im N-Strome, in dem entweder die fertigen SiS_2 -Krystalle unter Zugabe von C-Verbb. umsublimiert oder bei der Herst. des als Ausgangsprod. dienenden Al_2S_3 u. SiO_2 von vornherein C-Verbb. zugesetzt wurden. Bei den notwendigen, sehr hohen Temp. (ca. 1250°) wird elementarer C zur Einlagerung in SiS_2 verfügbar. Die aus Si im H_2S -Strom gewonnenen Sulfide waren auch bei C-Zusatz zum Ausgangsmaterial immer inaktiv; offenbar tritt hier der C mit dem H_2S zu flüchtigen Verbb. zusammen u. wird so den SiS_2 -Präparaten entzogen. Der N dagegen erlaubt als indifferentes Medium die Einbettung des in statu nascendi vorliegenden, auf irgendeine Weise mitgeführten C in die SiS_2 -Krystalle während der Sublimation. Durch Zugabe von Kohle u. Graphit war eine Aktivierung nicht zu erzielen. Der N selbst wirkt nicht aktivierend; durch

Umsublimieren von SiS_2 im H-Strom unter Zugabe von organ. Substanzen kam man auch zu, wenn auch abgeschwächten, Effekten. — Die akt. SiS_2 -Kristalle sind schneeweiß u. von inakt. nicht zu unterscheiden; direkter Nachweis des C gelang nicht sicher; umgekehrt ist das Auftreten von Phosphoreszenz am SiS_2 als empfindlichster qualitativer *Nachweis für C* zu verwenden. — Zur Herst. des akt. Sulfids mit geringen Mengen einer organ. Verb. wurde Zucker, Weinsäure, Phenanthren, Uranin, Terephthalsäure u. a. angewendet. Das akt. Sulfid zeigt nach der Erregung vor der Eisenbogenlampe ein helles, grünes, aber schnell abklingendes Nachleuchten, im Schwarz-W.-V.-Glas (vgl. JAECKEL, Ztschr. f. techn. Physik 7. 302) lebhaft gelbliche Fluoreszenz. Bisweilen wurde neben dem kristallisierten, grün leuchtenden Präparat Sulfid erhalten, das gelb bis orange nachleuchtete u. offenbar niedrigere Sulfide enthielt. — Die physikal. Unters. von R. TOMASCHEK ergab folgendes: SiS_2 -C zeigt grüne Phosphoreszenz, deren Dauer bei Zimmertemp. ca. $\frac{1}{4}$ Sek. beträgt. Nach 1 Sek. ist kein Nachleuchten sichtbar; beim Erwärmen tritt aber merkliches gelbgrünes Aufleuchten auf, das oberhalb Zimmertemp. noch etwas heller wird. Das Emissionsspektrum besteht aus einer gelbgrünen Bande, die von 507—615 $\mu\mu$ bei Zimmertemp. reicht; sie zerfällt in drei sehr deutlich getrennte Teilbanden; ihre Grenzen sind *b*: 615—575; *c*: 568—540; *d*: 536—507 $\mu\mu$; namentlich bei -180° tritt die Trennung sehr deutlich auf, ohne daß jedoch eine Auflösung der Teilbanden sich erkennen ließe; bei -180° tritt noch eine nicht scharf von *b* getrennte Teilbande *a*, ca. 620—660 $\mu\mu$, hinzu; außerdem ist eine 5. kurzwellige Teilbande *e*: 495—470 $\mu\mu$ von sehr geringer Intensität zu beobachten; weitere Angaben vgl. Original. — Das gelbrot leuchtende SiS_2 zeigt durchaus das gleiche Emissionsspektrum, wie das grün leuchtende; nur ist die relative Helligkeit der einzelnen Teilbanden sehr verschieden. — Die Phosphore werden auch durch Kathodenstrahlen schwach erregt. Das Auftreten der charakterist. Teilbanden in der Emission des SiS_2 -Phosphors bestätigt die schon aus der Präparation sichergestellte C-Wrkg., denn solche Teilbanden sind bisher nur in dieser Form bei den Borsäurephosphoren miteingelagerten C-Verbb. u. beim Borstickstoff-C-Phosphor beobachtet worden. Die Verwandtschaft der Elemente Si u. C dürfte, da kein weiterer Erreger aufgefunden werden konnte, von wesentlicher Bedeutung für die Phosphoreszenzeffekte sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1706 bis 1712. Berlin, Univ.)

BUSCH.

Walter Rosenhain und **A. J. Murphy**, *Mikrostruktur von Quecksilber*. Die Mikrostruktur von Hg u. solchen Amalgamen, die als Zahnfüllungen verwendet werden, wurde untersucht. Das Metall wurde in Berührung mit Glas in einem Bad von Kohlen-säureschnee u. Aceton fest gemacht u. die so erhaltene Oberfläche durch Elektrolyse in HCl angeätzt. Eine Reproduktion eines photograph. Bildes der Mikrostruktur von reinem festem Hg ist im Original wiedergegeben. (Nature 118. 261. Teddington, Middlesex, Physical Lab.)

JOSEPHY.

Rudolf Ruer und **Kurt Bode**, *Über das Kupferoxyd und das Atomgewicht des Kupfers. Entgegnung an Hrn. O. Hönigschmid*. Die Meinung von HÖNIGSCHMID (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. A. I; C. 1926. I. 1755), daß ihm der Beweis für die Oxydulfreiheit u. Gasfreiheit des von den Vff. verwendeten CuO nicht erbracht zu sein scheint, entbehren jeder Grundlage; auch die von ihm gemachten Vorschläge sind keine Verbesserungen. — Das Verf. von RICHARDS (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 1. 187) ist zur Best. sehr geringer Gasmengen in hochgeglühtem CuO nicht geeignet, ebensowenig der von SCOTT (Journ. Chem. Soc. London 71. 550) angegebene, dem gleichen Zweck dienende App. — Außer dem CuO gibt es sicher nur sehr wenige als Ausgangsmaterial für At.-Gew.-Bestst. benutzte Stoffe, deren Einheitlichkeit durch ihre konstante Zus. innerhalb eines Temp.-Bereichs von 350° hat nachgewiesen werden könnten. Zum Beweis hierfür gehen Vff. auf At.-Gew.-Bestst. von HÖNIGSCHMID u. Mitarbeitern ein, so von Fe u. Be, bei denen die Wohldefiniertheit der analysierten Stoffe nicht

exakt bewiesen wurde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1698—1703. Aachen, Techn. Hochsch.)

BUSCH.

W. Strecker und W. Daniel, *Über die Wismut- und Zinnhydride von Weeks und Druce*. Vff. haben die Verss. von WEEKS u. DRUCE (Journ. Chem. Soc. London 127. 1069. 1799; C. 1925. II. 904. 2253), die einen festen *Wismutwasserstoff*, Bi_2H_2 , erhalten haben wollen, nachgearbeitet u. festgestellt, daß die Existenz eines Hydrids mit fest gebundenem H nicht anzunehmen ist; auch die mögliche Annahme, daß die von WEEKS u. DRUCE untersuchte Substanz eine lockere Adsorptionsverb. darstellt, oder daß das Metall okkludierten H enthalte, der beim Evakuieren entweicht, bestätigte sich nicht; ebensowenig die Beobachtung, daß beim Erhitzen des als Bi_2H_2 betrachteten Prod. im H-Strom gasförmiger Wismutwasserstoff entstehen soll. Die dunklen Ndd., die WEEKS u. DRUCE erhalten, wenn sie den vermeintlichen Wismutwasserstoff durch ammoniakal. Ag-Lsg. leiten, enthalten kein Bi u. sind wohl darauf zurückzuführen, daß der Gasstrom aus der Ag-Lsg. NH_3 mitreißt, so daß sich aus der Lsg. teils Ag_2O teils Verb. NHAg_2 u. NAg_3 abscheiden. — Die gleichen Erfahrungen wie bei den Bi-Verbb. wurden auch bei den von WEEKS u. DRUCE beschriebenen Sn-Verbb. gemacht. — *Wismuttrichlorid* gibt in 15—20% ig. HCl mit Zn u. überschüssiger konz. HCl ein schwarzgraues Prod., dessen Analyse durch Erhitzen in CO_2 , wobei nur ganz minimale Gasmengen resultierten (Luft), u. nach anderen aus dem Original zu ersehenden Methoden nicht das Vorhandensein eines Hydrids ergibt. — Verss. zur Darst. des Bi-Dihydrids in alkal. Lsg. (vgl. WEEKS u. DRUCE, Nature 116. 710; C. 1926. I. 1383) gibt ein Prod., das im Gegensatz zu dem in salzsaurer Lsg. dargestellten Prod. frei von Cl war. — Verss. zur Darst. eines *Zinnetetrahydrids* oder *Zinn-dihydrids* (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 201; C. 1926. I. 2316) verliefen ebenfalls negativ. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1691—95. Marburg, Chem. Inst.) BUSCH.

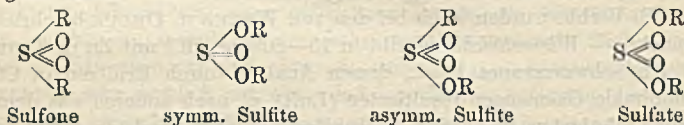
Jean Piccard, *Die Farbe des dreiwertigen Titan-Ions*. Aus Verdünnungsverss. folgt, daß das hydratisierte Ti^{III} -Ion farblos ist, u. daß die Farbe des TiCl_3 durch Elektronendeformation zu erklären ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2295—97. Cambridge, A, Massachusetts.)

LESZYNSKI.

D. Organische Chemie.

Wilhelm Strecker und Rudolf Spitaler, *Versuche zur Konstitutionsbestimmung anorganischer Verbindungen auf spektrochemischem Wege*. Die spektrochem. Unterss. erstrecken sich in erster Linie auf Verbb., in denen anorgan. Reste an organ. Radikale gebunden sind, wie die Ester anorgan. Säuren u. diesen ähnliche Verbb. Der Zugang eines Sauerstoffatoms beim Übergang eines Sulfids, $\text{R}\cdot\text{S}\cdot\text{R}$, in ein Sulfoxyd, $\text{R}\cdot\text{S}\cdot\text{OR}$, bedingt eine Erhöhung der Mol.-Refr. Überraschenderweise blieb ein analoger Unterschied im opt. Verh., der infolge des Zugangs eines O-Atoms beim Übergang von Sulfoxyd zum Sulfon u. vom symmetr. Sulfit zum Sulfat zu erwarten war, aus. Die Gruppen $-\text{S}\cdot\text{O}-$ u. $=\text{SO}_2$ sind demnach opt. völlig gleichwertig. Die von RASCHIG gemachte Annahme einer ringförmigen Bindung in der SO_2 -Gruppe vermag diese Erscheinung nicht zu erklären. Vff. nehmen an, daß in den Sulfonen u. in der Schwefelsäure die Sauerstoffatome mit doppelten Bindungen am Schwefelatom haften, u. daß die damit verbundene Erhöhung der Wertigkeit, der Übergang des 4-wertigen S in 6-wertigen Grund für eine Herabsetzung der Atomrefraktion sei. Somit wird die Erhöhung, die durch das Sauerstoffatom bewirkt wird, ausgeglichen durch die Minderung infolge stärkerer Valenzbetätigung. Durch Unters. der Sulfoxide, der Sulfone u. Ester in der Methyl-, Äthyl- u. Propylreihe wurden die Refraktionswerte der Gruppen SO , SO_2 , $(\text{SO})\text{O}$, $(\text{SO}_2)\text{OO}$ bestimmt. Aus den gefundenen Zahlen, $M_{\text{He}} = 8,590$ für SO , 8,61 für SO_2 , 9,810 für $(\text{SO})_2\text{O}$, 11,129 für $(\text{SO})\text{OO}$ u. 11,099 für $(\text{SO}_2)\text{OO}$, ließen sich die Inkremente für ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom, 1,63, u. für ein Estersauer-

stoffatom, 1,25, berechnen. Die Differenz zwischen diesen Werten u. den Refraktionswerten der einzelnen Gruppen ergibt für das S-Atom aus den Gruppen SO u. (SO)OO den Wert 6,98 u. aus den Gruppen SO₂, (SO₂)O, (SO₂)OO u. SO₃ 5,34, den höheren Wert also aus den Verbb., in denen Vff. 4-wertigen S annehmen, den tieferen aus den Verbb. mit 6-wertigem S. Die Differenz zwischen beiden Werten (1,64) deckt sich mit dem für das doppelt gebundene Sauerstoffatom errechneten Inkrement, so daß die Verringerung der Atomrefraktion des in 6-wertigen Zustand übergehenden S-Atoms den durch ein doppelt gebundenes O-Atom verursachten Zugang bei der Mol.-Refr. auszugleichen imstande ist. Das aus dem opt. Verh. der SO- u. SO₂-Gruppe zu fordernde analoge Verh. bei SO₂ u. SO₃ wird durch die Tatsache bestätigt. — Auch aus den Werten für die molekulare Dispersion geht hervor, daß in den untersuchten Verbb. die S-Atome in deutlich unterscheidbaren Wertigkeitsstufen vorhanden sind. Die Formulierung von RASCHIG, die den Schwefel-Sauerstoff-Dreiring enthält, steht mit den Ergebnissen der opt. Unters. nicht im Einklang; die beste Übereinstimmung liefern folgende Formelbilder:



Entsprechende Verhältnisse liegen bei den P-Verbb. vor. Den Formeln des neutralen Phosphits u. des Phosphats liegt 3- u. 5-wertiger P zugrunde. Die Wertigkeitssteigerung wirkt beim P noch stärker erniedrigend auf die Atomrefraktion als beim S; die Erhöhung, die das Sauerstoffatom bewirkt, wird hier sogar überkompensiert, da der Ester der Phosphorsäure eine geringere Mol.-Refr. zeigt als der Phosphorigsäureester. Das gleiche zeigt sich bei den Alkylthiophosphaten, in denen statt des O ein S-Atom an den Phosphorigsäureester angelagert wird. Auch das Ergebnis der Best. der molekularen Dispersion spricht für die Formulierung des Diäthylphosphits mit 5-wertigem P-Atom entsprechend (PO)H(OC₂H₅)₂. — Bei dem Stickstoffatom vermag die geringe Depression, die mit Steigerung der Wertigkeit eintritt, die Wirkung eines doppelt gebundenen O-Atoms nicht völlig auszugleichen, so daß die bei der opt. Unters. sich ergebende höhere Mol.-Refr. des Äthylnitrats gegenüber dem Äthylnitrit gerechtfertigt erscheint. — Durch opt. Unters. des Diäthyläthers u. Diäthylperoxyds werden die Mol.-Refr. u. Dispersion für ein Äther-Sauerstoffatom bestimmt. Die Hinzuziehung der von BRÜHL (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2847) angegebenen Werte für das Wasserstoffsuperoxyd ergibt eine gute Übereinstimmung der Werte für das Inkrement der Bindung zwischen zwei Sauerstoffatomen aus dem H₂O₂ einerseits u. dem Diäthylperoxyd andererseits, so daß man für beide Verbb. auch mit Rücksicht auf ihr ähnliches chem. Verh. die gleiche Konstitution der Sauerstoffgruppen annehmen muß, d. h. eine mehrfache, wahrscheinlich dreifache Bindung zwischen beiden O-Atomen. — Zu den opt. Unters. wurden folgende Verbb. verwandt: *Dimethylsulfid*, C₂H₆S, Kp.₇₅₈ 37,2°, *Diäthylsulfid*, C₄H₁₀S, Kp.₇₆₀ 91,9°, *Di-n-propylsulfid*, C₆H₁₄S, Kp.₇₄₅ 140°, *Dimethylsulfoxyd*, C₂H₆OS, F. 8°, *Diäthylsulfoxyd*, C₄H₁₀OS, F. 15°, *Di-n-propylsulfoxyd*, C₆H₁₄OS, F. 18°, *Dimethylsulfon*, C₂H₆O₂S, F. 109°, *Diäthylsulfon*, C₄H₁₀O₂S, F. 72°, *Di-n-propylsulfon*, C₆H₁₄O₂S, F. 29,5°, *asymm. Dimethylsulfite*, C₂H₆O₃S, aus Ag-Sulfite u. CH₃J, Kp.₇₆₀ 203°, *asymm. Diäthylsulfite*, C₄H₁₀O₃S, Kp.₇₄₅ 207°, *asymm. Di-n-propylsulfite*, C₆H₁₄O₃S, Kp.₇₄₅ 229°, *symm. Dimethylsulfite*, C₂H₆O₃S, Kp.₇₅₅ 121,5°, Kp.₁₂ 26°, *symm. Diäthylsulfite*, C₄H₁₀O₃S, Kp.₇₄₈ 155,2°; Kp.₁₃ 57°, *symm. Di-n-propylsulfite*, C₆H₁₄O₃S, Kp.₇₅₀ 194°; Kp.₁₄ 77°, *Dimethyl- u. Diäthylsulfat*, *Di-n-propylsulfat*, C₆H₁₄O₄S, Kp.₁₆ 115°, *Triäthylphosphat*, C₆H₁₅O₄P, Kp.₇₃₅ 214°, *Triäthylthiophosphat*, C₆H₁₅O₃SP, Kp.₁₂ 95,5°, *Triäthylphosphit*, C₆H₁₅O₃P, Kp.₁₂ 48,2°, *Diäthylphosphit*, C₄H₁₁O₃P, Kp.₉ 72–73°, *Äthylnitrit*, Kp.₇₅₂ 17°, *Diäthyläther* u. *Diäthylperoxyd*, C₄H₁₀O₂,

Kp.₇₄₉ 64,2°. Umfangreiche Tabellen u. Zusammenstellung der für die einzelnen Atome u. Atomgruppen neu bestimmten opt. Inkremente im Original. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1754—75. Marburg, Univ.)

SIEBERT.

Jakob Dodonow, *Bemerkungen zur Arbeit von E. Zmaczyński: Über ein neues Verfahren zum Bromieren und Jodieren von organischen Verbindungen*. Vff. wendet sich gegen die Ausführungen von ZMACZYŃSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 710; C. 1926. I. 3135) u. wahr für E. R. MAHLER die Priorität der Darst. des Bromcyans aus CIBr- u. NaCN-Lsg. Er bestreitet ZMACZYŃSKI das Recht, sich in bezug auf die Darst. des Bromcyans u. des Benzylbromids „die Beschreibung der speziellen Fälle der Anwendung des Verf.“ vorzubehalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2208—09. Saratow, Landwirtschaftl. Inst.)

SIEBERT.

John Read und Ann Mortimer Mc Math, *Neue Methode zur Erkennung potentieller optischer Aktivität*. II. *Über die optische Aktivität der Chlorbromessigsäure*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 1572; C. 1925. II. 1741.) Vff. haben die Chlorbromessigsäure von der Malonsäure aus dargestellt u. in reinerer Form erhalten als VANDERSTICHELE (Journ. Chem. Soc. London 123. 1225; C. 1924. I. 12). — Verss., die Säure mittels Brucin in die opt.-akt. Komponenten zu zerlegen, waren erfolglos, da aus allen Lsgg. ein Salz von gleichem Drehwert erhalten wird. Auch als das saure Brucinsalz der Chlorbrommalonsäure mit Nitrobenzol auf 130° erhitzt wurde, resultierte ein chlorbromessigsäures Salz von derselben Drehung. — Das *l*-Oxyhydrindaminsalz erscheint aus Essigester oder aus k. Chlf. + wenig CH₃OH in einheitlichen Platten. Dagegen scheidet sich aus h. übersätt. Chlf.-Lsg. die Hauptmenge in seidigen Nadeln aus, u. die Platten erscheinen erst später. Beide Formen drehen in CH₃OH oder Aceton gleich. Die Platten zeigen in Chlf. + wenig CH₃OH $[M]_D = -50^\circ$, in Eg. -62° , u. die Werte ändern sich nicht beim Aufbewahren oder Erhitzen. Die Nadeln sind im ersten Solvens prakt. inakt., zeigen aber nach längerer Zeit oder Erhitzen -50° ; in Eg. beträgt der Anfangswert -32° , nach Erhitzen -58° . In den Platten liegt offenbar das Salz *lB d, lS*, in den Nadeln das Salz *lB dS* vor. In CH₃OH oder Aceton racemisiert sich letzteres augenblicklich; die so erhaltenen Drehwerte sind demnach dem ersteren Salz eigen. Dieser Schluß wird dadurch gestützt, daß das analoge Salz der Dichloroessigsäure in den gleichen Solventien fast dieselben Drehwerte aufweist. Die racemisierende Wrkg. des CH₃OH wird durch Chlf. weitgehend aufgehoben, so daß in k. Chlf. + wenig CH₃OH das Salz *lB dS* opt. stabil ist. Infolge der entgegengesetzten opt. Wrkg. von Base u. Säure zeigt es keine meßbare Drehung. Ähnliches wie für Chlf. gilt für Eg. — Nur in Chlf. + höchstens Spur CH₃OH ist ein gestörtes Gleichgewicht *lB dS* \rightleftharpoons *lB lS* anzunehmen. In einer solchen h. konz. Lsg. des Salzes *lB d, lS* stellt sich ein derartiges Gleichgewicht her, u. zwar überwiegt das Salz *lB dS*, denn es kristallisiert zu 75% u. mehr aus (obige Nadeln). Das Salz *lB lS* ist nicht faßbar. — Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit denen der 1. Mitt. zeigt, daß die Atome H, Cl, Br zusammen mit CO₂H am asymm. C bedeutend beweglicher sind als zusammen mit SO₃H. Dies geht auch aus folgendem Vers. hervor: Kombiniert man die opt.-akt. Säure mit der *d, l*-Base, indem man die Salze *dB lS* u. *lB d, lS* vermischt, so verschwindet die anfängliche Drehung schon nach wenigen Min., während dies bei der Sulfonsäure erst nach über 30 Stdn. der Fall war. — Bemerkenswert ist, daß im vorliegenden Beispiel die *l*-Base die *d*-Säure bevorzugt. Eine allgemeine Regel scheint sich dafür nicht feststellen zu lassen. — Die für die Nadeln in k. Chlf. u. Eg. ermittelten Drehwerte dürften dem reinen Salz *lB dS* eigen sein. Zieht man die entsprechenden Werte des Salzes *lB d, lS* ab, so erhält man die annähernden Werte für die *d*-Säure, nämlich $[M]_D = +50^\circ$ in Chlf. u. $+30^\circ$ in Eg. — Vff. berichten noch kurz über Verss., das opt. Gleichgewicht *lB dS* \rightleftharpoons *lB lS* durch äußere Einflüsse, z. B. polarisiertes Licht, zu stören u. so eine asymm. Synthese zu verwirklichen. Dieselben waren bisher erfolglos.

Versuche. *Chlorbrommalonsäure*. Malonsäure wird in absol. Ä. unter Eiskühlung nacheinander mit 1 Br₂ u. 1 Mol. SO₂Cl₂ behandelt, Prod. über CaCl₂ u. NaOH 6 Tage trockenem Luftstrom ausgesetzt. Nadeln aus Ä. + PAe., F. 138°, ll. in W., A., Ä., höchst zerfließlich. Spaltet in wss. Lsg. schon unter 100°, im Vakuum schon bei Zimmertemp. CO₂ ab. *n. Brucinsalz*, wl. *Saures Brucinsalz*, wl. in W., Essigester, ll. in A., Aceton, Chlf., unl. in Ä. $[\alpha]_D = -15,2^\circ$ in Chlf. — *Chlorbromessigsäure*, C₂H₂O₂ClBr. Aus vorigem bei 130°. Nadeln, F. 38°, ll. in W., A., Ä., Aceton, äußerst zerfließlich. Wird von 1/10-n. NaOH in 1 Stde. zu 66% hydrolysiert. *Brucinsalz*, Nadelchen aus Aceton, wl. außer in Chlf. $[\alpha]_D = -17,0^\circ$ in Chlf. — *l-Oxyhydrindamin-d,l-chlorbromacetat*, C₁₁H₁₃O₃NClBr. Acetonlsg. der Komponenten verdampfen, Salz mit Ä. waschen. Platten aus Essigester oder wenig CH₃OH + viel Chlf., F. 165° (Zers.), fast unl. in Chlf. $[\alpha]_D = -20,0^\circ$ bezw. -56° , $[M]_D = -65^\circ$ bezw. -182° in CH₃OH bezw. Aceton. Langsame Mutarotation in Aceton. — *l-Oxyhydrindamindichloracetat*, C₁₁H₁₃O₃NCl₂, Prismen aus Aceton-CH₃OH, F. 189°. $[M]_D = -195^\circ$ in Aceton (Mutarotation). $[\alpha]_D = -24,6^\circ$, $[M]_D = -68^\circ$ in CH₃OH. — *l-Oxyhydrindamin-d-chlorbromacetat*. d,l-Salz in sehr wenig w. CH₃OH lösen, viel Chlf. zugeben, CH₃OH möglichst ganz wegkochen, nach ca. 20 Min. Nadeln abfiltrieren. F. ca. 157° (Zers.), fast unl. in Chlf. Lsg. in Aceton zeigt sofort $[M]_D = -178^\circ$, nach 36 Std. — 129°, Lsg. in CH₃OH konstant -64° . — Darst. eines Salzes der Chlorbromessigsäure mit einer opt.-inakt. Base gelang nicht. Gibt man z. B. Eg.-Lsgg. von β -Naphthylamin u. l-Oxyhydrindamin-d- oder -d,l-salz zusammen, so fällt nichts aus. — Mittels d-Oxyhydrindamin wurden die analogen Salze *dB d,lS* u. *dB lS* dargestellt, welche obigen Salzen völlig entsprechen. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2183—91.) LINDENBAUM.

John Read und Ann Mortimer Mc Math, Über die optische Zerlegung der *Chlorsulfoessigsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Diese ist schon von BACKER u. BURGERS (Journ. Chem. Soc. London 127. 233; C. 1925. I. 2367) beschrieben worden, aber Vff. vermuteten, daß genannte Autoren wegen der Neigung der *Chlorsulfoessigsäure* zur Racemisierung in wss. Lsg. keine opt. reinen Substanzen in Händen gehabt haben. Die folgende Unters. hat dies bestätigt. — Das leicht rein erhaltliche *l-Oxyhydrindamin-d-chlor-sulfoacetat* lieferte über das *Brucinsalz* ein NH₄-Salz von $[M]_D = +31^\circ$ (aus dem Oxyhydrindaminsalz berechnet +36°), während obige Autoren nur +20,5° erhalten hatten. Die Salze der *l-Säure* konnten nicht so rein gewonnen werden. Eine aus obigem NH₄-Salz mit der berechneten Menge n.-H₂SO₄ hergestellte Lsg. der freien *d-Säure* ergab für letztere $[M]_D = +76^\circ$. — Die wss. Lsgg. der *d-Säure* u. ihres NH₄-Salzes erleiden bei Verdampfung zur Trockne völlige Racemisierung. Trotzdem konnten krystallin. Präparate des opt.-akt. NH₄-Salzes erhalten werden. Als nämlich die wss. Lsg. sehr schnell verdampft wurde, zeigte der krystallisierte Rückstand, wieder in W. gel., $[M]_D = +60^\circ$, welcher Wert in ca. 12 Std. auf +29° zurückging. Als nun zur Trockne verdampft wurde, war der Rückstand opt.-inakt. Bei langsamer Verdampfung der ursprünglichen Lsg. resultiert sofort ein inakt. Rückstand. Das NH₄-Salz scheint also in zwei dynam. isomeren, verschieden stark drehenden Formen zu existieren, u. die freie Säure scheint dem höher drehenden Salz zu entsprechen. — Die l-Oxyhydrindaminsalze der akt. Säuren erfahren durch Eindampfen entsprechende Änderungen ihrer Drehwerte.

Versuche. *d,l-Chlorsulfoessigsäure*, CHCl(SO₂H)·CO₂H. Suspension des Basalzes, C₂H₅O₂ClSBa + H₂O, mit n. H₂SO₄ zerlegen. — *l-Oxyhydrindamin-d-chlorsulfoacetat*, 2C₂H₁₁ON, C₂H₃O₂ClS. Aus vorigem u. der Base in CH₃OH. Prismen, F. 203° (Zers.), ll. in W., zl. in CH₃OH, A., Eg., sonst wl. $[M]_D$: in CH₃OH -85° , nach Eindampfen -59° ; in W. -85° , nach Eindampfen -61° ; in Eg. -91° . Keine Mutarotation. — *Brucin-d-chlorsulfoacetat*. Aus vorigem mit Brucinhydrochlorid. Prismen, F. 196° (Zers.), wl. in W., Eg., Chlf., ll. in CH₃OH. $[\alpha]_D = -2^\circ$ in CH₃OH. — *Ammonium-d-chlorsulfoacetat*, C₂H₃O₂N₂ClS + H₂O. Aus vorigem mit n. NH₄OH in wss.

Suspension, Brucin mit Chlf. entfernen. Nadeln nach schnellem Eindampfen, Zers. bei 207° (d,l-Salz: 201°), ll. in W., unl. in A., Aceton. $[M]_D^{20} = +31^{\circ}$ in W. Rotationsdispersion: $\alpha_{5461} : \alpha_D = 1,177$. Keine Mutarotation. — *Benzidin-d-chlorsulfoacetat*. Aus dem Oxyhydrindaminsalz u. Benzidinacetat in Eg. Wl. in W., sonst unl. $[\alpha]_{5461}^{20} = +15,7^{\circ}$ in W. Aktivität vermindert sich langsam, verschwindet beim Eindampfen. Aus der h. wss. Lsg. krystallisieren Nadeln des rac. Salzes, Zers. bei 245° . — *l-Oxyhydrindamin-l-chlorsulfoacetat*. Aus der Mutterlauge des d-Salzes, nicht völlig von diesem trennbar. $[M]_D^{20} = -113^{\circ}$ in CH_3OH , -81° in W., nach Eindampfen -111° . — *Brucin-l-chlorsulfoacetat*, Prismen, Zers. von 206° ab, wl. in W., Eg., Chlf., in CH_3OH weniger l. als das d-Salz. — *Ammonium-l-chlorsulfoacetat*. Das reinste Präparat ergab $[M]_D^{20} = -24^{\circ}$ in W. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2192—98. Univ. of St. Andrews.)

LINDENBAUM.

Gertrude Maud Robinson und Robert Robinson, *Synthese von gewissen höheren aliphatischen Verbindungen*. II. *Über die Hydratisierung der Stearolsäure*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 175; C. 1925. I. 2302.) Schon aus den Eigenschaften der synthet. 10-Ketostearinsäure (1. Mitt.) war zu ersehen, daß das Hydratisierungsprod. der Stearolsäure ein Gemisch darstellt. Vff. haben jetzt auch die *9-Ketostearinsäure* synthetisiert. Die X-Strahlenanalyse der beiden synthet. Säuren u. des Hydratisierungsprod. (ausgeführt von **G. Shearer**) ergab, daß letzteres eine Mittelstellung zwischen den reinen Säuren einnimmt. Zu demselben Resultat gelangten Vff. mit Hilfe der therm. Analyse (Tabelle vgl. Original). Zwei nach verschiedenen Verff. gewonnene Hydratisierungsprodd. bestanden übereinstimmend aus einem Gemisch der beiden Ketosäuren mit 42,4% des 9-Isomeren. — An diesen Fall, der in besonders günstiger Weise einen Vergleich der orientierenden Wrkkg. entfernt stehender Gruppen ohne komplizierende Konjugationen ermöglicht, knüpfen Vff. theoret. Erörterungen. — Einige weitere Synthesen analog den in der 1. Mitt. beschriebenen werden mitgeteilt.

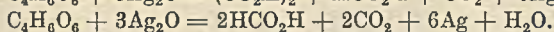
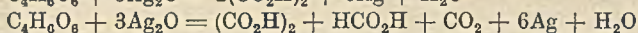
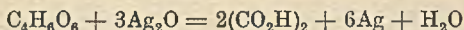
Versuche. *4-Ketomyristinsäure*, $CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CO \cdot [CH_2]_2 \cdot CO_2H$. Mittels n-Nonyljodid wird *2-Acetyl-n-undecansäureäthylester* (Kp.₄₂ 191°) dargestellt u. dessen Na-Verb. mit 3-Carbomethoxypropionylchlorid in Ä. umgesetzt. Hydrolyse nacheinander mittels k. 4%_{ig} wss. KOH (20 Stdn.), sd. 5%_{ig} H_2SO_4 (4 Stdn.) u. sd. 4%_{ig} wss. KOH (48 Stdn.). Nach Reinigung über das Na-Salz Platten aus CH_3OH , dann PAe., F. 87° (vgl. CLUTTERBUCK u. RAPER, Biochemical Journ. 19. 395; C. 1925. II. 1516). *Oxim*, Rhombocder aus Bzl.-PAe., F. 74° . — *9-Ketostearinsäure*, $CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$. Azelainsäurediäthylester wird partiell verseift, der saure Ester (Kp.₁₆ 198°, F. 32°) mit $SOCl_2$ in *3-Carbäthoxy-n-octanoylchlorid* (Kp.₂₉ 182°) übergeführt u. dieses in Ä. mit Na-2-Acetyl-n-decansäureäthylester umgesetzt. Hydrolyse mittels k. 5%_{ig} wss. KOH (6 Stdn.), sd. 5%_{ig} H_2SO_4 (24 Stdn.) u. sd. 10%_{ig} wss. KOH (6 Stdn.). Nach Reinigung über das Na-Salz (aus W.) Platten aus A., F. 83° , swl. in PAe. Das ölige Oxim wird von H_2SO_4 umgelagert zu einem *Amid*, aus CH_3OH u. Bzl., F. 79° (vgl. BEHREND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 807 [1896]). Das Amid aus der 10-Ketosäure bildet Platten aus Bzl.-PAe., F. 80° . — *10-Ketononadecansäure*, $CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot [CH_2]_9 \cdot CO_2H$. Ebenso aus 9-Carbäthoxy-n-nonanoylchlorid. Nach Entfernung von Methylmonylketon aus der angesäuerten Lsg. durch Dampfdest. Platten aus CH_3OH , F. $86-87^{\circ}$. Das Oxim liefert ein *Amid*, Platten aus CH_3OH , F. 83° . — *10-Ketobehensäure*, $CH_3 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO \cdot [CH_2]_9 \cdot CO_2H$. Aus demselben Chlorid u. Na-2-Acetyl-n-tridecansäureäthylester. Trennung von Sebacinsäure mit h. W., dann Reinigung über das Na-Salz. Platten aus CH_3OH oder PAe., F. 94° . Das Oxim liefert ein *Amid*, Platten aus CH_3OH , F. 99° . — Hydratisierung der Stearolsäure: 1. In konz. H_2SO_4 lösen, nach 12 Stdn. auf Eis. 2. Lsg. in Hexan 4 Stdn. mit konz. H_2SO_4 schütteln. Über das Na-Salz reinigen, aus PAe. umkrystallisieren, wodurch die Zus. des Gemisches keine Änderung erfährt. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2204—09. Manchester, Univ.)

LINDENBAUM.

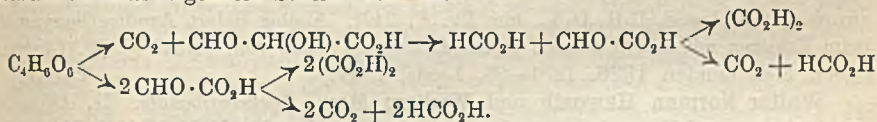
Lemoigne, *Wasserabspaltungs- und Polymerisationsprodukte der β -Oxybuttersäure*. (Vgl. S. 777.) Ausführlichere Beschreibung von Gewinnung u. Herst. schon früher erwähnter Stoffe aus *Bac. megatherium*. Die vorher mit F. 118—119° angegebene Verb. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1093; C. 1924. I. 2713) hat nach jetziger Feststellung F. 120° (Block Maquenne) u. wahrscheinlich die Zus. $C_{24}H_{36}O_{12}$, ist fast unl. auch in PAe., Bzn., Toluol, ll. in Eg., Chlf. u. Phenol, in Chlf.-Lsg. linksdrehend, $[\alpha]_D^{15-17} = -5,890$ (ca. 13%ig. Lsg.). — Die zweite Verb. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1539; C. 1926. I. 140), $(C_4H_6O_2)_n$, hat F. 156—157° (Block Maquenne), unl. auch in Aceton, Bzn., Toluol, CS_2 , l. in Chlf., Xylol, Eg. u. Phenol. Die Chlf.-Lsg., vom Aussehen von Collodium, ist linksdrehend, $[\alpha]_D^{18} = -1,94^0$ (12,88%ig. Lsg.). Die Verseifung liefert neben α -Crotonsäure (l. c.) auch β -Oxybuttersäure. Durch längeres Kochen mit A., besser bei Ggw. von HCl, entstehen krystallisierbare Prodd., darunter eins vom F. 134°, das bei Verseifung ebenfalls beide obige Säuren gibt. (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 770—82. Lille, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

Wilhelm Mohrschulz, *Zur Kenntnis der Darstellung von Glyoxylsäure aus Oxalsäure*. Vf. sucht die günstigsten Bedingungen für die Red. von Oxalsäure zu Glyoxylsäure durch Amalgame oder auf elektrolyt. Wege zu ermitteln. Für die Bewertung der einzelnen Verss. bestimmte er die Oxalsäure in Ggw. von Glyoxylsäure, indem er $CaCl_2$ in so verd. Eg. zusetzte, daß die Konz. der Glyoxylsäure 0,5% nicht überschreitet. Das abgeschiedene Ca-Oxalat wurde nach Auflösung in 10%ig. H_2SO_4 mit $KMnO_4$ titriert. Glyoxylsäure wurde als Semicarbazon gravimetr. bestimmt, da die Best. durch Umwandlung in Oxalsäure mittels Alkali um 5—10% zu niedrige Werte ergibt. Die für diese analyt. Verss. benötigte Glyoxylsäure erhielt Vf. durch Erhitzen von fester Dibrommalonsäure auf 125°, wobei in 85%ig. Ausbeute Dibromessigsäure entsteht, die ihrerseits beim Erhitzen mit 10 Teilen W. auf 140° Glyoxylsäure bildet. Der Verlauf der elektrolyt. Red. wurde in saurer u. alkal. Lsg. bei verschiedener Temp., Stromdichte, Konz. u. verschiedenem Elektrodenmaterial untersucht. Folgendes Ergebnis wurde gefunden: Die Red. gelingt nur in saurer Lsg. an Hg- oder Pb-Kathoden. Die höchste Material- u. Stromausbeute wird erreicht, wenn die Red. in 2—2,5%ig. schwefelsaurer mit Oxalsäure gesätt. Lsg. an Hg-Kathode bei einer Temp. von 10° u. einer Stromdichte von 8 A/dm² vorgenommen wird. Ein ständiger Zusatz von Oxalsäure u. Schwefelsäure ist erforderlich, da mit sinkendem Oxalsäuregehalt sich die Stromausbeute verschlechtert. Die Red. wird abgebrochen, wenn insgesamt so viel H verbraucht ist, als sich für die Red. der gesamten in Lsg. gegangenen Oxalsäure rechner. ergibt. Die Aufarbeitung des Katholyten, der neben H_2SO_4 Glyoxyl-, Glykol-, Oxal- u. Weinsäure enthält, erfolgte nach DEBUS (LIEBIGS Ann. 100. 4 [1856]). Die höchste Glyoxylsäurekonz. betrug 12,3%. Für die Red. mit Amalgamen erweist sich ein Gemisch von Na- u. Zn-Amalgam am geeignetsten. Die hiermit reduzierte HCl- oder H_2SO_4 -haltige (2-n.) Lsg. von Oxalsäure ergab etwa 93% an Glyoxylsäure ohne nennenswerte B. von Glykolsäure (0,1%). Die Aufarbeitung geschieht folgendermaßen: Bei salzsaurer Lsg. wird HCl im Vakuum abgedampft, wobei die Hauptmenge des entstandenen NaCl auskrystallisiert. Das Filtrat hiervon wird mit H_2O verdünnt, die in geringer Menge vorhandene Oxalsäure mit $CaCO_3$ u. Zn durch H_2S gefällt. Nach Filtration wird die Lsg. im Vakuum eingedampft u. die Glyoxylsäure aus dem entstandenen NaCl-haltigen Brei mit A. extrahiert. Liegt schwefelsaure Lsg. vor, wird H_2SO_4 durch $BaCO_3$ abgeschieden u. das Filtrat wie vorher aufgearbeitet. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 434—54. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) RAKOW.

Durban Roy Maxted, *Über die Oxydation der Weinsäure durch Silbersalzlösungen*. Weinsäure wird von ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. zu Oxalsäure oxydiert, jedoch entspricht die Menge der letzteren nicht der gesamten Weinsäure. Vf. hat gefunden, daß 6 Atome Ag pro Mol. Weinsäure gefällt werden unter B. von Oxalsäure, HCO_2H , CO_2 u. H_2O , entsprechend den Gleichungen:

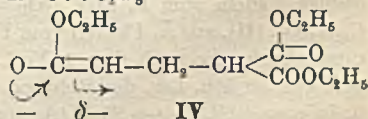
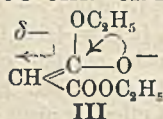
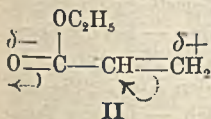
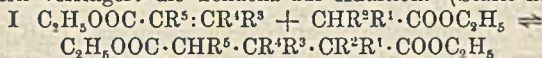


Im allgemeinen wurden 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Na-Tartrat, 63 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ u. wechselnde Mengen n. NH_4OH auf 60—62° erwärmt. Der Kolben war zur Vermeidung von NH_3 -Verlusten mit einem langen, mit Hg gefüllten U-Rohr verbunden. Meist war die Rk. in 48 Stdn. beendet, nur bei großem NH_4OH -Überschuß waren mehrere Tage erforderlich. Während Temp. u. Verdünnung keine wesentliche Rolle spielen, steigt die gebildete Oxalsäuremenge stark mit der NH_4OH -Menge. Letztere kann jedoch nicht beliebig vermehrt werden, da die Rk. dann zu langsam verläuft. Die Wrkg. kann weiter durch Zusatz von wenig NaOH erheblich gesteigert werden. Natürlich muß dann auch die NH_4OH -Menge erhöht werden, um alles Ag in Lsg. zu halten. Es hat sich jedoch gezeigt, daß in Ggw. von NaOH die Rk. mit weit größeren NH_4OH -Mengen als sonst leicht verläuft. — Vf. erörtert sodann die verschiedenen Möglichkeiten des Rk.-Verlaufs u. kommt, gestützt durch vergleichende Verss. mit Glyoxal, Glyoxylsäure u. Dioxyweinsäure, zu dem Ergebnis, daß die Oxydation der Weinsäure wahrscheinlich nach folgendem Schema verläuft:



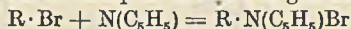
Der Gang der analyt. Unters. ist im Original ausführlich beschrieben. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2178—82. Reading, Univ.) LINDENBAUM.

Kenneth Ernest Cooper, Christopher Kelk Ingold und Edith Hilda Ingold, *Der Zusammenhang additiver Reaktionen mit tautomeren Umwandlungen. V. Die Strukturbedingungen, welche auf Beweglichkeit und Gleichgewicht in additiven Reaktionen Einfluß besitzen.* (IV. vgl. INGOLD, Journ. Chem. Soc. London 127. 469; C. 1925. II. 539.) Der Einfluß der Struktur auf Beweglichkeit u. Gleichgewicht kann im Falle der Michaelrk. (vgl. I) wie folgt formuliert werden: a) Gruppen R^1 u. R^2 . „Negative“ Gruppen, wie CN u. $COOC_2H_5$, erleichtern sowohl den direkten, wie auch den rückläufigen Prozeß, die erstere ist wirksamer bzgl. der Addition u. schwächer bzgl. der Spaltung. Alkylgruppen verhindern Addition, die Wirksamkeit steigt mit dem Mol.-Gew. b) Gruppen R^3 u. R^4 . Ggw. eines β -Substituenten, oder stärker zweier β -Substituenten, in den Acrylestern verringert die Tendenz zur Addition. (Stark negative Gruppen,



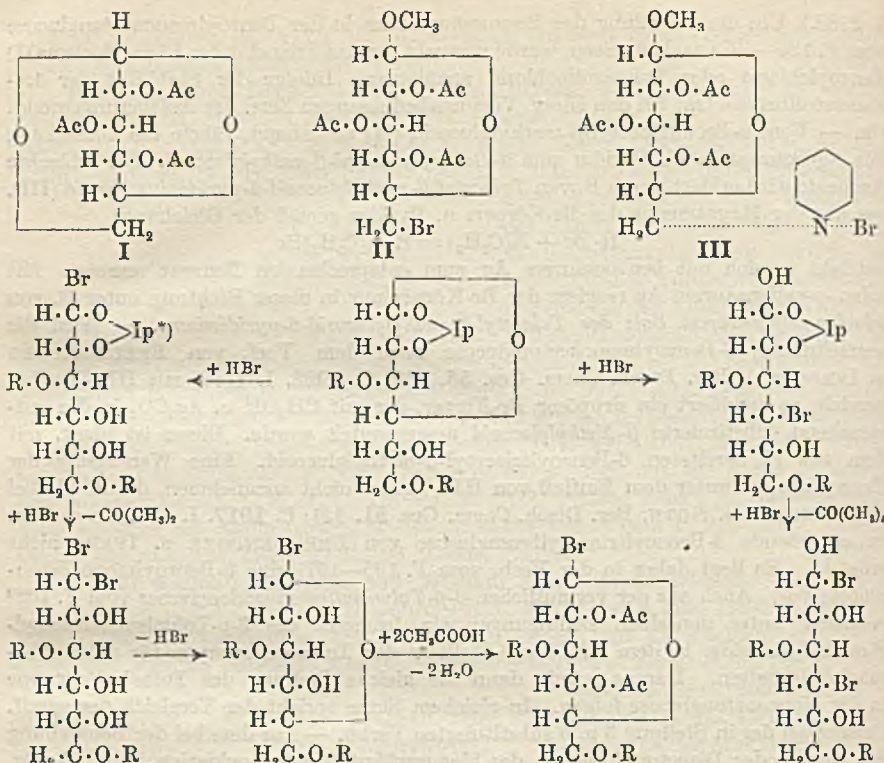
wie CN u. $COOC_2H_5$, hindern nicht, können sogar fördern). c) Gruppe R^5 . Ein α -Substituent hindert die Addition je nach der Größe u. dem polaren Charakter (siehe b). Vff. erklären diese Verhältnisse wie folgt: Vor der Addition hat das Malonestermol. sein H-Ion verloren u. befindet sich im Zustand III. Positive Ionen u. die positiven Enden „beginnend ionisierter“ Moll. werden demnach an das Kohlenstoffatom mit δ - angezogen u. dieses legt sich an das β -Atom des Acrylesters II, indem der Zug der Carbäthoxylgruppe auf die C=C-Elektronen dem β -Atom eine geringe positive Ladung gibt. Indem nun das β -Atom sich dem Malonestermol. nähert, werden die Elektronen vom Ionenrest (mit — bezeichnet) zurückgezogen u. die, zunächst sehr kleine, Elektronenveränderung geht vollständig vonstatten. Das Prod. IV ist das Ion der Additionsverb., die endgültige Verb. geschieht an dem mit δ - bezeichneten C-Atom (III).

I. 2188.) Um die 6-Stellung des Benzoesäurerestes in der Benzoylmonoacetonglucose vom F. 195—197° nachzuweisen, wurde versucht, an das Triacetat des Lävoglucosans (I) Benzoylchlorid oder Toluolsulfochlorid anzulagern. Infolge der Stabilität der 1,6-Sauerstoffbrücke trat bei den energ. Versuchsbedingungen Zers. der Anlagerungsprodd. ein. — Vom 6-Bromtriacetyl- β -methylglucosid (II) ausgehend, führte die Umsetzung mit Ag-Benzoat in sd. Pyridin zum 6-Benzoyltriacetyl- β -methylglucosid. Die schlechte Ausbeute wird erklärt durch B. von Triacetyl- β -methylglucosid-6-pyridiniumbromid (III), das aus der Hauptmenge des Br-Körpers u. Pyridin gemäß der Gleichung:



entsteht u. sich mit benzoesaurem Ag zum entsprechenden Benzoat umsetzt. Mit toluol-p-sulfonsaurem Ag reagiert der Br-Körper nur in dieser Richtung unter B. von toluol-p-sulfonsaurem Salz des Triacetyl- β -methylglucosid-6-pyridiniums. — Wird die vermeintliche 6-Benzoylmonoacetonglucose nach dem Verf. von FREUDENBERG u. IVERS (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 939; C. 1922. I. 1197) mit HBr-Eg. behandelt, so resultiert ein sirupöser Br-Körper, der mit CH_3OH u. Ag_2CO_3 in das entsprechend substituierte β -Methylglucosid umgewandelt wurde. Dieses ist ident. mit dem aus II bereiteten 6-Benzoyltriacetyl- β -methylglucosid. Eine Wanderung der Benzoylgruppe unter dem Einfluß von HBr-Eg. ist nicht anzunehmen, da die hierbei (vgl. FISCHER u. NOTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 324; C. 1917. I. 486) am ehesten zu erwartende 3-Benzoyltriacetyl bromglucose von FREUDENBERG u. IVERS nicht entsteht. Es liegt daher in der Verb. vom F. 195—197° eine 6-Benzoylmonoacetonglucose vor. Auch aus der vermutlichen 6-p-Toluolsulfomonoacetonglucose vom F. 108° resultiert unter denselben Bedingungen ein Isomeres des 3-p-Toluolsulfotriacetyl- β -methylglucosids, in dem Vff. die 6-Stellung der Toluolsulfogruppe für sehr wahrscheinlich halten. Daraus würde dann die gleiche Stellung der Toluolsulfogruppe in der Monoacetonglucose folgen. In gleichem Sinne spricht der Vergleich der spezif. Drehungen der in Stellung 3 u. 6 substituierten Verb. — Aus dem bei der Behandlung der Mono- oder Diacetonglucose u. der hier erwähnten Monoacylderivv. mit HBr-Eg. auftretenden Farbenspiel u. der B. von Substanzen mit festgebundenem Br neben solchen mit leichtbeweglichem Br u. Fehlen dieser Erscheinungen bei der dritten Toluolsulfomonoacetonglucose vom F. 132° (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2593; C. 1926. I. 2188) schließen Vff., daß in dieser Verb. nicht die furoide Ringstruktur vorliegt wie in der Monoacetonglucose u. Diacetonglucose. Da Triacetylmonoacetonglucose mit HBr-Eg. das gleiche Farbenspiel gibt wie die Muttersubstanz, also auch furoide Struktur besitzt, aber nicht die bekannte Acetobromglucose liefert, so folgt für diese Verb. eine andere als die 1,4-Sauerstoffbrücke. Da Acetobromglucose durch eindeutige Rkk. mit β -Methylglucosid u. β -Glucose verknüpft ist, so müssen alle 3 Verb. gleiche Ringstruktur besitzen. Die Annahme einer amylenoxyd. liegt am nächsten. Aus analogen Verss. folgt für das Lävoglucosan u. die 1,6-Dibromtriacetylglucose ebenfalls die pyroide Struktur. Dann muß auch das 6-Benzoyltriacetyl- β -methylglucosid u. höchstwahrscheinlich die entsprechende Toluolsulfoverb. die amylenoxyd. Struktur besitzen, d. h. bei der Behandlung der entsprechenden Derivv. der Monoacetonglucose mit HBr-Eg. springt die O-Brücke um. Der Rk.-Verlauf ist aus folgendem Schema ersichtlich. Das Farbenspiel u. die Prodd. mit festgebundenem Br sind charakter. für die Ringverlagerung. — Für die Toluolsulfomonoacetonglucose vom F. 132° nehmen Vff. ebenfalls eine 1,5-Sauerstoffbrücke an. Da das hieraus resultierende Toluolsulfotriacetylmethylglucosid weder mit dem 3- noch 6-Toluolsulfotriacetyl- β -methylglucosid ident. ist, so wird diesem Körper die Konst. einer 4-p-Toluolsulfo-1,2-isopropylidenglucose- $\langle 1,5 \rangle$ zugeschrieben.

Versuche. Eine Lsg. von 6-Benzoylmonoacetonglucose in HBr-Eg. wurde ca. 18 Stdn. bei Zimmertemp. aufbewahrt. Nach ca. 3 Stdn. kirschrote Färbung, zum Schluß blauviolett. Beim Eingießen in Eiswasser Verschwinden der Färbung



u. Ausscheidung des Br-Körpers in weißen Flocken. Weder durch Schütteln der methylalkoh. Lsg. mit Ag_2CO_3 noch durch mehrstd. Kochen wird das Br vollständig ausgetauscht. Beim Anreiben mit A. Krystalle, aus verd. A. umkrystallisiert bromfrei, F. 127° , 6-Benzoyltriacetyl- β -methylglucosid- $\langle 1,5 \rangle$, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +15,15^\circ$ (Chlf.; $c = 1,650$). Dieselbe Verb. resultiert aus 6-Bromtriacetyl- β -methylglucosid- $\langle 1,5 \rangle$ durch ca. 18-std. Kochen mit Ag-Benzoat in Pyridin. — Analog entsteht aus 6-p-Toluolsulfomonoacetonglucose das 6-Toluolsulfotriacetyl- β -methylglucosid, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{11}\text{S}$, aus A. F. 155° . $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +12,03^\circ$. (Chlf.; $c = 2,828$). — Bei der Darst. von 3-p-Toluolsulfotriacetyl- β -methylglucosid- $\langle 1,5 \rangle$ aus 3-p-Toluolsulfomonoacetonglucose verläuft die Rk. in der von FREUDENBERG u. IVERS (l. c.) beschriebenen Weise. Auch hier eine Farbenänderung über Rot u. Violett. — Äquimol. Mengen 6-Bromtriacetyl- β -methylglucosid u. toluol-p-sulfonsaures Ag in trockenem Pyridin gel. u. 3 Stdn. gekocht, geben das toluol-p-sulfonsaure Salz des Triacetyl- β -methylglucosid-6-pyridiniums, $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{O}_{11}\text{NS}$, aus Aceton Nadeln, F. $169-170^\circ$ (Zers.). $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -17,9^\circ$ (W.; $c = 3,352$). — Zwischen Acetobromglucose u. toluol-p-sulfonsaurem Ag in Pyridin findet die Rk. bei Zimmertemp. sofort statt. Es resultiert das toluol-p-sulfonsaure Salz des β -Tetracetylglucosido-1-pyridiniums, $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{O}_{12}\text{NS}$, aus A. + Ä., F. 184° (Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -22,5^\circ$ (W.; $c = 2,720$), welches sich, wie aus der Drehung hervorgeht, von der β -Glucose ableitet. Die entsprechende α -Form findet sich in den Mutterlaugen-Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +43,0^\circ$ (W.; $c = 7,052$). — Triacetylmonoacetonglucose, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_9$,

*) Ip = Isopropyliden = $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$; R = H, Acetyl-, Benzoyl- oder p-Toluolsulfogruppe; Ac = Acetyl.

aus sd. Bzn. + wenig Ä. bei langsamem Abkühlen, Nadeln. F. 75°. $[\alpha]_D^{20} = +24,6^{\circ}$ (Chlf.; $c = 3,456$). Die Umsetzung dieser Substanz mit HBr-Eg. (mitbearbeitet von **Kurt Vogl**) gibt das charakterist. Farbenspiel. Acetobromglucose konnte nicht isoliert werden. — Die aus Triacetylävoglucosan durch Einw. von HBr-Eg. entstandene *Acetobromglucose* wurde als Tetracetyl- β -methylglucosid identifiziert. Die Abscheidung des vermutlich ebenfalls entstandenen toluol-p-sulfonsauren Salzes des Triacetyl- β -methylglucosid-6-pyridiniums ist noch nicht gelungen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1836—48. Berlin, Univ.) BEREND.

Hans Pringsheim und **Arthur Beiser**, *Über eine stabile γ -Glucose (Nachtrag)*. Vff. bestätigen durch Wiederholung der Verss. zur Herst. der kürzlich beschriebenen γ -Glucose-(1,6) (vgl. PRINGSHEIM u. KOLODNY, S. 744) die damaligen Ergebnisse. Die spez. Drehung wird jedoch nun zu +105—107° gefunden, während früher +80—85° angegeben worden waren. Dieser höhere Wert wird erhalten, wenn man jedes Eindampfen in wss. Lsg. bei Wasserbadtemp. vermeidet; findet jedoch solches statt, so geht der Drehungswert bis zu +62,6° zurück. Eine mögliche Erklärung wäre die erst bei höherer Temp. einsetzende, bei gewöhnlicher Temp. durch die besondere Lage der O-Brücke behinderte Mutarotation. Unterstützt wird diese Annahme durch die Herst. zweier *Acetate* der Glucose-(1,6). Der Vers., zu einer *Acetobromglucose*-(1,6) zu gelangen, verlief negativ. Für die Einheitlichkeit der γ -Glucose spricht, daß bei ihrer Fraktionierung mit A. alle Fraktionen die gleiche Drehung zeigten. Mit Emulsion trat keine Spaltung ein.

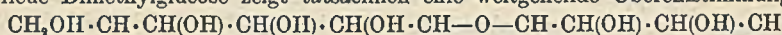
Versuche. γ -Glucose, Acetanhydrid u. CH_3COONa ergeben das α -*Acetat*, aus einer Chlf.-Lsg. mit PAe. ausgefällt. F. 105°, $[\alpha]_D^{20} = +86,5^{\circ}$ (Chlf., $c = 1,24$). Verwendet man statt CH_3COONa Chlorzink, so entsteht das β -*Acetat*, F. 120—121°. $[\alpha]_D^{20} = +118,90^{\circ}$ (Chlf.; $c = 0,858$). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2241—43. Berlin, Univ.) BEREND.

Hans Heinrich Schlubach und **Helmut Firgau**, *Über die Reaktionsfähigkeit der vierten Hydroxylgruppe der Glucose*. Um die Reaktionsfähigkeit der vierten Hydroxylgruppe der Glucose zu prüfen, haben Vff. 2,3,6-Trimethyl- β -methylglucosid mit Acyl- u. Alkylhalogeniden umgesetzt. Wie bereits früher festgestellt, setzt sich die vierte OH-Gruppe leicht mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ u. CH_3COCl um; ergänzend wurde nun festgestellt, daß auch p-Nitrobenzoylchlorid u. Toluol-p-sulfochlorid leicht reagieren. Die Einw. von Alkylhalogeniden wurde an der nach FREUDENBERG u. HIXON (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1225; C. 1923. III. 1555) bereiteten K-Verb. des 2,3,6-Trimethyl- β -methylglucosids geprüft. CH_3J tritt in Rk. unter B. von 86% 2,3,4,6-Tetramethyl- β -methylglucosid. $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, α -Acetobromglucose u. Pikrylchlorid bleiben ohne Einw. Aus diesem Verh. schließen Vff., daß die vierte OH-Gruppe keineswegs durch besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet ist, u. daß daher ihre bevorzugte Verwendung bei der B. der n. Polysaccharide einem anderen Reaktionsmechanismus zuzuschreiben ist, als ihn eine einfache Verätherung darstellt.

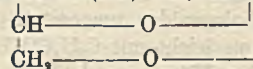
Versuche. Zur Darst. des 2,3,6-Trimethylmethylglucosids wurde Octamethyl-lactose mit methylalkoh. HCl im Autoklaven gespalten, das Spaltungsgemisch benzoyleiert, mit Ä. aufgenommen u. die Pentamethylgalaktose entfernt. Nach Entbenzoyleierung u. Hydrolyse resultierte 2,3,6-Trimethylglucose. Die Chlf.-Lsg. dieses Prod. wurde bei 15° mit HCl gesätt., 24 Stdn. bei 0° stehen gelassen u. nach Entfernung des Lösungsm. u. des HCl mit CH_3OH u. Ag_2CO_3 geschüttelt. Es resultiert das Methylglucosid. — 2,3,6-Trimethyl-4-kalium- β -methylglucosid wurde mit CH_3J , $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ u. Acetobromglucose in der Wärme behandelt. Nur mit CH_3J fand eine Umsetzung statt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2100—2102.) BEREND.

Hans Heinrich Schlubach und **Wolfgang Rauchenberger**, *Synthesen von Polysacchariden*. III. *Über die Galaktosidoglucose von E. Fischer und E. F. Armstrong*. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1184; C. 1925. II. 1952.) Entgegen der Annahme

von E. FISCHER u. E. F. ARMSTRONG hatten Vff. nachgewiesen, daß die synthet. Galaktosidoglucose nicht mit der Melibiose ident. ist (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1184; C. 1925. II. 1952), sondern sich in ihren Eigenschaften stark der Lactose nähert, ohne sie vollständig zu erreichen. Nach der hydrolyt. Spaltung der permethylierten Galaktosidoglucose erwies sich der Galaktoseteil in dem synthet. Prod. mit dem aus der natürlichen Lactose erhältlichen als ident., der Glucoseteil (Trimethylglucose) wich in seiner Drehung von der auf analogem Wege aus Lactose dargestellten 2,3,6-Trimethylglucose ab. — Durch Fraktionierung konnte nun die Glucosekomponente in eine Tri- u. eine Dimethylglucose zerlegt werden. Da die neue Trimethylglucose nicht krystallin erhalten werden konnte, wurde ihr Reduktionswert nach dem Verf. von ZEMPLÉN u. BRAUN bestimmt (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2566; C. 1926. I. 2191). Der hierfür gefundene Wert liegt infolge von Verunreinigungen zwischen dem der 2,3,6-Trimethylglucose u. 2,3,4-Trimethylglucose. Der oxydative Abbau nach der Vorschrift von IRVINE u. HIRST (vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 1218; C. 1922. III. 1331) ergab ein Prod., welches dem aus der 2,3,6-Trimethylglucose erhaltenen sehr ähnlich ist. Die Eigenschaften der höher sd., in geringer Menge erhaltenen Dimethylglucose machen es wahrscheinlich, daß ein Teil der Unstimmigkeiten in den analyt. Daten der Trimethylglucose auf eine Verunreinigung mit ihr zurückgeführt werden kann. Vff. nehmen dabei in der neuen Trimethylglucose eine nicht einheitliche 2,3,6-Trimethylglucose an. Eine starke Stütze erhält diese Annahme durch die Vers., denen zufolge sich bei der Methylierung des Disaccharids in alkal. Lsg. ein Anhydrid bildet, welches bei teilweiser Sprengung der Disaccharidbindung während der Methylierung, wie sie z. B. bei der Lactose stets beobachtet wird, *Trimethylälvoglucosan* ergibt. Entsteht bei der Lactose durch Anhydridbildung zwischen dem 1. u. 6. C-Atom des Glucoseteils ein solches Anhydrid I, so sollte daraus bei der alkal. Hydrolyse der Disaccharidbindung u. nachfolgender Methylierung das Trimethylälvoglucosan, bei der sauren Hydrolyse des permethylierten Prod. eine 2,3-Dimethylglucose entstehen. Die neue Dimethylglucose zeigt tatsächlich eine weitgehende Übereinstimmung mit



I



der von IRVINE u. SCOTT beschriebenen 2,3-Dimethylglucose (vgl. Journ. Chem. Soc. London 103. 575; C. 1913. II. 245), 2,3-Dimethylglucose + 6,52 \rightarrow + 50,9°, neue Dimethylglucose + 13,60 \rightarrow + 43,06°. Vff. halten es daher für außerordentlich wahrscheinlich, daß die Galaktosidoglucose von FISCHER u. ARMSTRONG mit der Lactose ident. ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2102—06. 1926. München, Bayr. Akad. d. Wissensch.)

BEREND.

H. Pringsheim, *Über Reversionssynthesen*. II. J. Bondi und J. Leibowitz, *Gentiobiose und Isomaltose*. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1576; C. 1924. II. 2487.) Vff. fanden, daß bei Anwendung eines Trockenpräparats von Untergärhefe der Schloßbrauerei Schöneberg bei ihren Verss. zur Gewinnung von *Revertose* die Reversion einen anderen Verlauf nimmt als bei den Verss. mit frischer Bäckerhefe. Da der größte Teil des Reversionsprod. durch Bäckerhefe nicht vergoren wurde, so konnte dieser Teil nicht aus Maltose u. Revertose bestehen. Das entstandene Prod. wurde als *Gentiobiose* durch B. von Gentiobiosazon, F. 179—181°, u. β -Oktacetyl-gentiobiose, F. 192°, identifiziert. Derselbe Hefeauszug spaltet den Zucker wieder in Glucose. Die neue *Gentiobiase* ist daher von der Amygdalase, die Gentiobiose nicht spaltet, vollkommen verschieden. Ferner folgt, daß *Revertose* u. *Gentiobiose* nicht ident. sind. Ein Vergleich der Konstanten der *Isomaltose* u. der *Revertose* läßt eine Identität dieser beiden Disaccharide vermuten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1983—86. Berlin, Univ.)

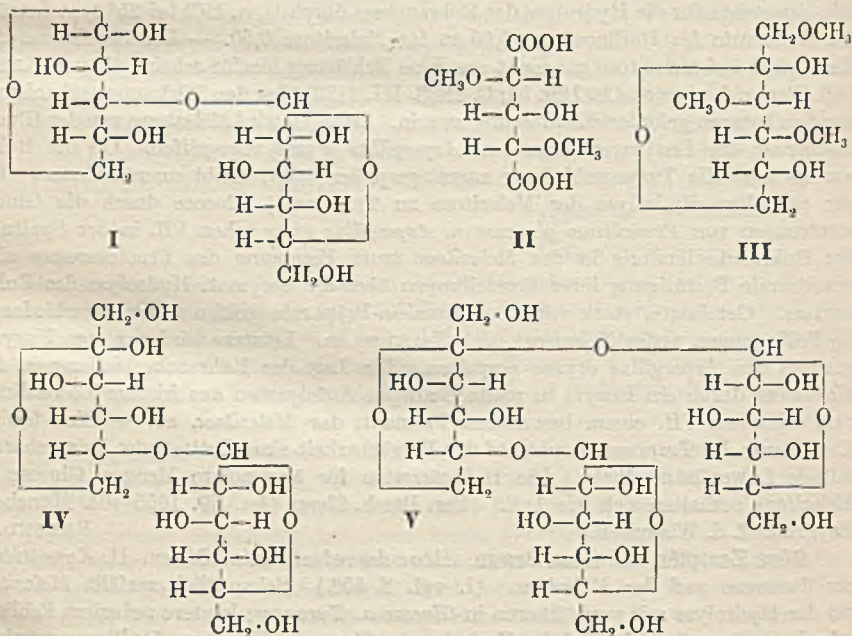
BEREND.

Richard Kuhn und **Georg Ernst von Grundherr**, *Die Konstitution der Melezitose und Turanose*. Vff. bestätigen durch enzymat. Abbau die Ergebnisse TANRETS (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1424; C. **1906**. II. 424) bzgl. der Zus. der *Melezitose*; aus 2 Moll. Glucose u. 1 Mol. Fructose. Ferner fanden sie, daß das Gemisch von *Turanose* u. *Glucose*, das bei gelinder Hydrolyse von *Melezitose* entsteht, nach der Titration mit Fehlingscher Lsg. genau doppelt so viel reduzierenden Zucker enthält (auf Glucose ber.) als nach der Titration mit Hypojodit. Da letztere Methode (vgl. WILLSTÄTTER u. SCHUDEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 780; C. **1918**. II. 406) nur die Aldosen erfaßt, die Bertrandsche Methode überdies noch die Ketosen, so folgt für die *Melezitose* die Formel Glucose < Fructose > Glucose, wobei die Spannweite der O-Brücken u. die Verknüpfungsstelle der Fructose mit dem 1. Glucosemol. unberücksichtigt bleiben. Für das Vorliegen eines Rohrzuckerderiv. in der *Melezitose* spricht die Geschwindigkeit der Säurehydrolyse. Ordnet man unter diesem Gesichtspunkt die daraufhin untersuchten Glucoside u. Saccharide (vgl. ARMSTRONG u. CALDWELL, Proc. Royal Soc. London **73**. 526; C. **1904**. II. 514), so lassen sich zwei Gruppen unterscheiden. Eine große, zu der neben α - u. β -Methylglucosid die Mehrzahl der bekannten Glucoside u. Disaccharide gehört u. eine kleinere, in der neben dem γ -Methylglucosid von FISCHER, der Rohrzucker u. die Raffinose enthalten sind. Die Vertreter der 2. Gruppe werden durch Mineralsäuren ca. 1000-mal rascher hydrolysiert als die der ersten Gruppe. Die kinet. Verfolgung der *Melezitose*spaltung verweist dieses Trisaccharid eindeutig in die Rohrzuckergruppe. Ist die monomolekulare Rk.-Konstante für die Hydrolyse des Rohrzuckers durch $\frac{1}{2}$ -n. HCl bei 25° 1, so beträgt die Konstante für Raffinose ca. 0,85 u. für *Melezitose* 0,50. — Die Saccharase der Hefe wirkt auf *Melezitose* gar nicht ein. Eine Erklärung hierfür scheint die von KUHN (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **129**. 57; C. **1923**. III. 1173) über den Wirkungsmechanismus der Saccharasen geäußerte Auffassung zu sein. Dagegen wird *Melezitose* von der Glucosaccharase des Enzymgemisches von *Aspergillus oryzae* angegriffen. Ob die Rohrzucker- oder die *Turanose*bindung zuerst gespalten wird, bleibt unentschieden. Bei der partiellen Hydrolyse der *Melezitose* zu *Turanose* + Glucose durch die Glucosaccharasen von *Penicillium glaucum* u. *Aspergillus niger* sehen Vff. in der Spaltung der Rohrzuckerbindung in der *Melezitose* trotz Besetzung des Fructoserestes eine erweiternde Bestätigung ihrer Vorstellungen über die enzymat. Hydrolyse des Rohrzuckers. Gereinigte, stark wirksame *Emulsin*-Präparate griffen unter verschiedenen p_H -Bedingungen weder *Melezitose* noch *Turanose* an. Letztere wird nur vom Enzymgemisch aus *Aspergillus oryzae* gespalten. Die Lsg. der Rohrzuckerbindung in der *Melezitose* durch ein Enzym in maltasehaltigen Autolysaten aus frischer Löwenbräuhefe schreiben Vff. einem besonderen Ferment, der *Melezitase*, zu. — Eine leichte Gewinnung der *Turanose* beruht auf der Vergärbarkeit eines Drittels des Trisaccharids mittels Löwenbräuerihefe. Die Halbgärzeiten für äquimolare Mengen Glucose u. *Melezitose* verhalten sich wie 1 : 6. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1655—64. München, Bayr. Akad. d. Wissensch.)

BEREND.

Géza Zemplén und **Géza Braun**, *Abbau der reduzierenden Biosen*. II. *Konstitution der Turanose und der Melezitose*. (I. vgl. S. 556.) Bekanntlich zerfällt *Melezitose* bei der Hydrolyse mit verd. Säuren in *Glucose* u. *Turanose*; letztere reduziert Fehlingsche Lsg.; sie spaltet sich bei der Hydrolyse in *Glucose* u. *Fructose*. Da *Turanose* nicht fähig ist, mit Br eine Säure mit 12 C-Atomen zu bilden, so kann man daraus schließen, daß die reduzierende Gruppe der Fructose in der Biosen frei ist. Um die Verknüpfungsstelle zwischen Glucose u. Fructose in der *Turanose* u. somit die Konst. der *Melezitose* zu bestimmen, wurde die *Melezitose* methyliert, wobei eine 11-mal methylierte *Melezitose* erhalten wurde. Nach der Hydrolyse dieses Prod. mit 20% CH_3COOH u. folgender Methylierung resultierten *Pentamethylglucose* u. *Oktamethylturano*. Die Hydrolyse der *Oktamethylturano*se ergab als Zwischenprod. *Heptamethylturano*se

u. als letzte Spaltstücke *Tetramethylglucose* u. *Trimethylfructose*. Die Isolierung der letzteren gelang durch Entfernung der Tetramethylglucose als Anilidverb. (vgl. KARRER u. WIDMER, *Helv. chim. Acta* 4. 296; C. 1921. I. 936). Diese Trimethylfructose bildet kein Osazon u. gibt bei der Red. mit Na-Amalgam nach der Methode von HAWORTH u. MITCHELL (*Journ. Chem. Soc. London* 123. 309; C. 1923. III. 1002) ein Prod., das nach Zusatz von Borsäure keine Drehungsänderung zeigt, mithin keine benachbarten freien OH-Gruppen enthält. Die Oxydation der Trimethylfructose mit HNO_3 u. dann mit Permanganat (vgl. HAWORTH u. LINNELL, *Journ. Chem. Soc. London* 123. 299; C. 1923. III. 1002) führt zu einer *Dimethoxyoxyglutarsäure* mit $[\alpha]_D = +36,9 \rightarrow 34,5^\circ$. — Die durch Abbau der Cellobiose entstehende *d-Gluco-d-arabinose* I gibt bei der Methylierung *Hexamethylmethyl-d-gluco-d-arabinosid*, das seinerseits bei der Säurehydrolyse *Tetramethylglucose* u. *Dimethylarabinose* liefert. Die Trennung der beiden Verbb. gelingt durch Auskrystallisieren der Tetramethylglucose. Die Oxydation dieser Dimethylarabinose mit HNO_3 ergibt eine Dimethoxyoxyglutarsäure von der bekannten Konst. gemäß Formel II. $[\alpha]_D = -44,5^\circ$. Sie ist mit der aus obiger Trimethylfructose erhältlichen Dimethoxyoxyglutarsäure nicht ident. Demnach entspricht der bei der Hydrolyse der methylierten Turanose entstehenden Trimethylfructose Formel III einer 1,3,4-Trimethylfructose, womit die Konst. der Turanose nach IV festgelegt wird. Sie ist *<1,5>-Glucosido-5-<2,6>-fructose*; der Melezitose kommt dann Formel V zu. Als Grundlage dient die amylenoxyd. Form der Fructose.

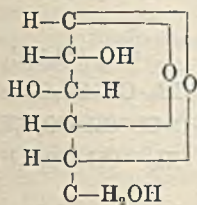


Versuche. 100 g Melezitose werden in 80 ccm W. gel., auf 0° abgekühlt u. mit Dimethylsulfat u. NaOH unter Turbinieren u. Köhlen methyliert. Es resultieren 88% *Hendekamethylmelezitose*, $\text{C}_{29}\text{H}_{54}\text{O}_{16}$, hellgelber Sirup, $\text{Kp}_{0,30} 195-200^\circ$. (In kleinen Mengen ohne Zers.) Ll. in allen organ. Lösungsmm. $[\alpha]_D^{19} = +105,25^\circ$ (A.). — Die Hydrolyse dieses Prod. mit 20%ig. CH_3COOH u. Methylierung der Spaltprod. ergab *Pentamethylglucose*, $\text{Kp}_{25} 150-152^\circ$, $[\alpha]_D^{19} = 48,3^\circ$ (W.) u. *Oktamethylturanose*, $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_{11}$, hellgelber, viscoser Sirup; $\text{Kp}_{0,15} 159-162^\circ$, $[\alpha]_D^{19} = +106,7^\circ$

(W.). — Die Hydrolyse der Oktamethylturanose durch 2,5—4-std. Erwärmen mit 2,5%ig. HCl im sd. Wasserbad liefert als Zwischenprod. *Heptamethylturanose*, $C_{10}H_{30}O_{11}$, Sirup, $Kp_{0,00}$ 162—163°, $[\alpha]_D^{19} = +106,0^{\circ}$ (A.), u. ein Gemisch aus *1,3,4-Trimethylfructose* u. *Tetramethylglucose*, das ebenfalls bei der weiteren Hydrolyse der Heptamethylturanose entsteht. Die Tetramethylglucose wird als Anilid abgeschieden. *1,3,4-Trimethylfructose*, Sirup, reduziert Fehlingsche Lsg. u. Permanganat in der Kalte. $[\alpha]_D^{16} = +29,27^{\circ}$ (W.). Nach 18 Stdn. $[\alpha]_D^{16} = +30,3^{\circ}$ (W.). Die Osazonprobe verlief negativ. Die Oxydation mit HNO_3 (D. 1,2) bei 60° liefert in der Hauptsache α,β -Dimethoxy- γ -oxy- δ -valerolacton, $C_7H_{12}O_5$, u. geringe Mengen der entsprechenden zweibas. Säure. $[\alpha]_D^{23} = +23,5^{\circ}$ (W.). Nach 24 Stdn. keine Mutarotation. Die Oxydation des Lactons mit alk. Permanganatlsg. bei 70° führt zur β,γ -Dimethoxy- α -oxyglutarsäure, $C_7H_{12}O_7$, Sirup, der nach kurzer Zeit zu Nadeln erstarrt. $[\alpha]_D^{24} = +36,9^{\circ}$ (A.). Nach 24 Stdn. $[\alpha]_D^{24} = +34,5^{\circ}$ (A.). — Die Methylierung der durch Abbau der Cellobiose entstehenden *d-Glucosido-d-arabinose* ergab *Hexamethylmethyl-d-glucosido-d-arabinosid*, $C_{18}H_{34}O_{10}$, aus h. PAe. harte Krystalle, F. 96,5—97°. $[\alpha]_D^{24} = -35,26^{\circ}$ (W.), $[\alpha]_D^{24} = -11,4^{\circ}$ (A.). Nach 24 Stdn. keine Mutarotation. — Die Hydrolyse dieses Prod. liefert ein Gemisch von *Tetramethylglucose* u. *Dimethylarabinose*, woraus die Tetramethylglucose durch PAe. u. Chlf. entfernt wurde. *2,4-Dimethyl-d-arabinose*, $C_7H_{14}O_5$, Sirup, $Kp_{0,32}$ 128—129°, $[\alpha]_D^{24} = -95,46^{\circ}$ (A.). Nach 24 Stdn. $[\alpha]_D^{24} = -105,1^{\circ}$. Daraus durch Oxydation mit HNO_3 (D. 1,2) bei 60° α,α' -Dimethoxy- β -oxyglutarsäure, $C_7H_{12}O_7$, $[\alpha]_D = -44,5^{\circ}$ (A.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2230—41. Budapest, Techn. Hochsch.)

BEREND.

Kurt Heß, *Zur Kenntnis der Cellulose*. XX. Mitt. *über Cellulose*. (XIX. vgl. S. 387.) Der molekulardispere Zustand von *Celluloseacetat* in Eg. wird um so vollkommener erreicht, je verdünnter die Lsg. ist, d. h. in Konz. von ca. 0,05—0,5%_v; konzentriertere u. alternde Lsgg. enthalten wahrscheinlich hoch assoziierte Teilchen neben echten Molekeln. Die monomolekulare Verteilung hängt nicht nur von der Konz. ab; auf Zusatz von Eg. zu konz. Lsgg. tritt z. B. Teilchenvergrößerung ein bis zum vollständigen Verschwinden der Depression. Die Reaktionsfolge: Fasercellulose — kristallisiertes Celluloseacetat — molekular zu $C_6H_7O_5(COCH_3)_3$ bzw. $C_6H_5O_5(COCH_3)_2$ in Eg. gel. Acetat — kristallisiertes Celluloseacetat \rightarrow *Cellulose* geht ohne chem. Veränderung der Cellulose vor sich. Vf. nimmt an, daß Cellulose strukturchem. ein im Gegensatz zu den bisher bekannten II. Glukosanen quellbares u. wl. Glukoseanhydrid der nebenstehenden Formel ist. Die B. von Cellobiose erfolgt durch Zusammenschluß von 2 Moll. $C_6H_7O_5(COCH_3)_3$ unter Verkettung durch eine Sauerstoffbrücke, unabhängig von der Teilchengröße. Werden Celluloseacetate verschiedener Löslichkeit u. Viscosität, d. h. verschiedener Micellgröße in Eg. bis zur monomolekularen Verteilung gel., aus der Lsg. unter möglichst gleichen Bedingungen abgeschieden u.

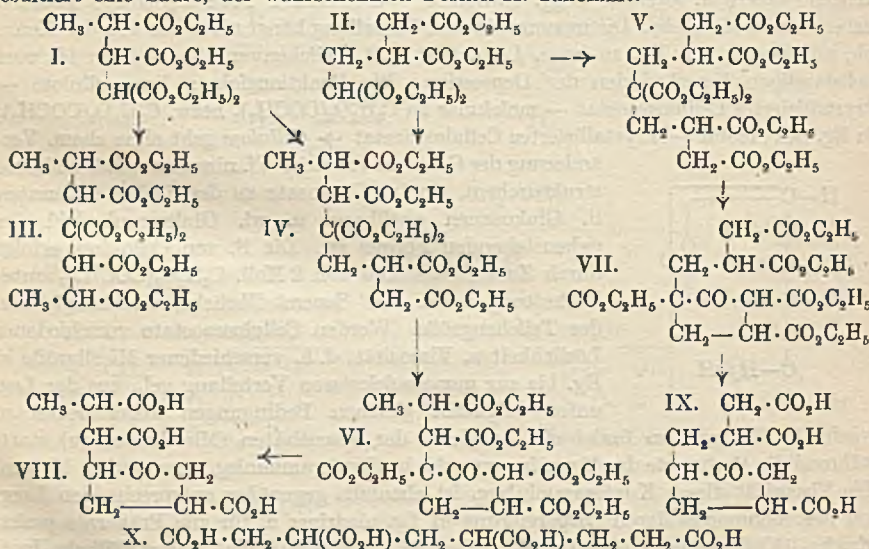


wieder in Eg. gel., so findet ein Ausgleich der Viscositäten (Micellenumbau) statt, während die Drehwerte der Verseifungsprodd. in Kupferammnlg. unverändert bleiben. Die Viscosität dieser Kupferammnlgg. ist ebenfalls gegenüber entsprechenden Lsgg. vor der monomolekularen Dispergierung in Eg. niedriger u. für alle Präparate prakt. gleich. (Kolloidchem. Beihefte 23. 93—108. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie.)

KRÜGER.

Christopher Kelk Ingold und **Charles William Shoppee**, *Über die Konstitution der gelben Natriumverbindungen aus Citraconsäure- oder Itaconsäureäthylester und Natriummalonsäureäthylester*. Bei der Kondensation genannter Ester in alkoh. Lsg. (vgl. INGOLD, SHOPPEE u. THORPE, S. 1403) entstehen außer den Estern I. u. II. mehrere Nebenprodd., unter denen eine unl., gelbe, stabile Na-Verb. auffällt. In

Wirklichkeit besteht sie aus zwei schwer trennbaren Isomeren. Mit Säure erhält man daraus einen fl. u. einen festen *Ketonsäureester*. Nach der Analyse sind letztere durch Addition von I. bezw. II. — beide sind monosubstituierte Malonester — an Citracon- oder Itaconsäureester u. Abspaltung von C_2H_5OH entstanden. Nimmt man an, daß diese Addition der des Malonesters selbst analog verläuft, so sind die Ester III., IV. u. V. möglich. Obwohl die Abspaltung von C_2H_5OH aus diesen in vielfacher Richtung verlaufen kann, erhält man nur zwei Verbb. Da sie $FeCl_3$ -Rk. u. Na-Verbb. geben, müssen sie die Gruppe $CO \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5$ enthalten. Diese kann aus $CO \cdot OC_2H_5 + H \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5$ oder aus $CO_2C_2H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot OC_2H_5 + H \cdot C \cdot CO_2C_2H_5$ hervorgehen (DIECKMANNsche Rk.). Da III., IV. u. V. die Gruppe $CH(CO_2C_2H_5)_2$ nicht enthalten, so scheidet der zweite Fall u. damit auch Formel III., welche die Gruppe $CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ nicht enthält, aus. — Beide Ester liefern durch Hydrolyse unter Eliminierung von $2CO_2C_2H_5$ *Tricarbonsäuren*, wodurch das System $CO_2C_2H_5 \cdot C \cdot CO \cdot C \cdot CO_2C_2H_5$ äußerst wahrscheinlich wird. Dieses kann aus $CO_2C_2H_5 + CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ nur dann hervorgehen, wenn das an der Eliminierung des C_2H_5OH beteiligte $CO_2C_2H_5$ dem System $CO_2C_2H_5 \cdot C \cdot CO_2C_2H_5$ angehört. Ringschluß muß also zwischen $C(CO_2C_2H_5)_2$ u. $CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ in IV. u. V. eintreten, so daß die Ketonsäureester die Formeln VI. u. VII. erhalten. — Es wäre auch denkbar, daß die beiden Ester zwei stereoisomere Formen entweder von VI. oder von VII. darstellen. Diese Möglichkeit wird aber dadurch ausgeschlossen, daß der reine Ester I. mit Citracon- oder Itaconsäureester nur den fl., der reine Ester II. den fl. u. festen (hauptsächlich letzteren) Ketonsäureester liefert, wie es die Theorie verlangt. Der fl. Ester besitzt demnach Formel VI., der feste Formel VII. Die ursprünglichen gelben Na-Verbb. leiten sich von den Enolformen dieser Ester ab. Den Tricarbonsäuren entsprechen die Formeln VIII. u. IX. Bei der Oxydation von IX. resultiert eine Säure, der wahrscheinlich Formel X. zukommt.



Versuche. Zur Gewinnung der Na-Verbb. wird das Prod. aus 105 g Citracon-säureester, 91 g Malonester u. 26 g Na in 300 g A. (Dampfbad, 4 Stdn.) in W. gegossen, heftig geschüttelt, Nd. mit A. u. W. gewaschen. Ausbeute bis 10 g. Hellrote $FeCl_3$ -Rk. — ω -[1,3,4-Tricarbothoxy-2-ketocyclopentyl]-methylbernsteinsäureäthylester, $C_{23}H_{34}O_{11}$ (VII.). 1. Durch Schütteln der Na-Verbb. mit HCl u. Ä. 2. Aus II. u. Citraconsäureester in sd. $NaOC_2H_5$ -Lsg. (3 Stdn.), W. zugeben, Ester aus der Na-Verb. abscheiden. Nadeln

aus Ä.-Lsg. oder A., F. 83°. Kirschrote FeCl_3 -Rk. — ω -[4-Carboxy-2-ketocyclopentyl]-methylbernsteinsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_7$ (IX.). Aus VII. mit 30%ig. HCl (Dampfbad, 1 Stde.), Lsg. verdampfen. Nadelbüschel aus HCl, F. 173°. — α -[1,3,4-Tricarbaldehyd-2-ketocyclopentyl]- β -methylbernsteinsäureäthylester, $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_{11}$ (VI.). 1. Aus I. u. Citraconsäureester wie oben. 2. Als Nebenprod. bei der Darst. von VII. Öl. Hellrote FeCl_3 -Rk. — α -[4-Carboxy-2-ketocyclopentyl]- β -methylbernsteinsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_7$ (VIII.), Nadeln aus Aceton-Bzl., F. 148—149°. — Triäthylester, $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_7$, Kp.₁₈ 247°. Keine FeCl_3 -Rk. Semicarbazon, $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_7\text{N}_3$, aus verd. A., F. 105°. — β , δ -Dicarboxykorksäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8$ (X.). Aus IX. in k. NaHCO_3 -Lsg. mit 3%ig. KMnO_4 , Filtrat einengen, mit HCl ansäuern, NH_4OH zusetzen, mit CaCl_2 Oxalsäure fällen, nach Ansäuern ausäthern. F. 206 bis 207°. — *Butan*- α , α , β , γ -tetracarbonsäureamid, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ (nach I.). Aus I. u. NH_4OH . Aus W., F. 267° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1912—17. Leeds, Univ.) LB.

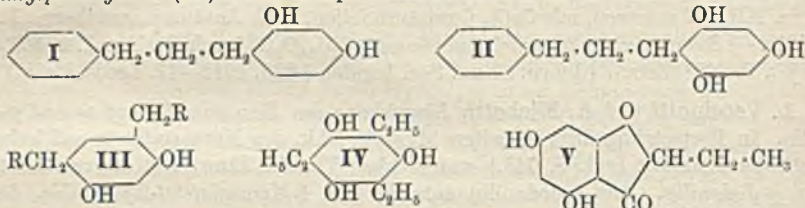
L. Vecchiotti und A. Michetti, *Einwirkung von Mercuriacetat auf o- und p-Jodanilin*. In Fortsetzung ihrer Arbeiten über die Rkk. des Mercuriacetats auf halogensubstituierte Aniline (vgl. S. 745.) untersuchen Vff. die Einw. von *Mercuriacetat* auf o- u. p-Jodanilin. Aus o-Jodanilin entsteht das 4-Mercuriacetat-2-jodanilin, dessen Konst. durch Überführung des Acetylderiv. in das 2,4-Dijodacetanilid von bekanntem F. bewiesen wird. — p-Jodanilin liefert mit Mercuriacetat das 2-Mercuriacetat-4-jodanilin, dessen Acetylderiv. bei der Einw. von Jod ebenfalls das bekannte 2,4-Dijodacetanilid liefert. — 4-Mercuriacetat-2-jodanilin, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{NJHg}$, aus A., F. 149°. — Acetylderiv., $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NJHg}$, schmilzt nicht, zersetzt sich auch nicht bei hohen Temp. Mit J-KJ-Lsg. erfolgt Austausch der $\text{HgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ -Gruppe gegen J unter B. von 2,4-Dijodacetanilid, F. 169°. — 4-Oxymercuri-2-jodanilin, $\text{C}_8\text{H}_8\text{ONJHg}$, aus A., F. 152°. — Jodid, $\text{C}_8\text{H}_8\text{NJ}_2\text{Hg}$, F. 183°. — 2-Mercuriacetat-4-jodanilin, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{NJHg}$, aus A. weiße Nadeln, F. 179°. — Acetylderiv., $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NJHg}$, aus A. lange Nadeln, F. 205°. — 2-Oxymercuri-4-jodanilin, $\text{C}_8\text{H}_8\text{ONJHg}$, F. 259°. — Jodid, $\text{C}_8\text{H}_8\text{NJ}_2\text{Hg}$, aus A. Nadeln, Zers. bei 165°. (Gazz. chim. ital. 56. 480—89. Bologna, Univ.) SIEBERT.

C. Finzi und E. Pagliari, *Nitroderivate von Äthern des Dithioresorcins*. 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol (2 Moll.) kondensiert sich leicht mit Dithioresorcin (1 Mol.) zum entsprechenden Diäther, ebenso auch p-Nitrochlorbenzol. Dieselben Diäther wurden auch erhalten, wenn die Substanzen im Verhältnis von 1 Mol.: 1 Mol. zusammengebracht wurden, wobei ein Teil des Dithioresorcins unverändert blieb. Dagegen gelang die Darstellung von gemischten Äthern bei der Einw. von 1 Mol. Monochloressigsäure auf 1 Mol. Dithioresorcin u. weiterer Zusatz von Dinitrochlorbenzol zu der intermediär entstandenen Dithioresorcin-S-essigsäure, wengleich auch die Ausbeuten nur gering sind. Als Nebenprod. entstehen hierbei auch geringe Mengen der Dithioresorcin-S,S'-diessigsäure. Die Verss., die gemischten Äther zu nitrieren u. durch Red. der Nitroderiv. in Benzthiazine überzuführen, waren ohne Erfolg.

Versuche. S,S'-Bis-[2,4-dinitrophenyl]-dithioresorcin, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_2$, aus Dithioresorcin u. 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol in wss.-alkoh. Lsg., gelbe Nadeln aus Bzl., F. 168°. — S,S'-Bis-[4-nitrophenyl]-dithioresorcin, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$, mit p-Nitrochlorbenzol, gelbe Krystalle aus sd. Eg., F. 138°. — S-[2,4-Dinitrophenyl]-dithioresorcin-S'-essigsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, aus Dithioresorcin u. Chloroessigsäure u. späterem Zusatz von Dinitrochlorbenzol, gelbe Krystalle aus Eg. oder A., F. 146°. Daneben entstehen beträchtliche Mengen von S,S'-Bis-[2,4-dinitrophenyl]-dithioresorcin. — S,S'-Bis-[2,4-diaminophenyl]-dithioresorcin, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$, aus der entsprechenden Tetranitroverb. mit Sn u. HCl; das Hydrochlorid spaltete nach längerer Zeit HCl ab unter Übergang in die freie Base. Gibt mit Benzoylchlorid eine Verb., F. 234—235°, deren Analysenwerte jedoch nicht auf die Tetrabenzoylverb. stimmen. — S,S'-Bis-[4-aminophenyl]-dithioresorcin, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$, aus Bis-[4-nitrophenyl]-dithioresorcin mit Sn u. HCl; Hydrochlorid, Nadeln. — Dibenzoylverb.,

$C_{32}H_{24}O_2N_2S_2$, Nadelchen aus Eg., F. 214°. (Gazz. chim. ital. 56. 331—37. Parma, Univ.) ZANDER.

Emil Klarmann, *Weitere Studien über die Einführung von Alkyl- und Arylgruppen in den Kern von Polyphenolen.* (Vgl. S. 24.) Früher war berichtet worden, daß 2,4-Dioxydiphenylmethan u. -äthan hohe keimtötende Wrkg. zeigen. Es wurde nun der Einfluß von Alkyl- u. Arylgruppen im Kern von Polyphenolen auf die keimtötende Wrkg. studiert u. folgende Verbb. hergestellt: *m*-Dioxydiphenylpropan (I), *m*-Trioxydiphenylpropan (II), Diäthyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Dihexyl- (III), Dodecylresorcin, Triäthylphloroglucin (IV) u. die entsprechenden Mono-, Di- u. Triketoverbb. Zu den



dialkylierten Resorcinen (III) gelangte der Vf. durch Umlagerung der Diester des Resorcins in Ggw. von $ZnCl_2$ nach DOEBNER (LIEBIGS Ann. 210. 259) u. Red. der entstandenen Diketoverbb. Analog wurde auch Verb. IV hergestellt. Weiterhin wurden Verss. unternommen zur Darst. von Verb. mit Halogen in der Seitenkette. Während nun aber Ketoverbb. des Resorcins leicht zu gewinnen sind, führt dieser Weg beim Phloroglucin zu Cumaranoderivv. (V), u. zwar selbst dann, wenn das Halogen nicht am Ende der Seitenkette steht. Beim Kochen der Halogenalkylderivv. des Resorcins mit HCl wird das Halogen teilweise abgespalten, u. es bilden sich Verbb. wechselnder Zus. Der Vergleich der keimtötenden Wrkg. dieser Verbb. erfolgte durch Best. des *Phenolkoeffizienten*. Es ergab sich, daß dieser bei einigen disubstituierten Derivv. mehrmals größer als der Phenolkoeffizient der entsprechenden monosubstituierten Verbb. ist. In anderen Fällen ist er aber auch kleiner. Außerdem kann das Gesamtgew. der Seitenketten in disubstituierten Resorcinen höher als in monosubstituierten sein, u. doch ergibt sich eine kräftige keimtötende Wrkg. So zeigt *Dihexylresorcin* den Phenolkoeffizienten 21, während *Dodecylresorcin* prakt. inakt. ist. Während *Hexylresorcin* unter den monosubstituierten Resorcinen die kräftigste Wrkg. ausübt, scheint *m*-Dioxydiphenyläthan die kräftigste Monoarylverb. zu sein. Bei den Phloroglucinderivv. liegen die Verhältnisse ähnlich. Vf. sucht diese Erscheinungen theoret. zu erklären.

Versuche. *2,4-Dioxydiphenylpropan* (I), $C_{15}H_{10}O_2$. *Hydrozimtsäure* wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbade mit Thionylchlorid in das Säurechlorid übergeführt u. aus diesem durch Eintropfen in 26%ig. wss. Ammoniak bei 0° *Hydrozimtsäureamid*, $C_9H_{11}ON$, in einer Ausbeute von 75% erhalten (F. 97°). Das Amid wurde mit P_2O_5 gemischt u. im Vakuum von 65 mm erhitzt, wobei *Hydrozimtsäurenitril* bei 170° überdestillierte (Ausbeute 40%). 27 g des Nitrils u. 22 g *Resorcin* wurden dann in 100 ccm trockenem Ä. gel., 6 g geschmolzenes u. gepulvertes $ZnCl_2$ zugefügt u. $3\frac{1}{2}$ Stdn. trockene HCl hindurchgeleitet. Nach Stehen über Nacht im Eisschrank wurde k. HCl (1:1) zugegeben u. das ausgeschiedene Ketoimidhydrochlorid durch Kochen mit W. in *2',4'-Dioxy- α,β -dihydrochalkon*, $C_{15}H_{14}O_3 + H_2O$, vom F. 84° übergeführt. Durch Red. dieser Verb. mit amalgamiertem Zn u. HCl (1:3) wurde I vom F. 70—71° erhalten. Phenolkoeffizient 31. — *2,4,6-Trioxydiphenylpropan*, $C_{15}H_{16}O_3$ (II). Durch Kondensation von *Hydrozimtsäurenitril* mit *Phloroglucin* entstand *2',4',6'-Trioxy- α,β -dihydrochalkon*, $C_{15}H_{11}O_4 + H_2O$, vom F. 140°. Red. mit amalgamiertem Zn u. 5% HCl lieferte II vom F. 80—81°. Phenolkoeffizient 8,8. — *Dialkylierte Resorcine* u. *Phloroglucine*. Die Esterifizierung der Polyphenole erfolgt durch Er-

hitzen mit einem kleinen Überschuß von Saurechlorid auf 70—75° während 2—3 Stdn., die Umlagerung der Ester durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 130°. Die Red. der Keto-verb. wurde mit Zn-Amalgam u. HCl (1:2 oder 1:3) innerhalb 16—24 Stdn. durchgeführt. — *Resorcindibutyryl*, Kp_{18} 195—200°. — *Resorsindicaproat*, Kp_{12} 210—220°. — *Diacetoresorcin*, F. 182°. — *Dipropioresorcin*, F. 125°. — *Dibutyroresorcin*, F. 64 bis 65°. — *Dicapproresorcin*, Kp_6 215—220°. — *Triacetophloroglucin*. — *Diäthylresorcin*, F. 71°. — *Dipropylresorcin*, F. 59°. — *Dibutylresorcin*, Kp_{14} 194—196°, nicht ganz rein. — *Dihexylresorcin*, Kp_7 205°. — *Triäthylphloroglucin*. Darst. durch Red. von Triacetophloroglucin in Amylalkohol mit Zn-Amalgam u. HCl (1:5). Krystalle aus Bzl., F. 126°. — *1,3-Dioxy-4-lauraphenon*, $C_{18}H_{28}O_3$. Durch Erhitzen von 24 g *Laurinsäure* mit 10 g $ZnCl_2$ auf dem Sandbad, bis der größte Teil des $ZnCl_2$ gel. ist. Dann wird auf 100° abgekühlt, 5 g Resorcin zugefügt u. langsam auf 250° erhitzt. Das Rk.-Prod. wird nach dem Abkühlen aufgeschmolzen u. in W. von 80° gegossen. Blättchen aus Lg., F. 79—80°. Daneben entsteht *Zn-Laurat*, F. 129°. — *1,3-Dioxy-4-dodecylbenzol (Dodecylresorcin)*, $C_{18}H_{20}O_2$. Darst. durch Red. des Ketons mit amalgamiertem Zn u. HCl (1:2) während 16 Stdn. am Rückflußkühler. Glänzende Blättchen aus PAc., F. 65—66°. — *1,3-Dioxy-4- α -brombutyrophenon*, $C_{10}H_{10}O_3Br$. *Buttersäure* wurde bromiert u. das Prod., nach Entfernen des HBr bei Raumtemp. im Vakuum, möglichst rasch unter Rühren im k. Ammoniak getropft. Das Amid wurde getrocknet u. mit P_2O_5 destilliert. Äquimol. Mengen des *Brombutyronitrils* u. *Resorcins* wurden in Ä. gel. u. ein Strom von trockenem HCl durch das Gemisch geleitet. Das Ketoimid-Hydrochlorid wurde mit W. gekocht. Nadeln, F. 114—115°. Verb. nicht ganz rein. — *1-Äthyl-3,5-dioxyumaranon-2 (V)*. Durch Kochen des Kondensationsprod. von *Brombutyronitril* mit *Phloroglucin* mit W. Krystalle aus W., F. 165—166°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2358—67. Bloomfield [N. J.]) KINDSCHER.

Herbert Henry Hodgson und Francis Harry Moore, Nitrosierung von Phenolen. III. Über die Nitrosierung der 4-Halogen-o- und -m-kresole und die Oximierung der 4-Halogen-2,5-toluchinone. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 2260; C. 1926. I. 903.) Die 4-Halogen-5-nitroso-o-kresole lösen sich in wss. NaOH ohne Schäumen u. treten nur in je einer Form auf. Ein Vergleich der FF. des 3-Chlor-4-nitrosophenols (135°) u. 5-Nitroso-o-kresols (134—135°) mit denen des 4-Chlor- u. 4-Brom-5-nitroso-o-kresols (beide 197°) läßt in Verb. mit den l. c. gezogenen Schlüssen vermuten, daß die beiden letzteren Verb. *Chinonoxime* sind. Diese Auffassung wird dadurch gestützt, daß die *Nitrosierungsprodd. der 4-Halogen-m-kresole* (Cl u. Br) mit den *Oximen der 4-Halogen-2,5-toluchinone* ident. sind. Die Angabe von KEHRMANN, TICHVINSKY u. RÜST (LIEBIGS Ann. 303. 16 [1898]), daß diese Oxime in stereoisomeren Formen auftreten, fanden Vff. nicht bestätigt. Die Nitrosierung des 4-Jod-m-kresols begegnet denselben Schwierigkeiten wie die des o-Jodphenols (l. c.). Da das Prod. nicht ganz rein erhalten wurde, differiert der F. etwas von dem des Chinonoxims. — Im allgemeinen sinken die FF. mit wachsendem Gewicht des Halogens.

Versuche. Darst. der 4-Halogen-o-kresole aus den 4-Halogen-2-nitrotoluolen durch Red. mit sd. Na_2S -Lsg., Dampfdest., dann mit H_2SO_4 einengen, diazotieren u. mit verd. H_2SO_4 im Dampfstrom zers. Nadeln aus PAc. *4-Chlor-o-kresol*, F. 73°. — *4-Brom-o-kresol*, C_7H_7OBr , F. 78°. — *4-Jod-o-kresol*, C_7H_7OJ , F. 65°. — Nitrosierung wie in der 1. Mitt. bei 0—10°, Rohprod. mit h. Bzl. extrahieren. *4-Chlor-5-nitroso-o-kresol*, $C_7H_6O_2NCl$, hellgelbe, gefiederte Nadeln aus A. oder verd. HCl, tiefer gelb aus Bzl., F. zwischen 195 u. 197° (Zers.). — *4-Brom-5-nitroso-o-kresol*, $C_7H_6O_2NBr$, gelbe, gefiederte Nadeln aus Bzl., A. oder verd. HCl, F. zwischen 195 u. 197° (Zers.). — *4-Jod-5-nitroso-o-kresol*, $C_7H_6O_2NJ$, braune Platten aus verd. A. oder Bzl., F. 200° (Zers.). LIEBERMANNsche Rk. bei allen dreien tiefgrün, nach Verd. mit Alkali grünbraun. — Red. der vorigen mit $Na_2S_2O_3$ in Soda, aus A. umkrystallisieren. *4-Chlor-5-amino-o-kresol*, C_7H_8ONCl , F. 217°. — *4-Brom-5-amino-o-kresol*, C_7H_8ONBr , F. 189°. —

4-Jod-5-amino-o-kresol, C_7H_6ONJ , Platten, F. 170°. — Darst. der 4-Halogen-m-kresole aus den 4-Halogennitrotoluolen durch Red. mit Sn u. HCl, bei der J-Verb. mit Fe u. Essigsäure zu den Aminen (FF. 30, 46 u. 37,5°), weiter wie oben, J-Verb. nur mit W. verkochen. Die Verbb. riechen sehr charakterist. 4-Chlor-m-kresol, C_7H_6OCl , F. 45°. — 4-Brom-m-kresol, C_7H_6OBr , F. 38°. — Nitrosierung wie üblich, jedoch bei der J-Verb. in sehr verd. Essigsäure, äth. Extrakt mit Soda ausziehen. 4-Chlor-6-nitroso-m-kresol, $C_7H_6O_2NCl$, gelbe bis braune Nadeln aus A., Bzl., Toluol oder verd. HCl, F. zwischen 187 u. 191° (Zers.). — 4-Brom-6-nitroso-m-kresol, $C_7H_6O_2NBr$, F. zwischen 187 u. 190° (Zers.). — 4-Jod-6-nitroso-m-kresol, $C_7H_6O_2NJ$, gelbbraune Platten aus A., F. 170° (Zers.). LIEBERMANNsche Rk. ähnlich wie oben. — Die entsprechenden Amine bilden schwach bräunliche Platten aus A. 4-Chlor-6-amino-m-kresol, F. 227° (schwache Zers.). — 4-Brom-6-amino-m-kresol, F. 222° (schwache Zers.). — 4-Jod-6-amino-m-kresol, C_7H_6ONJ , aus dem Chinonoxim (vgl. unten) dargestellt, F. 208° (schwache Zers.). — Darst. der 4-Halogen-2,5-toluchinone aus den 4-Halogen-5-amino-o-kresolen oder -6-amino-m-kresolen mit MnO_2 u. verd. H_2SO_4 oder $FeCl_3$, dann mit Dampf dest. 4-Chlor-2,5-toluchinon, gelbe Nadeln aus A., F. 104—105°. — 4-Brom-2,5-toluchinon, gelbe Nadeln, F. 105°. — 4-Jod-2,5-toluchinon, $C_7H_5O_2J$, orangefarbige Nadeln aus verd. A., F. 92°. — Darst. der 2-Oxime (im Original irrtümlich 5-Oxime) mit NH_2OH , HCl in w. A. 4-Chlortoluchinon-2-oxim, $C_7H_6O_2NCl$, gelbe, gefiederte Nadeln aus Toluol, F. 190°. — 4-Bromtoluchinon-2-oxim, $C_7H_6O_2NBr$, gelbbraune, gefiederte Nadeln aus Bzl. oder Toluol, F. 190°. — 4-Jodtoluchinon-2-oxim, $C_7H_6O_2NJ$, goldglänzende Platten aus verd. A., F. 181° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2036—40. Huddersfield, Techn. Coll.) LINDENBAUM.

Herbert Henry Hodgson und Herbert Greensmith Beard, *Über die Nitrierung von chlorierten 3-Oxybenzaldehyden und gewisse Wirkungen benachbarter Substitution.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 1926. 147; C. 1926. I. 2573.) Mehrere neue Chlornitroderiv. des 3-Oxybenzaldehyds wurden dargestellt. — Ein Cl in Stellung 2 wirkt stark auf die Nachbargruppen, wie folgende Beispiele zeigen: 1. 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd ist mit Dampf nicht flüchtig, der Methyläther flüchtig, dessen 2-Chlorderiv. nicht flüchtig; 4-Nitro-3-oxybenzaldehyd flüchtig, der Methyläther nicht flüchtig, dessen 2-Chlorderiv. flüchtig. Das OCH_3 funktioniert also unter dem Einfluß des Cl wie OH. — 2. 2-Chlor-3-methoxybenzaldehyd liefert nicht, wie nach RUBENSTEIN (Journ. Chem. Soc. London 127. 2268; C. 1926. I. 906) zu erwarten, das 5-Nitroderiv., sondern 4- u. 6-Nitroderiv. — 3. 6-Chlor-2,4-dinitro-3-oxybenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon gibt mit k. NaOH schön blaue, dagegen das 2-Chlor-4,6-dinitroisomere erst beim Erwärmen weinrote Färbung. — Die chlorierten 4-Nitro-3-oxybenzaldehyde sind meist in W. unl., in indifferenten Solventien ll., während sich die 6-Nitroisomeren umgekehrt verhalten. — Die Konst. der verschiedenen Chlornitroderiv. folgt aus der Weiternitrierung zu gleichen Dinitroderiv. — 6-Chlor-3-oxybenzaldehyd liefert bei weiterer Chlorierung hauptsächlich das 2,6-Dichlorderiv. (l. c.). — 4-Chlor-2,6-dinitro-3-oxybenzaldehyd u. Deriv. (besonders das Ag-Salz) sind explosiver als die Isomeren. Die 6-Nitroverb. reizen heftig zum Niesen.

Versuche. Nitrierung von 2-Chlor-3-oxybenzaldehyd in 50%ig. Essigsäure mit HNO_3 (D. 1,3) bei 45—55° (15 Min.). Rohprod. mit W. auf 90° erhitzen. Rückstand ist fast reines 4-Nitroderiv. Lsg. enthält 6- u. wenig 4-Nitroderiv., welch letzteres mit Dampf entfernt wird. — 2-Chlor-4-nitro-3-oxybenzaldehyd, $C_7H_4O_4NCl$, tiefgelbe Nadeln aus Eg., F. 166°. Ag-Salz, $C_7H_3O_4NClAg$; aus der Lsg. in 1%ig. NH_4OH mit 5%ig. $AgNO_3$ -Lsg.; mkr. rote Nadeln aus W.; Cl-Best. wegen Explosivität durch Erhitzen mit verd. HCl. p-Nitrophenylhydrazon, $C_{13}H_9O_5N_3Cl$, orangefarbige Nadeln aus Eg., F. 294—295° (Zers.); alkal. Lsg. violett. Semicarbazon, $C_8H_7O_4N_3Cl$, schwefelgelbe Nadeln aus A., F. 271—272° (Zers.). Oxim, $C_7H_5O_4N_2Cl$, gelbe Nadeln aus A., F. 170°. Methyläther, $C_8H_8O_4NCl$, Nadeln aus verd. Essigsäure oder verd. A., F. 107°. — 2-Chlor-

6-nitro-3-oxybenzaldehyd, $C_7H_4O_4NCl$, farblose Nadeln aus W., F. 153°. *Ag-Salz*, zimtbraune Nadeln aus W. *p-Nitrophenylhydrazon*, orangefrote Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 232—233°; alkal. Lsg. weinrot. *Semicarbazon*, hellgelbe Nadeln aus A., F. 234° (Zers.). *Oxim*, Nadeln aus Chlf., F. 175°, sl. in W., A. *Methyläther*, Nadeln aus Eg., F. 134°. — Nitrierung von 2-Chlor-3-methoxybenzaldehyd in konz. H_2SO_4 mit KNO_3 bei 30—40°, dann 10 Min. 50—60°, gibt die beiden beschriebenen Methyläther. Trennung durch Dampfdest. — Nitrierung von 4-Chlor-3-oxybenzaldehyd (Darst. aus 4-Nitro-3-oxybenzaldehyd verbessert) wie oben. Rohprod. mit Chlf. kochen. In Lsg. geht sehr wenig 2-Nitroderiv., Rückstand ist fast reines 6-Nitroderiv. — 4-Chlor-2-nitro-3-oxybenzaldehyd, $C_7H_4O_4NCl$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 161°. *Ag-Salz*, orangefrote Nadeln aus W. *p-Nitrophenylhydrazon*, tiefrote Nadeln aus Eg., F. 281—282° (Zers.); alkal. Lsg. violett. *Semicarbazon*, hellgelbe Nadeln aus verd. A., F. 270—271° (Zers.). — 4-Chlor-6-nitro-3-oxybenzaldehyd, $C_7H_4O_4NCl$, farblose Prismen aus Eg., F. 175°. *Ag-Salz*, orangefarbige Nadeln aus W. *p-Nitrophenylhydrazon*, tiefbraune Nadeln aus Eg., F. 275—276° (Zers.); alkal. Lsg. rotviolett. *Semicarbazon*, hellorangefarbige Nadeln aus A., F. 265—266° (Zers.). — Nitrierung von 6-Chlor-3-oxybenzaldehyd nach FRIEDLÄNDER u. SCHENK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3044 [1914]). — 6-Chlor-2-nitro-3-oxybenzaldehyd, gelbe Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 136°. *Ag-Salz*, ziegelrote Nadeln aus W. *p-Nitrophenylhydrazon*, tieforangefarbige Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 256—257° (Zers.); alkal. Lsg. schön rot. *Semicarbazon*, gelbe Nadeln aus A., F. 249—250° (Zers.). — 6-Chlor-4-nitro-3-oxybenzaldehyd, tiefgelbe Nadeln aus Eg., F. 104°. *Ag-Salz*, braunpurpurfarbige Blättchen aus W. *p-Nitrophenylhydrazon*, tiefziegelrote Nadeln aus Eg., F. 284—286° (Zers.); alkal. Lsg. violett. *Semicarbazon*, gelbe Platten aus A., F. 266—267° (Zers.). — Nitrierung von 2,4- u. 2,6-Dichlor-3-oxybenzaldehyd in Eg. mit HNO_3 (D. 1,42) bei 65° (15 Min.). — 2,4-Dichlor-6-nitro-3-oxybenzaldehyd, $C_7H_3O_4NCl_2$, farblose Nadeln aus Eg. oder W., F. 107°. *Ag-Salz*, $C_7H_3O_4NCl_2Ag$, mkr. hellgelbe Nadeln, unl. in W. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_9O_5N_4Cl_2$, orangefarbige Nadeln aus Eg., F. 279—280°; alkal. Lsg. rot. *Semicarbazon*, $C_8H_6O_4N_4Cl_2 + H_2O$, gelbe Nadeln aus verd. A., Erweichen bei 140—150°. — 2,6-Dichlor-4-nitro-3-oxybenzaldehyd, $C_7H_3O_4NCl_2$, hellgelbe Nadeln aus verd. Essigsäure, Platten aus W., F. 80°, mit Dampf langsam flüchtig. *Ag-Salz*, hochrote Nadeln aus W. *p-Nitrophenylhydrazon*, tiefrote Nadeln aus Eg., F. 279—280° (Zers.); alkal. Lsg. weinrot. *Semicarbazon*, hellgelbe Blättchen aus A., F. 255—256°. *Oxim*, $C_7H_4O_4N_2Cl_2$, tiefgelbe Nadeln aus verd. A., F. 195°. — 2-Chlor-4,6-dinitro-3-oxybenzaldehyd, $C_7H_3O_6N_2Cl$. Durch Dinitrierung von 2-Chlor-3-oxybenzaldehyd wie vorst. Gelbliche Nadeln aus Eg., F. 110°. *NH₄-Salz*, zw. in W. *Ag-Salz*, hellorangefarbige Nadeln aus W., ll. in W., A., Aceton. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_9O_7N_5Cl$, dunkelrote Nadeln aus Eg., F. 277—279° (explosive Zers.). *Semicarbazon*, $C_8H_6O_6N_5Cl$, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 240—242° (Zers.). *Oxim*, $C_7H_4O_6N_3Cl$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 142°. — 4-Chlor-2,6-dinitro-3-oxybenzaldehyd, $C_7H_3O_6N_2Cl$. Durch Weiternitrierung beider Mononitroderiv. Gelbliche Nadeln aus W., F. 118—119°. *Ag-Salz*, orangegelbe Nadeln aus W. *p-Nitrophenylhydrazon*, tieforangefarbige Nadeln aus verd. Essigsäure, Explosion bei 235—236°; alkal. Lsg. weinrot. *Semicarbazon*, tiefgelbe Nadeln aus verd. A., Explosion bei ca. 200°. — 6-Chlor-2,4-dinitro-3-oxybenzaldehyd, $C_7H_3O_6N_2Cl$. Darst. analog. Hellgelbe Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 121,5°. *Ag-Salz*, tiefrot, ll. in W. *p-Nitrophenylhydrazon*, dunkelrote Nadeln aus Eg., F. 285—286° (Zers.). *Semicarbazon*, gelbe Nadeln aus A., F. 267—269° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2030—36. Huddersfield, Techn. Coll.)

LINDENBAUM.

Oscar L. Brady und Richard F. Goldstein, *Isomerie der Oxime*. XXV. Über die Dissoziationskonstanten einiger isomerer Aldoxime. (XXIV. vgl. BRADY, COSSON u. ROPER, Journ. Chem. Soc. London 127. 2427; C. 1926. I. 1167.) Vff. haben die *KK*. einiger isomerer *Aldoxime* bestimmt. Da letztere nur schwach sauer sind, so wurde

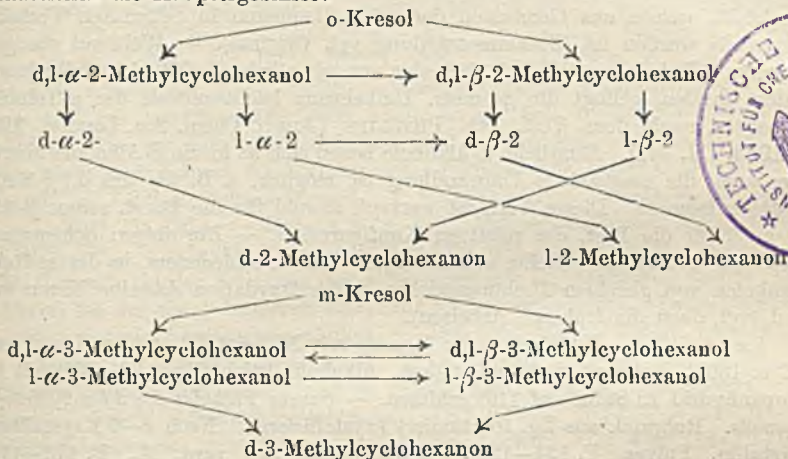
das auf der Messung des Hydrolyisierungsgrades der Na-Salze durch Leitfähigkeitsbest. beruhende Verf. benutzt. Wegen der Schwerlöslichkeit der β -Aldoxime konnte K. nur bei 5 von ihnen bestimmt werden, u. auch nur in 2 Lsgg., da bei höheren Konz. Zers. durch das Pt-Schwarz der Elektroden eintrat. Die Resultate sind in folgender Tabelle wiedergegeben u. bestätigen die bisherige Ansicht, daß die α -Aldoxime stärker

Oxim	$K. \times 10^{-11}$	Oxim	$K. \times 10^{-11}$
α -Benzaldoxim	2,1	α - <i>m</i> -Methoxybenzaldoxim	2,6
β - "	0,47	α - <i>p</i> - "	1,2
α - <i>o</i> -Nitrobenzaldoxim	8,7	α -3,4-Dimethoxybenzaldoxim	1,4
β - <i>o</i> - "	1,8	α -3,4-Methylendioxybenz- aldoxim	1,4
α - <i>m</i> - "	7,0	α -Zimtaldoxim	2,8
β - <i>m</i> - "	1,8	β - "	1,3
α - <i>p</i> - "	10,7	α - <i>m</i> -Nitrozimtaldoxim	6,9
α -2,4-Dinitrobenzaldoxim	37	β -Heptaldoxim	0,25
α - <i>o</i> -Methoxybenzaldoxim	1,3		

sauer sind als die β -Aldoxime. — Die Hoffnung, durch diese Unters. über die Gründe der B. oder Nichtbildung der beiden Oximformen Aufschluß zu erhalten im Zusammenhang mit der Umlagerung der α - in die β -Form durch das Hydrochlorid (vgl. BRADY u. DUNN, Journ. Chem. Soc. London 123. 1783; C. 1923. III. 1606), hat sich nicht erfüllt. Denn obwohl z. B. das α -*o*-Methoxybenzaldoxim nicht, das α -*p*-Isomere sehr leicht in die β -Form umgewandelt werden kann, besitzen die beiden Oxime fast dieselbe K . Ferner gehen die α -Oxim bildenden Hydrochloride des Benzaldoxims u. *p*-Methoxybenzaldoxims bei viel tieferen Temp. in die β -Oxim bildenden Hydrochloride über als diejenigen des 3,4-Dimethoxy- u. 3,4-Methylendioxybenzaldoxims. Es scheint jedoch, daß die α -Oxim bildenden Hydrochloride der stärker sauren Oxime am unbeständigsten sind. Vielleicht besteht der Isomeriewechsel aus einer Umlagerung des Mol. in die am wenigsten saure Form, welche für die B. eines Hydrochlorids am günstigsten ist. — In neuerer Zeit ist die ursprüngliche HANTZSCHEsche Formulierung der Oxime vielfach bezweifelt worden, u. man hat angenommen, daß die α -Oxime nicht die anti-, sondern die syn-Form darstellen. Vff. halten jedoch diese Schlüsse für nicht ausreichend begründet. Überträgt man das von OSTWALD auf die Säuren der Äthylenreihe angewendete Prinzip, daß die Nähe einer sauren Gruppe die K . erhöht, auf die aromat. Aldoxime, so sollten die anti-Formen mit Nachbarschaft des negativen Aryls zum OH die höheren KK . aufweisen. Da nun bisher für sämtliche α -Oxime höhere KK . gefunden wurden als für die β -Oxime, so ist die HANTZSCHEsche Formulierung dadurch gestützt. Auch die größere Löslichkeit der α -Aldoxime in W . weist ihnen die anti-Form zu, denn diese entspricht der *cis*-Form in der Äthylenreihe, in welcher die *cis*-Isomeren stets in W . leichter l. sind als die *trans*-Isomeren (z. B. Zimtsäuren). Somit widersprechen die aus den physikal. Eigenschaften der Aldoxime gezogenen Schlüsse den aus ihren chem. Rkk. abgeleiteten. — Bemerkenswert ist noch, daß *o*-Nitrobenzaldoxim beim Erhitzen mit verd. NaOH beträchtliche Mengen von *o*-Nitrobenzamid liefert. Es handelt sich nicht um BECKMANNsche Umlagerung, da mit dem schwächer alkal. KCN glatt *o*-Nitrobenzonnitril entsteht (REISSERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3815 [1908]), sondern um Wasserabspaltung u. folgende Anlagerung in anderem Sinne. Bei anderen Oximen wurde die Rk. nicht beobachtet. — Das Na-Salz des α -*m*-Nitrobenzaldoxims wird, wie Leitfähigkeitsmessungen zeigten, von HCl in n. Weise neutralisiert. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1918—24. LINDENBAUM.)

George Aleck Crocker Gough, Harold Hunter und Joseph Kenyon, *Alkohole der hydroaromatischen und Terpenreihe*. V. Über die geometrische und optische Isomerie der Methylcyclohexanole. (IV. vgl. KENYON u. PRISTON, Journ. Chem. Soc.

London 127. 1472; C. 1925. II. 2270.) Vff. haben sämtliche *Methylcyclohexanole* (*Hexahydrokresole*) — 3 Paar geometr. Isomere u. die opt. Antipoden in der o- u. m-Reihe — in einwandfrei reiner Form dargestellt. Die geometr. Isomeren differieren stark bzgl. ihrer Viscosität; die viscoseren Isomeren werden mit α , die anderen mit β bezeichnet. Erstere sind sehr wahrscheinlich die *trans*-, letztere die *cis*-Alkohole. Es ist Vff. gelungen, die α - u. β -Formen wechselseitig ineinander umzuwandeln. Aus diesen Beziehungen einerseits, aus der Oxydation der opt.-akt. Alkohole zu den Ketonen andererseits wurden die relativen Konfigurationen abgeleitet. Folgende Schemata veranschaulichen die Hauptergebnisse:



Als Ausgangsmaterialien dienten die durch Hydrierung der Kresole erhaltenen Gemische der geometr. Isomeren, welche durch fraktionierte Krystallisation der sauren Phthalate (o- u. p-Reihe) bzw. p-Nitrobenzoate (m-Reihe) getrennt wurden. Die aus diesen Estern erhaltenen Alkohole wurden zur Prüfung auf Einheitlichkeit noch in andere feste Derivv. übergeführt, deren FF. sich bei wiederholtem Umkrystallisieren nicht mehr änderten. — Zur Zerlegung in die opt.-akt. Formen wurden in der o-Reihe die Strychninsalze der sauren Phthalate benutzt. In der m-Reihe wurde d-3-Methylcyclohexanon reduziert u. das Alkoholgemisch mittels der p-Nitrobenzoate getrennt. Es gelang so allerdings nur die Darst. von reinem *1- α -3-Methylcyclohexanol*, während der analoge *β -Alkohol* durch geometr. Umkehrung des α -Alkohols erhalten wurde. Die opt. Reinheit dieser Alkohole wurde durch Überführung des α -Alkohols in das saure Phthalat u. fraktionierte Krystallisation des Strychninsalzes dieses Esters bewiesen; der regenerierte Ester zeigte keine Änderung in der Drehung.

Von den physikal. Eigenschaften der geometr. Isomeren ist die Viscosität eine der wichtigsten. Nach THOLE gelten kurz folgende Beziehungen: Bei geringer Restaffinität der die geometr. Isomerie verursachenden Gruppen werden die *cis*-Isomeren die größere, bei großer Restaffinität die kleinere Viscosität besitzen. Im vorliegenden Falle dürften also, da dem OH starke Restaffinität zukommt, die *trans*-Alkohole die viscoseren sein, u. zwar müssen die Unterschiede in der o-Reihe — wegen der größeren Nähe der Gruppen — am größten sein. Gefunden wurden folgende Unterschiede (α - β): o-Alkohole 0,181, m-Alkohole 0,054, p-Alkohole 0,138; für die entsprechenden *Acetate*: 0,0022, —, 0,0021, 0,0021. Bei letzteren ist die Restaffinität weit geringer als bei den Alkoholen, u. tatsächlich ist in der m-Reihe auch das Viscositätsverhältnis umgekehrt. — Ein ähnliches Verh. zeigen die FF. in der m-Reihe. Das saure Phthalat (freies CO₂H, hohe Restaffinität) des α -Alkohols schm. höher, das p-Nitrobenzoat u. p-Toluolsulfonat dagegen tiefer als die β -Derivv. In der o-Reihe zeigen alle, in

der p-Reihe die meisten α -Derivv. höhere FF. als die β -Derivv. — Ferner drehen in der m-Reihe der β -Alkohol u. das saure Phthalat stärker, das Acetat schwächer als die α -Verbb. In der o-Reihe drehen alle α -Verbb. höher als die β -Verbb. — Aus diesen Beziehungen ergibt sich die Berechtigung, den α -Verbb. die trans-Konfiguration zuzuweisen. Weiter wird ausgeführt, weshalb das sogenannte „Boot“-Modell des Cyclohexanrings den Tatsachen am besten entspricht. — Bei allen Darst.-Verff. für die Methylcyclohexanole entstehen Gemische der geometr. Isomeren. Man kann das procentuale Verhältnis der beiden Isomeren ermitteln, wenn man von einem besonders reinen Präparat die Viscosität bestimmt u. diese mit einer Viscositätstabelle vergleicht, welche aus Gemischen der reinen Isomeren in bekannten Verhältnissen hergestellt worden ist (Zusammenstellung vgl. Original). — Während die geometr. isomeren Alkohole von W. bei 120° oder von sd. alkoh. NaOH nicht oder kaum verändert werden, gelingt die geometr. Umkehrung leicht mittels der p-Toluolsulfonsäureester nach dem Verf. von PHILLIPS (Journ. Chem. Soc. London 123. 43; C. 1923. III. 541). Sämtliche α -Alkohole lassen sich so in die β -Alkohole überführen, aber auch die umgekehrte Umwandlung ist möglich, z. B. die des d,l- β -3-Alkohols in das α -Isomere. Dieses Verf. ist wertvoll sowohl für die Darst. reiner β -Alkohole als auch für die Best. der relativen Konfiguration. — Die obigen Schemata lassen erkennen, daß in der o-Reihe aus Alkoholen von verschiedenem, in der m-Reihe aus Alkoholen von gleichem Drehungszeichen durch Oxydation dasselbe Keton erhalten wird (vgl. dazu die früheren Arbeiten).

Versuche. Hydrierung der Kresole mit Ni bei 175°, von m-Kresol auch bei 100 u. 180°. Rohprod. fraktioniert dest., Alkoholfraktion (Kp.₂₀ 77—80°) mit Phthal säureanhydrid 12 Stdn. auf 110° erhitzen. — *Saures Phthalat des d,l- α -2-Methylcyclohexanols*. Rohprod. aus Eg. fraktioniert kristallisieren. Nach 4—5 Krystallisationen kristallin. Pulver, F. 124—125°. β -*Eucainsalz*, aus verd. A., F. 173—174°. — *d,l- α -2-Methylcyclohexanol*. Aus vorigem mit wss. NaOH im Dampfstrom. Viscose, nach Cocosöl riechende Fl., Kp.₂₀ 78—79°, D.₂₅⁴ 0,9228, n_D²⁵ = 1,4596, η ²⁵ = 0,336. *Acetat*, Kp.₂₀ 79—80°, D.₂₅⁴ 0,9430, n_D²⁵ = 1,4389, η ²⁵ = 0,0233. *Phenylcarbat*, aus PAe., F. 105—106°. *p-Nitrobenzoat*, F. 65°. *Saures Succinat*, F. 44—46°. *p-Toluolsulfonat*; Darst. in Pyridin; wachsartige Krystalle aus PAe., F. 27—28°. — *Saures Phthalat des d,l- β -2-Methylcyclohexanols*. Mutterlauge des α -Esters in W. gießen, Prod. öfters aus PAe. umkristallisieren. Sternförmige Krystalle, F. 89—90°. β -*Eucainsalz*, F. 154°. — Besser den rohen Ester verseifen u. den Alkohol überführen in das d,l- β -2-Methylcyclohexyl-*p-nitrobenzoat*, hellgelbe Platten aus CH₃OH, F. 35 bis 36°. — *d,l- β -2-Methylcyclohexanol*, Kp.₂₀ 77—78°, D.₂₅⁴ 0,9228, n_D²⁵ = 1,4616, η ²⁵ = 0,155, ebenso riechend wie der α -Alkohol. *Acetat*, Kp.₂₀ 79—80°, D.₂₅⁴ 0,9434, n_D²⁵ = 1,4376, η ²⁵ = 0,0211. *Phenylcarbat*, F. 78—80°. *Saures Succinat*, F. 30 bis 31°. — *Saures Phthalat des α -4-Methylcyclohexanols*, aus Eg. (5-mal), F. 119—120°. β -*Eucainsalz*, F. 170—171°. — α -4-Methylcyclohexanol, Kp.₂₀ 78—79°, D.₂₅⁴ 0,9080, n_D²⁵ = 1,4544, η ²⁵ = 0,385, ähnlich riechend wie die 2-Alkohole. *Acetat*, Kp.₂₀ 78 bis 80°, D.₂₅⁴ 0,9380, n_D²⁵ = 1,4373, η ²⁵ = 0,0217. *Phenylcarbat*, F. 124—125°. *p-Nitrobenzoat*, F. 67°. *p-Toluolsulfonat*, F. 71—72°. — *Saures Phthalat des β -4-Methylcyclohexanols*, nach vielen Krystallisationen aus PAe. kristallin. Pulver, F. 72 bis 73°. β -*Eucainsalz*, F. 170—171°. — β -4-Methylcyclohexanol, Kp.₂₀ 78—79°, D.₂₅⁴ 0,9180, n_D²⁵ = 1,4584, η ²⁵ = 0,247. *Acetat*, Kp.₂₀ 78—79°, D.₂₅⁴ 0,9337, n_D²⁵ = 1,4365, η ²⁵ = 0,0196. *Phenylcarbat*, F. 124°. *p-Nitrobenzoat*, F. 94°. — Hexahydro-m-kresol wird mit p-Nitrobenzoylchlorid in Bzl. unterhalb 40° umgesetzt, Rohprod. aus CH₃OH fraktioniert kristallisiert. Erhalten: *d,l- α -3- u. d,l- β -3-Methylcyclohexanyl-*p-nitrobenzoat*, hellgelbe Körnchen, F. 58°, u. gefiederte Krystalle, F. 65°. — Daraus mit alkoh. NaOH die Alkohole, welche stärker u. süßer riechen als die Isomeren. *d,l- α -3-Methylcyclohexanol*, Kp.₂₀ 78—79°, D.₂₅⁴ 0,9104, n_D²⁵ = 1,4530, η ²⁵ =*

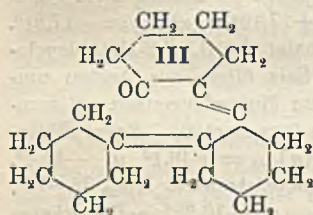
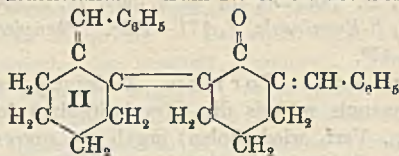
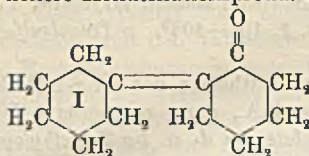
0,251. *Acetat*, Kp.₂₀ 81—82°, D.₂₅⁴ 0,9454, n_D²⁵ = 1,4313, γ^{25} = 0,0174. *Saures Phthalat*, krystallin. Pulver, F. 93—94°; β -*Eucaïn*salz, F. 149—150°. *Phenylcarbam*at, F. 92—93°. *Saures Succinat* ölig. *p-Toluolsulfonat*, F. 39—40°. — *d,l- β -3-Methylcyclohexanol*, Kp.₂₀ 77—78°, D.₂₅⁴ 0,9091, n_D²⁵ = 1,4554, γ^{25} = 0,197. *Acetat*, Kp.₂₀ 78 bis 79°, D.₂₅⁴ 0,9430, n_D²⁵ = 1,4369, γ^{25} = 0,0195. *Saures Phthalat*, Krystalle, F. 82 bis 83°; β -*Eucaïn*salz, F. 171—172°. *Phenylcarbam*at, F. 101—103°. *p-Toluolsulfonat*, F. 46—47°.

Opt.-akt. Formen. Zerlegung des sauren Phthalats des *d,l- α -2-Methylcyclohexanols* mittels des Strychninsalzes (einmal aus A., dann regenerierte Ester aus Eg., Verf. wiederholen) ergab die sauren *Phthalate des d- u. l- α -2-Methylcyclohexanols*, F. 122—123°, $[\alpha]_{5893} = +63,2^{\circ}$ u. $-63,5^{\circ}$ (in Bzl.). — Daraus *d- u. l- α -2-Methylcyclohexanol*, Kp.₂₀ 78°, D.₂₀⁵₄ 0,9271, $\alpha^{20,5}_{5893} = +17,19^{\circ}$ u. $\alpha^{20}_{5893} = -17,81^{\circ}$. *l-Acetat*, D.₂₀⁴ 0,9458, $\alpha^{20}_{5893} = -25,42^{\circ}$. — Saures Phthalat des *d,l- β -2-Methylcyclohexanols* erst mit *l- α -Phenyläthylamin* kombinieren, Salz öfters aus Aceton umkrystallisieren, die aus dem auskrystallisierten (l) u. dem Mutterlaugensalz (d) regenerierten Ester weiter durch die Strychninsalze reinigen (aus Aceton). *Saure Phthalate des d- u. l- β -2-Methylcyclohexanols*, F. 97—98°, $[\alpha]_{5161} = +46,1^{\circ}$ u. $-46,8^{\circ}$, $[\alpha]_{5893} = -38,7^{\circ}$ (in Bzl.). — Daraus *d- u. l- β -2-Methylcyclohexanol*, Kp.₂₀ 78—79°, D.₂₀⁴ 0,9272, $\alpha^{20}_{5893} = -6,23^{\circ}$. *l-Acetat*, D.₂₀⁴ 0,9454, $\alpha^{20}_{5893} = -12,38^{\circ}$. — Bemerkenswert ist, daß sich bei der Zerlegung des α -Isomeren mit Strychnin aus Aceton zuerst die *d*-Form, bei der des β -Isomeren zuerst die *l*-Form ausscheidet. Tatsächlich sind diese beiden Formen konfiguratив ähnlich. — Der *l- α -2-Alkohol* liefert, nach BECKMANN oxydiert, *l-2-Methylcyclohexanon*, Kp.₂₀ 59—60°, D.₂₅⁴ 0,9230, $[\alpha]^{25}_{5893} = -15,22^{\circ}$; racemisiert sich schnell mit k. alkoh. NaOH infolge Enolisierung. Der *l- β -2-Alkohol* liefert *d-2-Methylcyclohexanon*, D.₁₈⁴ 0,9262, $[\alpha]^{18}_{5893} = +14,21^{\circ}$. — *d-3-Methylcyclohexanon*. Aus Pulegon nach RUPE (LIEBIGS Ann. 436. 184; C. 1924. I. 2688). Kp.₂₅ 72°, $\alpha^{25}_{5893} = +10,6^{\circ}$. — Red. des Ketons mit Na u. feuchtem Ä., Überführung des Alkoholgemisches in die *p-Nitrobenzoate* u. 6-malige Krystallisation ergaben *l- α -3-Methylcyclohexyl-p-nitrobenzoat*, C₁₄H₁₇O₄N, F. 45,5—46,5°, $[\alpha]_{5161} = -3,8^{\circ}$ (in CH₃OH). — Daraus *l- α -3-Methylcyclohexanol*, Kp.₂₀ 78—79°, D.₂₀⁵₄ 0,9131, $[\alpha]^{20,5}_{5161} = -4,22^{\circ}$, $\gamma^{25} = 0,251$. Gibt durch Oxydation *d-3-Methylcyclohexanon*. *Acetat*, D.₁₆⁴ 0,9511, $\alpha^{16}_{5893} = -10,83^{\circ}$. *Saures Phthalat*, F. 94—95°, $[\alpha]^{19}_{5893} = -13,51^{\circ}$ (in Bzl.). *p-Toluolsulfonat*, F. 36—37°, $[\alpha]^{19}_{5893} = -21,0^{\circ}$ (in Bzl.). — Im Original sind die D.D. u. Drehungswinkel der opt.-akt. Alkohole u. ihrer Acetate bei verschiedenen Temp. u. Wellenlängen tabellar. zusammengestellt. — Die geometr. Umkehrung der Alkohole wird am besten so bewirkt, daß man die *p-Toluolsulfonate* mit 4 Moll. K-Acetat in A. 24 Stdn. kocht, in W. gießt, mit Soda neutralisiert, ausäthert u. fraktioniert. Man erhält *Methylcyclohexen*, *Methylcyclohexyläthyläther* u. *Methylcyclohexylacetat* in wechselnden Mengen, aus letzterem den Alkohol, dessen Viscosität Auskunft über den Grad der Umkehrung gibt. — Auf diese Weise konnte auch das *l- β -3-Methylcyclohexanol* aus dem *p-Toluolsulfonat* des α -Alkohols dargestellt werden. Es zeigt D.₁₆⁵₄ 0,9245, $\alpha^{16,5}_{5893} = -3,37^{\circ}$, $\gamma^{25} = 0,196$. Gibt durch Oxydation *d-3-Methylcyclohexanon*. *Acetat*, D.₂₀⁴ 0,9448, $\alpha^{20}_{5893} = -4,51^{\circ}$. *Saures Phthalat*, F. 70—71°, $[\alpha]^{19}_{5893} = -26,81^{\circ}$ (in Bzl.). — Das bei dieser Umkehrung gebildete *Methylcyclohexen* zeigte nach Dest. über Na Kp. 104—105°, D.₂₀⁴ 0,7950, n_D²⁰ = 1,4408, $\alpha^{20}_{5893} = +42,67^{\circ}$. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2052—71. London, Battersea Polytechn.)

LINDENBAUM.

Karl Kunze, *Über das Cyclohexylidencyclohexanon*. Durch Kondensation von *Cyclohexanon* mit methylalkohol. H₂SO₄ (vgl. MANNICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 153; C. 1907. I. 563) entsteht aus 100 g ca. 6 g *Dodekahydrotriphenylen*, 5 g *Cyclohexanon*, 25 g *Cyclohexylidencyclohexanon*, 3 g *Zwischenlauf*, 6 g *Biscyclohexylidencyclohexanon*, 10 g höhere, dickölige Kondensationsprodd. u. 10 g Rückstand

(schwarzer Lack). — Bei der Kondensation von Cyclohexanon (D_{20} 0,945; Zahlfl. 112,6, $W. = 100$) mit Chlorzink entstehen aus 100 g 3 g Dodekahydrotriphenylen, aus Bzl., F. 232°; 6 g Cyclohexanon; 16 g Cyclohexylidencyclohexanon (D_{20} 1,006; Zahlfl. 1095; $W. = 100$), 4 g Zwischenlauf, 23 g Biscyclohexylidencyclohexanon, 15 g höhere Kondensationsprodd. u. 15 g Rückstand. — Zum Nachweis der Formel I



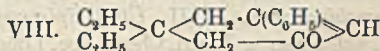
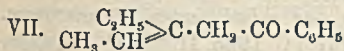
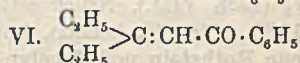
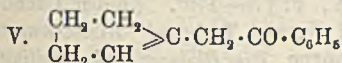
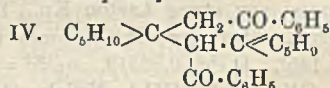
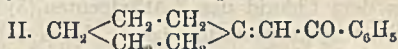
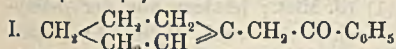
für Cyclohexylidencyclohexanon wurde es mit 2 Moll. aromat. Aldehyden in alkoh.-alkal. Lsg. kondensiert, wobei Diarylidenverb. der Formel II entstanden. — *Dibenzalcylohexylidencyclohexanon*, $C_{26}H_{20}O$, Nadelchen, aus 2 Tln. A. + 1 Tl. Bzl., F. 168—169° (korr. 173—174°); ll. in Bzl., Ä., wl. in W., A.; erstarrt nach dem Aufschmelzen zu einem Lack; nicht kr.-fl. Nimmt 2 Moll. Br auf. — *Dianisalcylohexylidencyclohexanon*,

$C_{28}H_{30}O_3$; Nadeln, aus h. A., F. 148—149° (korr. 152—153°); l. in Ä., Bzl., wl. in A., W.; beim Aufschmelzen wie die Dibenzalverb.; nicht kr.-fl. — 1 Mol. Keton u. 1 Mol. Terephthalaldehyd gibt in alkoh.-alkal. Lsg. hochmolekulare Kondensationsprodd.; hellgelbes Pulver, zers. sich bei sehr hohen Temp. — Die Aldehydkondensationsprodd. sind l. in konz. H_2SO_4 : Benzaldehyd gelborange, Anisaldehyd blutrot, Terephthalaldehyd rotbraun. — Cyclohexylidencyclohexanon addiert in alkoh.-alkal. Lsg. 1 Mol. A.: $C_{12}H_{18}O + C_2H_5 \cdot OH$, weiße Krystalle, aus Bzl., F. 160°; l. in A. u. Chlf. — Mit HCl u. HBr bildet das Keton ein Hydrochlorid, F. 42—43°; das Hydrobromid, $C_{12}H_{19}OBr$, F. 40—41°, weiße Krystalle, aus A.-W., ll. in organ. Lösungsmm. — Das Keton gibt mit Br in Chlf. HBr. — Cyclohexylidencyclohexanon gibt mit Cyclohexanon in sd. CH_3OH u. konz. H_2SO_4 *Dodekahydrotriphenylen*, aus Bzl., F. 232°, u. *Biscyclohexylidencyclohexanon*, Kp_{18} 215—218°. Letzteres geht in alkoh.-alkal. Lsg. unter Abspaltung von W. in Dodekahydrotriphenylen über u. hat deshalb wohl Formel III, wodurch sich auch seine B. aus I + Cyclohexanon erklärt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2085—88. Halle a. d. S., Univ.)

BUSCH.

Maurice Duncan Farrow und George Armand Robert Kon, *Die Chemie des Dreikohlenstoffsystems. VI. Über einige die Benzoylgruppe enthaltende Systeme.* (V. vgl. KON, S. 2163.) Da bekanntlich bei Diacylmethanen der Ersatz eines $COCH_3$ durch COC_6H_5 die Neigung zur Enolisierung u. die Acidität erhöht, so haben Vf. COC_6H_5 in Verb. des Dreikohlenstoffsystems eingeführt. Es war zu erwarten, daß die neuen Ketone einmal leichter alkylierbar, vielleicht aber auch aus ihrem Gleichgewichtsgemisch in beiden isomeren Formen isolierbar sein würden. Dargestellt wurden die Ketone I. (II.), V., VI. u. VII. Von kleinen Abweichungen abgesehen, sind sie den entsprechenden Methylketonen sehr ähnlich. Das C_6H_5 bewirkt, daß die Mol.-Ref. sämtlicher Ketone mehr oder weniger exaltiert ist, wie ja auch das Acetophenon eine geringe Exaltation aufweist. Die Brauchbarkeit des opt. Verf. wird dadurch nicht beeinträchtigt. — Die gesteigerte Enolisierungsfähigkeit dieser Ketone ergibt sich aus der höheren Ausbeute an α -Äthylderiv. aus I. u. V. Die Erwartung, daß sich diese Ketone in $NaOCH_3$ -Lsg. methylieren lassen würden, hat sich nicht erfüllt. Die *Methylderiv.* müssen daher auch hier in einem neutralen Medium dargestellt werden (5. Mitt.). — Die Hoffnung, daß die Isomeren I. (β, γ) u. II. (α, β) einzeln faßbar sein würden, hat sich ebenfalls nicht erfüllt, aber das Keton besteht zweifellos aus einem

Gleichgewichtsgemisch beider. Die verschiedenartigen Darst.-Verff. lieferten stets ein gleichartiges Prod., jedoch konnte — abweichend von den I. u. V. entsprechenden Methylketonen — hier nur ein *Semicarbazon* erhalten werden. — Ozonisierung von I. (II.) in Chlf. ergab ein Öl u. dieses durch Hydrolyse die berechnete Menge Benzoesäure; Cyclohexanon trat auch nicht spurenweise auf. — I. (II.) addiert weder Na-Malonester noch Na-Cyanessigester (dieser bewirkt Spaltung unter B. von Acetophenon), wohl aber Na-Acetessigester, wobei als Endprod. Verb. III. resultiert. Diese Rk. beweist die Existenz von II. — Bemerkenswert ist das Verh. von I. (II.) gegen NaOC_2H_5 , indem sich die Na-Verb. von I. an II. addiert unter B. von IV. Die analoge Rk. wurde beim α -Cyandimethylacrylsäureester (2. Mitt.) beobachtet. IV. geht leicht in eine um H_2O ärmere Verb. über. — Mit Benzaldehyd u. Piperonal reagiert I. nicht. — Das Keton V. verhält sich in jeder Beziehung wie I. (II.) u. stellt ebenfalls ein Gemisch des α, β - u. β, γ -Isomeren dar. — Die Ketone VI. u. VII. sind aus den betreffenden ungesätt. Säurechloriden jedes für sich erhältlich. VI. weist stark exaltierte, VII. dagegen n. Mol.-Refr. auf. VI. liefert ein *Oximinooxim*, VII. nicht. Beide addieren Na-Acetessigester unter B. von VIII. in ungefahr gleicher Ausbeute, woraus folgt, daß VII. von NaOC_2H_5 teilweise zu VI. isomerisiert wird. Das wirkliche Gleichgewicht ließ sich nicht feststellen, da eine Trennung der Ketone unmöglich ist u. das Semicarbazon von VI. kaum kristallisiert. Von sd. 25%ig. H_2SO_4 wird VI. zu VII. (nicht umgekehrt) isomerisiert (in 4 Stdn. zu 25—30%). Diese Umlagerung bewirkt — neben völliger Spaltung — auch sd. wss. KOH. VI. u. VII. stellen also — wie die analogen Methylketone (4. Mitt.) — einen weiteren Fall von verzögerter Beweglichkeit dar. — Durch längeres Kochen mit Säuren oder Laugen werden sämtliche obigen Ketone gespalten in Acetophenon einerseits, Cyclohexanon, Cyclopentanon u. Diäthylketon andererseits. Dieselbe Spaltung zeigt das in der 1. Mitt. beschriebene Cyclohexenylaceton. Wahrscheinlich addiert sich zunächst H_2O derart, daß aus dem α, β - u. β, γ -Isomeren ein u. dasselbe Oxyketon als Zwischenprod. entsteht.

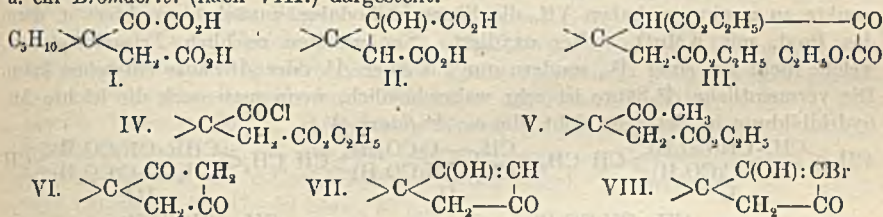


Versuche. α - Δ^1 -Cyclohexenylacetophenon, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$ (I. u. II.). 1. Aus Cyclohexanon u. Acetophenon in 5%ig. NaOC_2H_5 -Lsg. (einige Stdn. bei 0° , 3 Tage bei Zimmertemp.), mit W. fällen, Öl fraktionieren. 2. Eisk. Lsg. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ mit 1 Mol. äth. ZnCl_2 -Lsg., dann mit Toluol versetzen, Ä. unter 30° im Vakuum entfernen, unter Eiskühlung Toluollsg. von $1/2$ Mol. Δ^1 -Cyclohexenylacetylchlorid (Kp.₁₇ 92—93°) oder Cyclohexylidenacetylchlorid (Kp.₁₃ 104°, in der 1. Mitt. zu hoch angegeben) zugeben, nach 1 Stde. wie üblich verarbeiten. Nach Regenerierung aus dem Semicarbazon durch sd. 5%ig. H_2SO_4 viscoses Öl, Kp.₁₇ 176—178°, D.₁₈ 1,04414, $n_D^{18} = 1,55886$ (Exaltation 0,48). Gibt mit FeCl_3 in A. Orangefärbung. Mit Dampf nur wenig flüchtig. *Semicarbazon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ON}_3$, rhomb. Kristalle aus CH_3OH mit ca. $1/2$ Mol. CH_3OH , F. 115—117°, nach Trocknen bei 100° F. 120—121°. *Oxim*, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ON}$, Nadeln aus verd. A., F. 101—102°. — α -Methylderiv., $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$, Kp.₁₅ 168—170°, D.₁₈ 0,99896, $n_D^{18} = 1,54314$ (Exaltation 0,25). Ausbeute ca. 50% neben hochsd. Prod. *Semicarbazon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ON}_3$, Plättchen aus CH_3OH , F. 191—192°, swl. — α -Äthylderiv., $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$, nach Reinigung über das *Semicarbazon* ($\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{ON}_3$, irisierende Platten

aus viel A., F. 212°) Kp.₁₉ 184—185°, D.₄²¹ 1,01155, n_D²¹ = 1,54077 (Exaltation 0,22). Ausbeute ca. 90%. — Das Äthylderiv. wurde auch aus α -Cyanocyclohexyldennessigester darzustellen versucht. Derselbe wurde äthyliert u. der neue Ester mit NaOC₂H₅ 4 Stdn. auf 40° erwärmt. Das erhaltene α -Cyclohexyldenbutyronitril, C₁₀H₁₅N, D.₄²¹ 0,92283, n_D²¹ = 1,48917 (Exaltation 1,14), reagiert nicht mit C₆H₅MgBr. — *Keton* C₁₇H₂₀O (III.). Aus je 1 Mol. I. (II.), Acetessigester u. NaOC₂H₅ in sd. A. (1 Woche), mit verd. Säure fällen. Dickes Öl, Kp.₂₀ 210—220°, Nadeln aus verd. A., F. 69—70°. *Semicarbazon*, C₁₈H₂₂ON₃, Nadelchen aus A., F. 219°, swl. — *Verb.* C₂₈H₃₂O₂ (IV.). Aus I. (II.) in NaOC₂H₅-Lsg. (Zimmertemp., 4 Tage), mit W. verd., ausäthern. Nadeln aus Bzl.-Pae., F. 201°, wl. in A., Ä., Aceton, ll. in Bzl., Chlf., Essigester. — *Verb.* C₂₈H₃₀O. Aus IV. mit sd. Eg. Verfilzte Nadeln aus verd. A., F. 106°, ll. — α -1-Cyclopentenylacetophenon, C₁₃H₁₄O (V.). Aus Cyclopentanon nicht erhältlich, sondern nur aus den betreffenden Säurechloriden (4. Mitt.) wie oben. Nach Regenerierung aus dem *Semicarbazon* (C₁₄H₁₇ON₃, Nadeln aus CH₃OH, F. 157°, wl.) Kp.₁₆ 163—165°, D.₄²⁰ 1,04982, n_D²⁰ = 1,56437 (Exaltation 0,92). Mit FeCl₃ in A. Tieforangefärbung. — α -Äthylderiv., C₁₅H₁₈O, nach Reinigung über das *Semicarbazon* (C₁₆H₂₁ON₃, Plättchen aus viel A., F. 196,5°) Kp.₁₁ 162°, D.₄^{18,5} 1,01725, n_D^{18,5} = 1,54191 (Exaltation 0,79). Ausbeute ca. 80%. — *Semicarbazon* C₁₇H₂₁ON₃. Aus dem Kondensationsprod. von V. mit Na-Acetessigester (analog III.). Prismen aus A., F. 193°. — *1-Phenyl-3-äthylpenten-(2)-on-(I)*, C₁₃H₁₆O (VI.). Aus Diäthylketon nicht erhältlich, sondern wie oben aus β,β -Diäthylacrylsäurechlorid (3. Mitt.; Säure hat Kp.₁₄ 117—119°, D.₄²⁰ 0,9693, n_D²⁰ = 1,46539). Nach Reinigung über das *Semicarbazon* (C₁₄H₁₉ON₃, nach Wochen wenig Krystalle aus CH₃OH, F. 90°; Hauptmenge bleibt olig) Kp.₈ 138°, D.₄¹⁸ 0,98638, n_D¹⁸ = 1,54353 (Exaltation 1,14). *Oximinoxim*, C₁₃H₂₀O₂N₂; mit 2 Moll. NH₂OH in sd. A.; Nadeln aus Bzl.-Pae. F. 158°. *Hydroxylaminadditionsprod.*, C₁₃H₁₉O₂N; mit 1 Mol. NH₂OH in k. A.; Nadeln aus Pae., F. 101—102°. — *1-Phenyl-3-äthylpenten-(3)-on-(I)*, C₁₃H₁₆O (VII.). Aus dem Chlorid der 3-Äthylpenten-(3)-säure-(1) (3. Mitt.; letztere aus der β -Oxy- β,β -diäthylpropionsäure besser durch 1 $\frac{1}{2}$ -std. Kochen mit verd. H₂SO₄ 1:4; nach Trennung von etwas Lacton Kp.₁₃ 113—115°, D.₄²⁰ 0,96597, n_D²⁰ = 1,45113). Nach Reinigung über das *Semicarbazon* (C₁₄H₁₉ON₃, Plättchen aus Essigester, F. 171°) Kp.₁₇ 146°, D.₄^{19,5} 0,98513, n_D^{19,5} = 1,53372 (Exaltation 0,38). — *Semicarbazon* C₁₇H₂₃ON₃ (nach VIII.), Nadelrosetten aus A., F. 178—179°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2128—38. London, Imp. Coll. of Sc. and Techn.) LINDENBAUM.

Eugene Rothstein und Jocelyn Field Thorpe, *Die Bildung und Stabilität von Spiroverbindungen*. XIII. *Über Spiroverbindungen aus substituierten Lävulinsäuren* (XII. vgl. BAKER, Journ. Chem. Soc. London 127. 1678; C. 1925. II. 2139.) DICKENS, KON u. THORPE (8. Mitt.) hatten erwartet, daß Cyclohexandiessigester bei der Kondensation mit Oxalester eine Vierringverb. liefern würde, u. den Mißerfolg experimentellen Schwierigkeiten zugeschrieben. Diese Annahme ist jedoch unnötig, nachdem LANFEAR u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London 123. 2865; C. 1924. I. 555) gezeigt haben, daß α -Ketocyclohexandiessigsäure (I.) von sd. starker KOH glatt zum Cyclopropanderiv. II. isomerisiert wird. Daraus folgt, daß in der Cyclohexanreihe die CO₂C₂H₅-Gruppen des Oxalylderiv. III. den Tetraederwinkel stärker ablenken, als für die B. eines Vierrings nötig ist, u. daß, da sich aus III. kein Cyclopropanderiv. bilden kann, überhaupt keine cycl. Verb. entsteht. — Würde man nun die CO₂C₂H₅-Gruppen durch H ersetzen, so sollte die Ausbeute an Dimethylcyclopentanverb. fallen, die an Cyclohexanspirocyclopentanverb. steigen u. im Falle I. keine Cyclopropanverb. entstehen. In der Tat wurden beim Ringschluß einiger β,β -disubstituierter Lävulinsäureester (nach V.) zu *Cyclopentandionen* (nach VI. bzw. VII.) folgende Ausbeuten festgestellt: aus β,β -Dimethylävulinsäureester 20—25%; aus β,β,δ -Trimethylävulinsäureester 35% (vgl. DE ROSANBO, Ann. de Chimie [9] 19. 327; C. 1924. I. 2245); aus *1-Acetyl-*

cyclohexan-1-essigester (V.) 48%. Daß der zweite Ester höhere Ausbeute liefert als der erste, liegt daran, daß das CH₃ in δ die Entfernung der beiden ringschließenden Gruppen vermindert, jedoch nicht so stark wie CO₂R oder CO₂H. — Die dem dritten Ester entsprechende Säure ist — zum Unterschied von I. — äußerst stabil. Sie dest. unzers. u. wird von 25%ig. H₂SO₄, 75%ig. KOH, PBr₅, PCl₅, CH₃COCl, C₆H₅NCO nicht angegriffen. Dieser Unterschied war zu erwarten, indem Ersatz des CO₂H in I. durch CH₃ den Tetraederwinkel vergrößert, so daß die B. des Cyclopropanrings unmöglich wird. Andererseits ermöglicht diese Winkelvergrößerung die B. des Fünfrings aus dem Ester. Die Konst. des *Cyclohexanspirocyclopentandions* (VI. u. VII.) folgt aus der Oxydation mit alkal. NaOCl zur *1-Carboxycyclohexan-1-essigsäure*. — Das schon von FARMER, INGOLD u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London 121. 128; C. 1922. III. 491) auf anderem Wege erhaltene *Dimethylcyclopentandion* (nach VI. u. VII.) wurde nicht rein isoliert, sondern nur die Ausbeute durch Bromtitration bestimmt u. ein *Bromderiv.* (nach VIII.) dargestellt.

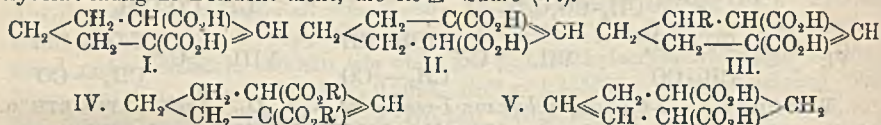


Versuche. *1-Carboxycyclohexan-1-essigsäure*, C₉H₁₄O₄. Nach LAPWORTH u. MCRAE (Journ. Chem. Soc. London 121. 2754; C. 1923. I. 1169), aber den Dicyanester mit 75%ig. H₂SO₄ verseifen, dann mit Dampf dest. Aus Bzl.-Pae., F. 134°. — *Anhydrid*, C₉H₁₂O₃. Durch Vakuumdest. der Säure. Blättchen aus Pae., F. 55°. — *Athylester*. Aus dem vorigen mit k. NaOC₂H₅-Lsg. Kp.₁₁ 175—180°. Daraus mit SOCl₂ das *Chlorid* (IV.). — *1-Acetylcyclohexan-1-essigsäure*, C₁₀H₁₆O₃. Lsg. von rohem IV. in Bzl. langsam zu aus Essigsäuremethylester bereitetem CH₃ZnJ geben, wie üblich isoliertes Prod. (Kp.₁₁ 144—154°) mit alkoh. KOH verseifen, rohe Säure im Vakuum dest. (Kp.₂₀ 140—200°), Destillat mit NaHCO₃ extrahieren. Aus Bzl.-Pae., F. 82°. *Semicarbazon*, C₁₁H₁₉O₃N₃, aus A.-W., F. 212°. *Athylester*, C₁₂H₂₀O₃ (V.), Kp.₁₅ 155°; reagiert nicht mit Semicarbazid, CH₃COCl oder C₆H₅NCO. — *Cyclohexanspirocyclopentandion*-(2,4), C₁₀H₁₄O₂ (VI. u. VII.) Aus V. mit trockenem NaOC₂H₅ in Ä. Aus A.-W., F. 180°. FeCl₃-Rk. tiefrot. Entfärbt KMnO₄. Wird von sd. 50%ig. KOH nicht angegriffen. Bromtitration ergab 69,4% Enolgehalt. — *Cyclohexanspiro-3-bromcyclopenten*-(2)-ol-(2)-on-(4), C₁₀H₁₃O₂Br (VIII.). Aus dem vorigen mit Br in Chlf. Aus A.-W., F. 238°, stark sauer. FeCl₃-Rk. tiefrot. — *1,1-Dimethylcyclopentandion*-(2,4) (nach VI. u. VII.). Aus β,β-Dimethylävalinsäureester (nach V.) u. NaOC₂H₅ in Ä. — *1,1-Dimethyl-3-bromcyclopenten*-(2)-ol-(2)-on-4, C₈H₉O₂Br (nach VIII.), nach Reinigung mit Chlf.-Pae. Prismen aus A.-W., F. 203°, unl. in Bzl., stark sauer. FeCl₃-Rk. blutrot. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2011—17. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.)

LINDENBAUM.

Ernest Harold Farmer und Henry Lorimer Richardson, *Die Chemie der Glutaconsäuren*. XX. Über *Tetrahydroisophthalsäure*. (XIX. vgl. PACKER u. THORPE, S. 1011.) PERKIN u. PICKLES (Journ. Chem. Soc. London 87. 293 [1905]) haben durch Red. der Isophthalsäure sämtliche *Tetrahydroisophthalsäuren* dargestellt. Das als Δ²-Säure beschriebene Isomere (I.) sollte sich ähnlich verhalten wie α,γ-Dimethylglutaconsäure. Indessen kann weder der neutrale Ester methyliert noch von der Säure ein Oxyanhydrid erhalten werden, obwohl das gewöhnliche Anhydrid leicht zugänglich ist. Der Säure fehlen demnach zwei der wichtigsten Eigenschaften einer Glutaconsäure. Während nun bei einer Glutaconsäure Festigkeit des Mol. geometr.

Isomerie zur Folge haben würde, kann I. nur in einer Form existieren. Ein Unterschied zwischen I. u. II. dürfte sich erst zeigen, wenn das Mol. unsymm. wird (nach III. oder IV.). Den Fall IV. haben Vff. an den Halbestern der Säure untersucht. Genau wie das asymm. Dimethylbernsteinsäureanhydrid liefert auch das Anhydrid vorliegender Säure mit A. zwei verschiedene saure Ester, mit CH_3OH aber nur einen. Der letztere läßt sich jedoch in einen isomeren Ester umwandeln. Die Säure besitzt also eine feste Struktur; I. u. II. wären potentiell verschieden u. hätten nicht die Beweglichkeit des Glutaconsäuresystems. — Außerdem fanden schon PERKIN u. PICKLES, daß sich ihre Δ^2 -Säure in die Δ^3 -Säure überführen läßt. Diese Isomerisierung trat auch bei den Methylierungsverss. des neutralen Esters (vgl. oben) ein. Ein solches Verh. wäre nun für eine Glutaconsäure höchst ungewöhnlich. Wohl hat man Wanderung einer Doppelbindung unter B. des Glutaconsäuresystems beobachtet (vgl. FARMER, Journ. Chem. Soc. London 123. 3324; C. 1924. I. 894), niemals aber den umgekehrten Vorgang. Formel I. ist daher sehr zweifelhaft. Um weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, haben Vff. die Säure in Sodalg. zunächst ozonisiert u. dann das Prod. mit KMnO_4 weiter oxydiert. Sie erhielten reichlich *Tricarballysäure*, welche nicht aus einer Δ^2 -, sondern nur aus einer Δ^3 - oder Δ^4 -Säure entstehen kann. Die vermeintliche Δ^2 -Säure ist sehr wahrscheinlich, wenn man noch die leichte Anhydridbildung in Betracht zieht, die *cis*- Δ^4 -Säure (V.).



Versuche. (Im folgenden wird noch die alte Formulierung benutzt.) Darst. von Isophthalsäure aus Handelsxyloil u. KMnO_4 , Trennung von Terephthalsäure durch die Ba-Salze. Weiter nach PERKIN u. PICKLES. Die meiste Δ^2 -Säure wurde über das Anhydrid gewonnen. — Δ^2 -Tetrahydroisophthalsäuremonoäthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Aus dem Anhydrid mit sd. A. ($3\frac{1}{2}$ Stdn.). Trennung vom neutralen Ester mit Soda. Ein Teil bleibt zunächst ölig. Der feste Anteil bildet Prismen aus PAc., F. 44—45°. Der ölige Anteil wird dest. Von den Fraktionen Kp.₁ 169—171° u. 171—173° wird erstere ganz, letztere teilweise fest. Aus PAc., F. 40—41°. Misch-F. mit dem ersten Ester 31—37°. — Monomethylester, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$. Darst. analog. Prismen aus Hexan, F. 59°. Wird allmählich auf der Oberfläche ölig (Isomerisierung?). — Zwecks Umlagerung wird der Ester mit 1 Br_2 in Chlf. behandelt. Die Rk. ist keine einfache Addition, da ein Endpunkt nicht erkennbar ist. Nach Entfernung des Chlf. Öl in Ä. mit $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ behandeln. Filtrat hinterläßt viscoses Öl, das mit Zn-Staub u. Eg. reduziert wird. Nach Beseitigung eines geringen neutralen Anteils unbekannter Natur (Nadelrosetten, F. 41—43°) u. von wenig Ausgangsester wird dest. Kp.₁ 172—174°. Scheidet durch Ausfrieren noch etwas Ausgangsester aus u. bleibt dann fl. Gibt durch Verseifung Δ^2 -Säure zurück. — Δ^2 -Tetrahydroisophthalsäuredimethylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Über das Ag-Salz der Säure. Nach Waschen mit Soda Kp.₇ 134—135°. Gibt mit konz. NH_4OH bei 40° (12 Stdn.) das Amid, Prismen aus W., F. 239°. — Methylierung des vorigen wurde mit CH_3J in NaOCH_3 -Lsg. auf dem Dampfbad u. im Rohr bei 120—130° versucht. Das zurückgewonnene Prod. war Δ^3 -Tetrahydroisophthalsäuredimethylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$, Kp.₇ 140—141°. Gibt kein wl. Amid mit NH_4OH . — Verss. zur Darst. eines Oxyanhydrids: 1. Erhitzen der Säure mit CH_3COCl auf 110°. Erhalten Δ^2 -Säureanhydrid (F. 78°) u. Δ^3 -Säure (F. 243°). 2. Erhitzen des Anhydrids auf 300—310°. Starke Zers. Isoliert etwas Δ^3 - u. Δ^2 -Säure. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2172—78. London, Imp. Coll. of Sc. and Technol.) LB.

G. S. Hiers und Roger Adams, *ω*-Cyclohexyl-derivate verschiedener normaler aliphatischer Säuren. IV. (III. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1089; C. 1926.

I. 3463.) Es wurden ω -Cyclohexylfettsäuren mit 1 bis 13 C-Atomen in der Fettsäurekette dargestellt u. auf ihre baktericide Wrkg. gegen *B. leprae* untersucht. *Hexahydrobenzoesäure* wurde durch Einw. von CO_2 auf *Cyclohexyl-MgBr* erhalten, alle Säuren mit 2 bis einschließlich 8 C-Atomen in der Seitenkette aus Bromiden mittels der Malonestersynthese. Die Säuren mit mehr als 8 C-Atomen in der Seitenkette wurden durch Kondensation des Grignardreagenz mit den Aldehydestern gewonnen, die durch Ozonisieren von *Methyloleat*, *Methylundecylenat* oder *Methylerucat* entstanden, u. Überführung der Oxyester in Bromide, ungesätt. Säuren u. schließlich in gesätt. Säuren. Die bakteriolog. Prüfung ergab, daß β -Cyclohexylpropionsäure leichte Wrkg. auf *B. leprae* u. andere säurefeste Bakterien ausübt. Mit zunehmender Länge der Seitenkette werden die Verbb. rasch wirksamer, bis ein Maximum bei 9 C-Atomen erreicht wird. Dann nimmt die Wrkg. wieder ab u. ist bei 13 C-Atomen nur noch gering. Die Oxysäuren mit 12 u. 13 C-Atomen sind wirksamer als die entsprechenden OH-freien Säuren. Die Malonsäurederivv. zeigen meist keine Wrkg.

Versuche. *Cyclohexylmethanol*, γ -Cyclohexylpropanol u. ε -Cyclohexylpentanol wurden aus dem Grignardreagenz des *Cyclohexylbromids*, β -Cyclohexyläthylbromids u. δ -Cyclohexylbutylbromids durch Behandeln mit *Formaldehyd* hergestellt (Ausbeute 71—76, 79 bzw. 58%). β -Cyclohexyläthanol, δ -Cyclohexylbutanol u. ζ -Cyclohexylhexanol gewannen die Vff. aus dem Grignardreagenz des *Cyclohexylbromids*, β -Cyclohexyläthylbromids u. δ -Cyclohexylbutylbromids durch Kondensation mit *Äthylenoxyd* (Ausbeute 52, 47—53 bzw. 37%).

Formel	Kp.	n_D^{25}	d_4^{25}
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	67—68° (23 mm)	1,4642	0,9441
$\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_2)_1\text{OH}$	88—89° (22 „)	1,4640	0,9215
$\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	87—89° (6 „)	1,4636	0,9183
$\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	91—92° (5 „)	1,4624	0,9061
$\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	103—104° (4 „)	1,4632	0,9015
$\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	118—119° (4 „)	1,4638	0,8959
$\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	123—124° (4 „)	1,4648	0,8963

Diese Alkohole wurden in die entsprechenden Bromide übergeführt. Die Darst. des β -Cyclohexyläthylbromids u. γ -Cyclohexylpropylbromids erfolgte durch Einw. von $\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$ auf die Alkohole. Alle anderen Bromide wurden durch die Rk. der Alkohole mit PBr_3 bei -5° bis 0° u. darauffolgendes Erhitzen auf 100° erhalten.

ω -Cyclohexyl-substituierte Alkylbromide

Formel	Kp.	n_D^{25}	d_4^{25}
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$	69—71° (30 mm)	1,4917	1,3128
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{J}$	106—108° (26 „)	1,4922	1,3751
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{Br}$	76—77° (26 „)	1,4889	1,2690
$\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_2)_2\text{Br}$	70,5—71° (6 „)	1,4862	1,2096
$\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	77—79° (4 „)	1,4848	1,1521
$\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$	91—92,2° (4 „)	1,4832	1,1350
$\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_2)_5\text{Br}$	113—114° (5 „)	1,4814	1,1198
$\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_2)_6\text{Br}$	124—125° (4 „)	1,4802	1,1073

Diese Bromide wurden mit *Malonsäurediäthylester* kondensiert u. die erhaltenen Ester mit 50%ig. KOH verseift.

ω -Cyclohexyl-substituierte Malonsäuren u. ihre Äthylester.

Formel ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$)	F.	Kp.	n_D^{25}	d_4^{25}
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}(\text{COOH})_2$	183—184°	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}(\text{COOR})_2$	—	122—123° (4 mm)	1,4478	1,0228
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$	114—115°	—	—	—

Formel (R = C ₂ H ₅)	F.	Kp.	n _D ²⁵	d ₄ ²⁵
C ₆ H ₁₁ CH ₂ CH(COOR) ₂ . . .	—	135—136° (3 mm)	1,4469	1,0059
C ₆ H ₁₁ (CH ₂) ₂ CH(COOH) ₂ . . .	129—130°	—	—	—
C ₆ H ₁₁ (CH ₂) ₂ CH(COOR) ₂ . . .	—	139,8—140,2° (3 mm)	1,4476	0,9956
C ₆ H ₁₁ (CH ₂) ₃ CH(COOH) ₂ . . .	88—89°	—	—	—
C ₆ H ₁₁ (CH ₂) ₃ CH(COOR) ₂ . . .	—	153,5—154° (4 mm)	1,4489	0,9870
C ₆ H ₁₁ (CH ₂) ₄ CH(COOH) ₂ . . .	118—119°	—	—	—
C ₆ H ₁₁ (CH ₂) ₄ CH(COOR) ₂ . . .	—	169—170° (5 mm)	1,4500	0,9787
C ₆ H ₁₁ (CH ₂) ₅ CH(COOH) ₂ . . .	111—112°	—	—	—
C ₆ H ₁₁ (CH ₂) ₅ CH(COOR) ₂ . . .	—	186—187° (6 mm)	1,4509	0,9717
C ₆ H ₁₁ (CH ₂) ₆ CH(COOH) ₂ . . .	114—115°	—	—	—
C ₆ H ₁₁ (CH ₂) ₆ CH(COOR) ₂ . . .	—	192—193° (4 mm)	1,4522	0,9647

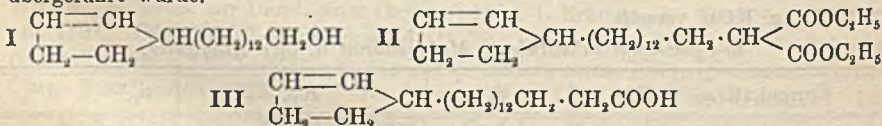
Die Zers. der ω -cyclohexylsubstituierten Malonsäuren in einbas. Säuren erfolgte durch Erhitzen 20—30° oberhalb ihres F. während 2—3 Stdn. Außerdem wurden folgende Verbb. hergestellt: ϑ -Cyclohexyl- ϑ -oxynonansäure. Durch Kondensation von Cyclohexyl-MgBr u. η -Aldehydoctansäuremethylester entstand der Methylester der ϑ -Cyclohexyl- ϑ -oxynonansäure (Kp.₅ 186—192°), aus dem durch Verseifung die Säure vom F. 78—79° erhalten wurde. Der Oxyester wurde über das ϑ -Bromid in die ungesätt. Säure u. schließlich in ϑ -Cyclohexylnonansäure übergeführt. — ι -Cyclohexyl- ι -oxydodecansäure. Der Methylester dieser Säure (Kp.₄ 191—195°) wurde durch Kondensation von Cyclohexyl-MgBr mit ϑ -Aldehydononansäuremethylester gewonnen, der durch Verseifung die Oxysäure vom F. 63—64° lieferte. — λ -Cyclohexyl- ι -oxydodecansäure. Darst. durch Kondensation von β -Cyclohexyläthyl-MgBr mit ϑ -Aldehydononansäuremethylester u. Verseifung des entstandenen Methylesters (Kp.₄ 214—218°). F. der Oxysäure 58—59°.

ω -Cyclohexyl-substituierte Fettsäuren

Formel	Kp. ₄	F.	n _D ²⁵	d ₄ ²⁵
C ₆ H ₁₁ COOH	105—106°	29—30°	1,4520	1,0251
C ₆ H ₁₁ CH ₂ COOH	116—117°	29—30°	1,4537	1,0020
C ₆ H ₁₁ (CH ₂) ₂ COOH	125—126°	15—16°	1,4553	0,9848
C ₆ H ₁₁ (CH ₂) ₃ COOH	132—134°	29—30°	1,4562	0,9693
C ₆ H ₁₁ (CH ₂) ₄ COOH	151—153°	6—8°	1,4570	0,9589
C ₆ H ₁₁ (CH ₂) ₅ COOH	157—158°	33—34°	1,4580	0,9506
C ₆ H ₁₁ (CH ₂) ₆ COOH	171—172°	25—26°	1,4588	0,9436
C ₆ H ₁₁ (CH ₂) ₇ COOH	182—183°	37—38°	1,4598	0,9359
C ₆ H ₁₁ (CH ₂) ₈ COOH	—	45,5—46,5°	—	—
C ₆ H ₁₁ (CH ₂) ₉ COOH	—	52,5—53,5°	—	—
C ₆ H ₁₁ (CH ₂) ₁₀ COOH	—	58—59°	—	—
C ₆ H ₁₁ (CH ₂) ₁₁ COOH	—	61,5—62°	—	—
C ₆ H ₁₁ (CH ₂) ₁₂ COOH	—	63—64°	—	—

(Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2385—93. Urbana, Illinois Univ.) KINDSCHER.

Russel H. van Dyke und Roger Adams, *Synthese der Chaulmoogrylessigsäure*. V. (IV. vgl. vorst. Referat.) Chaulmoograsäureäthylester reduzieren die Vff. zum Chaulmoogrylalkohol (I), der in das Bromid verwandelt u. mittels der Malonester-synthese in den Chaulmoogrylmalonester (II) u. schließlich in Chaulmoogrylessigsäure übergeführt wurde.

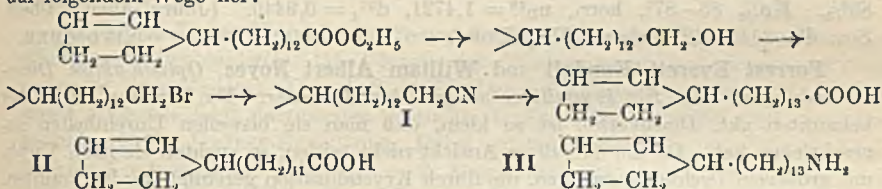


Versuche: Chaulmoogrylalkohol (I). 70 g Äthylchaulmoograt wurden mit 230 ccm absol. A. erwärmt u. 23 g frisch geschnittenes Na zu der gerührten Lsg. so

schnell als möglich zugefügt. Nachdem alles Na gel. ist, werden 300 ccm W. hinzugegeben u. die Hauptmenge des A. auf dem Wasserbade abdest. Der Rückstand wird mit Ä. extrahiert. Ausbeute 55%. F. 36°, Kp.₁₆ 222°, $[\alpha]_D = +58,47^\circ$. — *Chaulmoogrylbromid*, C₁₈H₃₃Br. Durch Bromieren von I mit PBr₃ in trockenem Toluol. Farbloses Öl, Kp.₁₆ 230°, F. 18,6°, n_D = 1,4846; d₂₅²⁵ = 1,0461, $[\alpha]_D = 42,1^\circ$.

Chaulmoogrylmalonsäure, C₂₁H₃₆O₄. Aus dem Bromid durch Kondensation mit Malonester u. Verseifen des entstandenen II. Kleine, weiße, nadelartige Krystalle aus Bzl., F. 94—95°, $[\alpha]_D = +45,0^\circ$. — *Chaulmoogrylessigsäure* (III), C₂₀H₃₀O₂. Durch mehrstd. Erhitzen vorstehender Verb. in Xylol am Rückflußkühler. F. 72—73°, $[\alpha]_D = 43,34^\circ$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2393—95.) KINDSCHER.

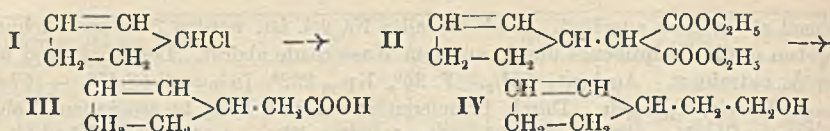
J. Sacks und Roger Adams, *Die Synthese der Homochaulmoograsäure, Homohydnocarpsäure und von Chaulmoogrylaminen*. VI. (V. vgl. vorst. Referat.) Vff. stellten *Chaulmoogrylamin* (III), sowie *Homochaulmoograsäure* (I) u. *Homohydnocarpsäure* (II) auf folgendem Wege her:



Versuche: *Chaulmoograsäure* u. *Hydnocarpsäure* wurden aus Chaulmoogrol nach dem Verf. von SHRINER (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2727; C. 1926. I. 892) gewonnen, wobei letzteres etwas modifiziert wurde. — *Chaulmoogrylcyanid*, C₁₉H₃₃N. Durch Kochen von *Chaulmoogrylbromid* in A. mit KCN. F. 24,5°, Kp.₁₆ 230°, n_D²⁵ = 1,4691, d₂₅²⁵ = 0,8928, $[\alpha]_D = 49,5^\circ$. — *Homochaulmoograsäure*, C₁₉H₃₄O₂ (I). Durch Hydrolyse vorstehender Verb. mit verd. Natronlauge. F. 66/67°, $[\alpha]_D = +54,0^\circ$. — *Chaulmoogrylaminhydrochlorid*, C₁₈H₃₆NCl (III). Durch Kondensation von Chaulmoogrylbromid mit K-Phthalimid, Hydrolyse des gebildeten Chaulmoogrylphthalimids u. Überführen des Amins (Kp.₁₆ 206°) in das Hydrochlorid. F. 114°, $[\alpha]_D = +44,2^\circ$. — *Chaulmoogryldiäthylaminhydrochlorid*, C₂₂H₄₁NCl. Aus Chaulmoogrylbromid u. Diäthylamin u. Behandeln mit HCl. F. 99°, $[\alpha]_D = +34,5^\circ$. — *Äthylhydno-carpat*. Herst. nach POWER u. BARROWCLIFF (Journ. Chem. Soc. London 91. 557 [1907]). Kp.₂₃ 217°, n_D²⁵ = 1,4577. — *Hydnocarpylalkohol*, C₁₆H₃₀O. Durch Red. vorstehender Verb. mit Na in absol. A. F. 23°, Kp.₁₄ 199,5°, n_D²⁵ = 1,4733, $[\alpha]_D = +67,8^\circ$. — *Hydnocarpylbromid*. Durch Bromieren des Alkohols. F. 1°, Kp.₁₄ 206—210°, n_D²⁵ = 1,4871, $[\alpha]_D = +40,0^\circ$. — *Homohydnocarpsäure*, C₁₇H₃₀O₂ (II). Durch Kochen des Bromids mit KCN in absol. A. am Rückflußkühler u. Hydrolyse des Nitrils. F. 56—57°, $[\alpha]_D = +56,7^\circ$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2395 bis 2399.) KINDSCHER.

C. R. Noller und Roger Adams, *Die Synthese eines Homologen der Chaulmoograsäure. Δ²-Cyclopentenyllessigsäure*. VII. (VI. vgl. vorst. Referat.) Vff. fanden eine gut verlaufende Synthese für Δ²-Cyclopentenylverb. *Cyclopentadien* addiert trockenem HCl unter B. von Δ²-Cyclopentenylchlorid (I), das bei weiterer Kondensation mit Malonsäure Δ²-Cyclopentenylmalonester (II) in guter Ausbeute liefert. Letztere Verb. gibt bei der Verseifung u. Zers. Δ²-Cyclopentenyllessigsäure (III), deren Äthylester bei der Red. mit Na u. A. in Δ²-Cyclopentenyläthanol (IV) übergeht. Das Bromid letzterer Verb. kann für weitere Synthesen verwendet werden.

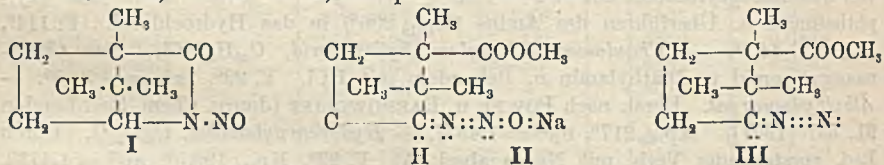
Versuche: Δ²-Cyclopentenylchlorid (I). Aus *Cyclopentadien* beim Durchleiten von trockenem HCl bei —20 bis —15°. Ausbeute 84—89%. Farblose Fl. Kp.₃₀ 25—31°. Bei Raumtemp. tritt rasch Zers. ein. Bei der Dest. von I verbleibt ein elast., kautschukähnlicher Rückstand, l. in Bzl., unl. in A. u. Ä. — Δ²-Cyclo-



pentenylmalonsäurediäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (II). Aus I durch Kondensation mit *Na-Malonsäureester*. Kp._3 120°, *corr.*, $n_D^{20} = 1,4536$, $d_4^{20} = 1,0507$. Ausbeute 84–88% — Δ^2 -Cyclopentenylmalonsäure, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$. Durch Verseifung von II. Ausbeute 97,6%. Farblose Krystalle aus Bzl., F. 149–149,5°, *corr.*, unter Zers. — Δ^2 -Cyclopentenyl-essigsäure, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ (III). Durch Erhitzen vorst. Verb. auf 150–160° u. nach Aufhören der CO_2 -Entw. 1 Stde. auf 190°. Ausbeute 96–99%. Kp._3 94–95°, $n_D^{20} = 1,4682$, $d_4^{20} = 1,0519$. Äthylester, Kp._{15} 85–86°, *corr.*, $n_D^{20} = 1,4480$, $d_4^{20} = 0,9659$. *Na-Salz* übt auf *B. leprae* keine baktericide Wrkg. aus. — β -(Δ^2 -Cyclopentenyl)-äthanol, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ (IV). Durch Red. des Äthylesters von III mit Na u. A. Ausbeute 89%. Kp._{16} 86–87°, *corr.*, $n_D^{20} = 1,4721$, $d_4^{20} = 0,9446$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2444–48. Urbana [Ill.], Univ.)

KINDSCHER.

Forrest Everett Kendall und William Albert Noyes, *Optisch-aktive Diazoverbindungen*. III. Ein krystalliner alicyclischer Diazooester. Die Drehung der bisher bekannten akt. Diazoverbb. ist so klein, daß man sie bisweilen Unreinheiten zugeschrieben hat. Da die Vff. diese Ansicht nicht teilen, so suchten sie nach Verb. mit größerem Drehungsvermögen, die durch Krystallisation gereinigt werden konnten. Es gelang ihnen, solche Verb. aus der *cis*- u. *trans*-Aminocamphonensäure zu erhalten. Da diese Substanzen 2 opt. akt. C-Atome enthalten, so war es notwendig, die Diazoverbb. beider Formen herzustellen, um die opt. Aktivität der Diazogruppe sicherzustellen. Die Vers. sind noch nicht abgeschlossen. Als Ausgangsmaterial für die *cis*-Verb. diente das Nitrosoderiv. des *cis*-Aminocamphonensäureanhydrids (I), das bei der Behandlung mit Na-Methylat in II übergeht, welcher unter Abspaltung von NaOH III liefert. Hierbei tritt zwischen den beiden Stickstoffatomen eine dreifache Bindung u. am C-Atom, das H verliert, eine polare Valenz auf.



2 g von I in 50 ccm wasserfreiem Ä. wurden mit 0,25 Mol.-Verhältnis Na-Methylat in Methylalkohol bei -20° behandelt. Die gelbe Farbe der Nitrosolsg. verändert sich allmählich, u. nach einer Stde. zeigt die Lsg. tiefrote Farbe mit blauer Fluorescenz. Die Lsg. wurde mit W. gewaschen u. durch Ausfrieren bei -80° von W. befreit. Dann wurde die Lsg. unter vermindertem Druck im CO_2 -freien Luftstrom auf 5 ccm eingengt u. auf -80° abgekühlt. Hierbei schieden sich rote, hexagonale Krystalle aus, die auf poröser Platte u. im Vakuum getrocknet wurden. F. 30°; $[\alpha]_D = \text{ca.} +420^\circ$; Rotationsdispersion: $+260^\circ$ (6152 Å.), $+785^\circ$ (5461), -590° (4350). Die Krystalle schmelzen unter Entwicklung von Stickstoff, u. die Substanz verfestigt sich dann wieder unter B. einer kleinen Menge N-freier ungesätt. Verb. (10%) u. des *Bishydrasons* von NOYES u. TAVEAU (Amer. Chem. Journ. 32. 287 [1904]) vom F. 99°. — Bei der Darst. der Diazoverb. der *trans*-Aminocamphonensäure bedienten sich die Vff. der von WERNER (Journ. Chem. Soc. London 115. 1093; C. 1920. I. 882) festgestellten Tatsache, daß primäre Alkylharnstoffe Nitrosoderivv. geben, die mit Alkali Diazoverbb. liefern. Gleiches gilt für disubstituierte sek. Alkylharnstoffe. Durch Behandeln der äth. Lsg., die bei der Einw. von salpetriger Säure auf den monosubstituierten Harnstoff erhalten wurde, mit *Methyl-trans-aminocamphonat* wurde der

disubstituierte Harnstoff, $C_2H_3O_6N_2$, erhalten. Diese Verb. kann auch durch Einw. von Phosgen in Toluol auf die äth. Lsg. des Aminoesters gewonnen werden. Nadeln aus h. A., F. 305° (korr.), unl. in Ä., k. A. u. verd. Säuren. Dieser Diharnstoff wurde in das Nitrosoderiv. übergeführt u. dieses bei -20° in Ä. mit Na-Methylat behandelt. Nach 1 Stde. wurde die Lsg. mit W. gewaschen, das W. durch Abkühlen auf -80° u. Abfiltrieren des Eises entfernt. Die Drehung der Lsg. war $+1,28^\circ$ für Na-Licht; die Analyse auf Diazostickstoff u. die Umrechnung auf Diazoester ergab 0,0023 g pro cem. Nach der Zers. war die Drehung der Lsg. $+0,48^\circ$. Dies ergibt $[\alpha]_D = +558^\circ$ für die Lsg. der Diazoverb. Bei weiteren Verss. wurde $[\alpha]_D = +348^\circ$, 415° u. 430° gefunden. Rotationsdispersion der äth. Lsg.: -240° (6152 Å), $+810^\circ$ (5461), -475° (4350). Die Eigenschaften der *trans*-Verb. stimmen somit mit denjenigen der Diazoverb. aus der *cis*-Säure ungefähr überein. Die Verb. konnte aber bisher nur in geringen Mengen u. nicht rein genug erhalten werden, so daß sich endgültige Schlüsse noch nicht ziehen lassen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2404—12. Urbana, Illinois Univ.)

KINDSCHER.

Raymond James Wood Le Fèvre und **Eustace Ebenezer Turner**, *Orientierungseffekte in der Diphenylreihe*. III. Über die 4,4'-Dihalogemononitrodiphenyle und einige verwandte Verbindungen. (II. vgl. S. 2166.) Das 4,4'-Dibrom-2-nitrodiphenyl (1. Mitt.) wurde auch wie folgt darzustellen versucht: 1. Aus 2-Nitrobenzidin nach dem Perbromidverb. von GRIESS-SAUNDERS. Dabei entstand eine Verb., die Vff. als 3,4,4'-Tribrom-2'-nitrodiphenyl auffassen. — 2. Durch Bromierung von 2-Nitrodiphenyl in wenig W. in Ggw. von $FeCl_3$. Es wurde nur 4-Brom-2'-nitrodiphenyl erhalten, das kein weiteres Br aufnahm. — 3. Aus 4-Brom-4'-aminodiphenyl durch Nitrierung u. Diazork. Es wurde kein brauchbares Prod. erhalten. — 4-Brom-2'-nitrodiphenyl kann leicht zum 4-Brom-2',3,4'-trinitrodiphenyl nitriert werden. Die Konst. des letzteren folgt daraus, daß es auch aus 4-Brom-4'-nitrodiphenyl erhalten wird u. das Br durch den Piperidinrest ersetzbar ist. — Vff. haben sodann die gemäßigte Nitrierung des 4,4'-Dibromdiphenyls (LELLMANN; vgl. auch 1. Mitt.) wieder aufgenommen u. die Darst. des 2-Nitroderiv. verbessern können. Auch das 4,4'-Dichlor-2-nitrodiphenyl wurde so erhalten. Beide Verbb. reagieren nicht mit Piperidin (Konst.-Beweis). — Ausgehend vom 4-Brom-4'-nitrodiphenyl, wurde auch das 4,4'-Dibrom-3-nitrodiphenyl dargestellt, um zu erfahren, ob es wie die isomere 2-Nitroverb. bei weiterer Nitrierung glatt die 2,3'-Dinitroverb. liefert. Dies ist nicht der Fall, denn es entstehen zwei nicht trennbare Isomere. Die B. der 2,3'-Dinitroverb. wurde dadurch nachgewiesen, daß aus dem Rk.-Prod. mit Piperidin das 4-Brom-4'-piperidino-2,3'-dinitrodiphenyl, F. 135° (1. Mitt.), isoliert wurde. Das Isomere ist wahrscheinlich die 3,3'-Dinitroverb. — Nitrierung von Monophthalylbenzidin nach KOLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2880 [1904]) ergab nicht das daselbst beschriebene Nitrobenzidin vom F. 190°, sondern hauptsächlich 2-Nitrobenzidin u. wahrscheinlich etwas 2,3'-Dinitrobenzidin. Übrigens besitzt das Monophthalylbenzidin nicht die l. c. angegebene Formel, da es ein freies NH_2 enthält. — Während Diacetylbenzidin von überschüssiger HNO_3 zum 3,3'-Dinitroderiv. nitriert wird (2. Mitt.), liefert es mit 1 Mol. KNO_3 in konz. H_2SO_4 bei -3 bis -5° ein Prod., aus dem nur unreines 2-Nitrobenzidin isoliert werden konnte. — Zahlreiche Derivv. der Dihalogendinitrodiphenyle wurden dargestellt.

Versuche. 3,4,4'-Tribrom-2'-nitrodiphenyl (?), $C_{12}H_6O_2NBr_3$. 2-Nitrobenzidin in H_2SO_4 diazotieren, mit Br-HBr-Lsg. behandeln, Prod. mit Eg. kochen. Nadeln aus Eg., F. 195—196°. — 4-Brom-2',3,4'-trinitrodiphenyl, $C_{12}H_6O_6N_3Br$. 4-Brom-2'- oder -4'-nitrodiphenyl bei Zimmertemp. in 7 Teilen HNO_3 (D. 1,5) lösen, nach 2 Min. mit W. fällen. Rahmfarbige Nadeln aus Eg., F. 176—177°, wl. in A. — 2',3,4'-Trinitro-4-piperidinodiphenyl, $C_{17}H_{16}O_6N_4$, scharlachrote Platten aus Eg., F. 144—145°. — 4-Brom-2'-nitro-4'-aminodiphenyl. 4-Brom-4'-aminodiphenyl (vgl. unten) in konz. H_2SO_4 nitricren, Prod. acetylieren (F. ca. 151°) u. verseifen. Gelb, F. ca. 180°. —

4,4'-Dibrom-2-nitrodiphenyl. Zur Lsg. der Dibromverb. in Eg. + Acetanhydrid bei 85—90° Lsg. von KNO_3 in konz. H_2SO_4 geben, 20 Min. weiter erhitzen, abkühlen, ausgefallenes Ausgangsmaterial entfernen, mit W. fallen. Viermal aus A., F. 124°. Ausbeute 22%. — *4,4'-Dichlor-2-nitrodiphenyl*, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{NCl}_2$. Darst. analog. Gelbe Nadeln aus A. (6—7 mg). — *4,4'-Dibrom-4'-nitrodiphenyl.* Aus 4-Nitrodiphenyl mit Br in Eg. (100°, 3½ Stdn.). Bräunliche Nadeln aus Eg., F. 170—172°. — *4-Brom-4'-aminodiphenyl.* Aus dem vorigen mit SnCl_2 u. konz. HCl in sd. A., Prod. mit Alkali zerlegen. Aus A., F. 142—143°. *Acetylderiv.*, mit Acetanhydrid in sd. Eg. — *4-Brom-3'-nitro-4'-acetaminodiphenyl*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$. Zur Lsg. des Acetylderiv. in Eg., Acetanhydrid u. konz. H_2SO_4 bei 0° KNO_3 geben, nach 12 Stdn. kurz auf 50° erwärmen, dann auf Eis. Platten aus Eg., F. 199—200°. — *4-Brom-3'-nitro-4'-aminodiphenyl*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$. Mit verd. H_2SO_4 (1:1 Vol.) bei 140° (30 Min.), mit NH_4OH fallen. Braune Nadeln aus o-Dichlorbenzol + PAe., F. 174—175°. — *4,4'-Dibrom-3-nitrodiphenyl*, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{NBr}_2$. Aus dem vorigen nach dem Perbromidverf. wie oben. Rahmfarbige Platten aus A., F. 101—102°. — *4'-Brom-3-nitro-4-piperidinodiphenyl*, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$. Aus dem vorigen. Hellgelbe Platten aus A., F. 85°.

Die folgenden Verbb. werden aus 4,4'-Dichlor- u. 4,4'-Dibrom-2,3'-dinitrodiphenyl u. 4,4'-Dibrom-3,3'-dinitrodiphenyl dargestellt. Mit den Aminen (10 Teilen) wird 2—5 Min. gekocht, Prod. mit verd. HCl u. W. gewaschen. Die Phenoxyderiv. werden durch kurzes Kochen mit Lsg. von KOH in geschm. Phenol erhalten. — *4-Brom-2,3'-dinitro-4'-anilindiphenyl*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_3\text{Br}$, mkr. orangefarbige Nadeln aus Eg., F. 151°. — *4-Chlorverb.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}$, aus verd. Essigsäure, F. 129—130°. — *4-Brom-2,3'-dinitro-4'-methylanilindiphenyl*, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_3\text{Br}$, gelbe Platten aus A., F. 142—143°. — *4-Chlorverb.*, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}$, goldgelbe Plättchen aus A., F. 134°. — *4-Brom-2,3'-dinitro-4'-phenoxydiphenyl*, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}$, hellgelblichgrüne, haarförmige Nadeln aus Eg., F. 124—125°. — *4-Chlorverb.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}$, F. 113°. — *4-Brom-2,3'-dinitro-4'-piperazindiphenyl*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_4\text{Br}$, mkr. gelbe Platten aus o-Dichlorbenzol, F. über 250°. — *4-Chlorverb.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}$, orangegelblich, amorph, schwärzt sich oberhalb 200°, schm. nicht bei 250°. — *4-Chlor-2,3'-dinitro-4'-aminodiphenyl*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}$. Mit wss.-alkoh. NH_4OH (140—160°, 8 Stdn.). Orangefarbige Nadeln aus A., F. 218—219°. — *4-Bromverb.*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3\text{Br}$, gelbe Nadeln, F. 219°. — *3,3'-Dinitro-4,4'-diamilindiphenyl*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$, mkr. rötlichbraune Nadeln aus Pyridin, F. 242°. — *3,3'-Dinitro-4,4'-dimethylanilindiphenyl*, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$, hellbraune Platten aus Pyridin, F. 250°. — *3,3'-Dinitro-4,4'-diphenoxydiphenyl*, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$, mikrokrystallin. gelbes Pulver aus Eg., F. 139—140°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2041—49. London, Univ.) LINDENBAUM.

Erich Schmidt, Alfons Ascherl und Walter von Knilling, Das gleichartige Verhalten von persubstituierten Halogenverbindungen und Halogenylacylaminen. (Vgl. S. 406.) Die Umschmelzungen von Tribromnitro-, Dibromnitro-, Bromtrinitromethan mit Cyclohexen u. CH_3OH zum 2-Bromcyclohexanol-(1)-methyläther zeigen, daß sich die Bedingungen, unter denen Addition von Alkylhypobromit erfolgt, um so milder gestalten, je mehr NO_2 -Gruppen sich am persubstituierten C-Atom befinden. — Es wird der reaktionserleichternde Einfluß von Carbonyl auf die besondere Reaktionsfähigkeit von Br am persubstituierten C-Atom in Abwesenheit der NO_2 -Gruppe hinsichtlich der B. von Bromnitromalonester untersucht u. festgestellt, daß erst 2 Carbonylgruppen am persubstituierten C-Atom dieselbe bedingen. Der reaktionserleichternde Einfluß einer NO_2 -Gruppe tritt gegenüber den 3 Carbonylgruppen beim Vergleich von Bromethantricarbonester u. Tribromnitromethan hervor. — Eine größere Beweglichkeit erfährt das eine Halogenatom in der Atomgruppierung $-\text{CO}\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CO}-$, wenn diese cycl. gebunden ist; an ihre Stelle kann $-\text{C}:\text{C}:\text{CBr}_2:\text{C}:\text{C}-$ treten. — Rkk. des am persubstituierten C-Atom haftenden Br-Atoms verlaufen um so leichter, je mehr Doppelbindungen dem persubstituierten C-Atom benachbart sind. — Die Anlagerung von Alkylhypobromit gelingt nur dann, wenn das am per-

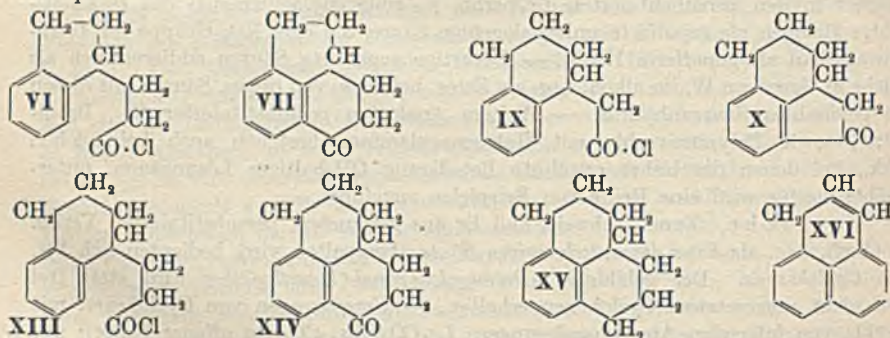
substituierten C-Atom befindliche reaktionsfähige Br durch ein tautomeres H-Atom ersetzt gedacht werden kann. Die B. des Bromcyclohexanolmethyläthers vollzieht sich um so leichter, je ausgeprägter die Eigenschaft der persubstituierten Br-Verb. ist, in eine solche mit tautomerem H-Atom überzugehen. — Die Neigung der Dibromverb., in Verb. mit tautomerem H überzugehen, äußert sich sowohl in der mehr oder weniger leichten Reaktionsfähigkeit mit Cyclohexen, als auch in dem Verhalten gegenüber Alkalien. — Der Alkalisplaltung, die sich an cycl. Dibromverb. unter B. von Salzen entsprechender Monobromverb. u. Hypobromit vollzieht, unterliegen auch die persubstituierten Bromnitro- sowie Polynitroverb.; entsprechend ihrer Fähigkeit, ein tautomeres H-Atom zu bilden, vermögen sie Ester der unterbromigen Säure bezw. HNO_3 an olefin. Doppelbindungen anzulagern; gelangen statt der Alkalien primäre oder sekundäre aliph. Amine zur Einw. auf persubstituierte Bromnitroverb., entstehen Halogenylamine. — Zusammengefaßt äußern sich Vff. dahin, daß die in Hypobromit spaltbaren persubstituierten Halogen- oder Halogennitroverb. gewöhnlich die Fähigkeit besitzen, Alkylhypobromit an olefin. Doppelbindungen anzulagern. Diese Behauptung ist aber, wie das Verh. von CBr_4 gegenüber Alkalien beweist, nicht umkehrbar, da es, obwohl unter B. von CHBr_3 u. Hypobromit spaltbar, an Cyclohexen Alkylhypobromit nicht anlagert. — Während WILLSTÄTTER u. HOTTENROTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1776) infolge des vom Bromnitromalonester abweichenden Verh. des Dibrommalonesters gegenüber Alkalien den Halogenen in diesen Verb. vollkommen andersartigen Charakter zuschreiben, lehrt das gleichartige Verhalten beider gegenüber Cyclohexen, daß sie sich nur graduell unterscheiden. Demnach erscheint es unrichtig, auf Grund der Alkalisplaltung eine O-Halogenbindung anzunehmen. In den in Frage kommenden Verb. sind die reaktionsfähigen Halogenatome gleichartig gebunden; zu dem gleichen Ergebnis führen spektrochem. Unters., nach denen im Dibrommalonester, Bromnitromalonester usw. nur C-Halogenbindungen vorliegen. — Den Substitutionen von der Oxymethyl-, Cyan-, Carboxylgruppe durch H liegt die gleiche Ursache zugrunde, wie denen von Halogen u. der NO_2 -Gruppe, nämlich das Bestreben persubstituierter Verb., in solche mit tautomer reagierendem H überzugehen. — In Halogenylacylaminen wird ebenso wie in persubstituierten Br-Verb. mittels Alkalien das Halogen durch H ersetzt. Die Rk.-Prodd. von Verb. mit olefin. Doppelbindung mit Halogenylacylaminen u. mit persubstituierten Halogenverb. in OH-haltigen Lösungsm. sind ident. u. erscheinen lediglich als Rk.-Prodd. der unterbromigen Säure, unabhängig von der sonstigen Zus. der als Ausgangsmaterial dienenden Br-Verb. Infolgedessen reagiert in den persubstituierten Br-Verb. u. Halogenylacylaminen das reaktionsfähige Halogen als gepufferte unterhalogenige Säure, die eine NO_2 -Gruppe im Tetranitromethan als gepufferte HNO_3 . — Derartige gepufferte Säuren addieren sich als solche in Ggw. von W., in alkoh. Lsg. als Ester, bei Ggw. von organ. Säuren mit diesen als gemischtes Säureanhydrid. — Weitere Analogien persubstituierter Br-, Bromnitro-, sowie Polynitroverb. mit Halogenacylaminen bestehen auch bei solchen Rkk., bei denen die bisher erwähnte Beteiligung OH-haltiger Lösungsm. unterbleibt; hierfür wird eine Reihe von Beispielen angeführt.

Versuche. Zum Nachweis, daß Br aus geeigneten, persubstituierten Verb. in alkoh. Lsg. als Ester der unterbromigen Säure abgespalten wird, bedienten sich Vff. des Cyclohexens. Der gebildete 2-Bromcyclohexanol-(1)-methyläther wird stets frei von nicht umgesetztem Cyclohexen erhalten. — Umsetzungen von Cyclohexen mit Verb. von folgenden Atomgruppierungen: I. $-\text{CO}\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CO}-$ (in offener Kette); mit Dibrommalonsäuredimethylester in CH_3OH im Rohr; Ausbeute an Bromcyclohexanol-1-methyläther (nachstehend = A.) 11,2% d. Th.. — II. $-\text{CO}\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CO}-$ (cycl. gebunden); mit Dibromdimethyldihydroresorcin in CH_3OH unter Rückfluß; A. = 58,1%; daneben entsteht Monobromdimethyldihydroresorcin. — Mit Dibromdiketohydrinden in CH_3OH ,

im Rohr im Wasserbad; A. = 53,9%. — Mit *Dibrombarbitursäure* in CH_3OH bei Zimmertemp.; A. = 43,6%; daneben entsteht *Monobrombarbitursäure*. — III. -C:C- CBr_2 -C:C- (cycl. gebunden); mit *Tribromphenolbrom-2,4,6,6-tetrabromcyclohexadien-(1,4)-on-(3)*, in CH_3OH (Eiswasserkühlung); A. = 86,1%; daneben entsteht *Tribromphenol*. — IV. -CO· $\text{CBr}(\text{CO}_2\text{R})$ ·CO- (in offener Kette); mit *Brommelantricarbonsäuretriäthylester* in CH_3OH im Rohr bei Wasserbadtemp.; A. = 17,6%; M_D ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3 < \text{O}_2 \cdot \text{Br}$). $n_D^{20} = 1,4473$; $D_4^{20} 1,3610$. Ber. 61,10. Gef. 61,10. — V. -CO· $\text{CBr}(\text{CO}_2\text{R})$ ·CO- (cycl. gebunden); mit *Bromdiketohydrindencarbonsäureäthylester* in CH_3OH am Rückfluß; A. = 22,8%. — VI. $\text{CBr}_3 \cdot \text{NO}_2$; mit *Tribromnitromethan* in CH_3OH im Rohr, Wasserkanone; A. = 48,7% neben einer Fraktion 9 mm u. 82–85°; M_D (CBr_3NO_2). $n_D^{20} = 1,5776$; $D_4^{20} 2,7812$. Ber. 35,65. Gef. 35,51. Zur Berechnung von M_D wurde für die NO_2 -Gruppe 6,638 eingesetzt. — VII. -CO· $\text{CBr}(\text{CO}_2\text{R})$ · NO_2 (in offener Kette); mit *Bromnitromalonsäurediäthylester* in CH_3OH im Rohr, Wasserbadkanone; A. = 78,8%; M_D ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2 < \text{O}_2 \cdot \text{BrNO}_2$). $n_D^{20} = 1,4498$; $D_4^{20} 1,4910$. Ber. 51,14. Gef. 51,17. — VIII. $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CBr}_2\text{NO}_2$; mit *Dibromdinitromethan* (1. Mol.) in CH_3OH , Rückfluß; A. = 75,7%; M_D ($\text{CBr}_2[\text{NO}_2]_2$). $n_D^{20} = 1,5215$; $D_4^{20} 2,3982$. Ber. 33,42. Gef. 33,53. Beide Halogenatome des Dibromdinitromethans setzen sich mit 2 Moll. Cyclohexen zu 2 Moll. Bromcyclohexanmethyläther um; denn nach erfolgter Rk. der Dibromverb. mit 1 Mol. Cyclohexen verwandelt sich das entstandene *Monobromdinitromethan* wieder in *Dibromdinitromethan*. So erklärt sich auch die B. des Bromcyclohexanmethyläthers aus Cyclohexen u. *Dibromnitromethan*, obwohl dies kein persubstituiertes C-Atom besitzt; das Dibromnitromethan geht anscheinend bei erhöhter Temp. z. T. in *Tribromnitromethan* über, das an Cyclohexen Alkylhydrobromit addiert. *Monobromnitromethan* reagiert nicht mit Cyclohexen. — IX. $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CBr}(\text{NO}_2)_2$ u. X. -NBr·CO- vgl. S. 406 usw. — *Bromtrinitromethan* gibt in A. mit trockenem HCl *Chlortrinitromethan*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1876–88. München, Bayer. Akad. d. Wiss.)

BUSCH.

Julius v. Braun und Joseph Reutter, Über Benzopolymethylenverbindungen. XII. (XI. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2332; C. 1924. I. 657, versehentlich als X. registriert.) Der bequem durchführbare Ringschluß von VI, IX u. XIII zu VII, X u. XIV bietet eine Stütze für die Annahme von SACHSE u. MOIR bzgl. der nicht ebenen Anordnung von C-Atomen in C-Sechsringen. Die Verb. XIV leitet sich von dem tricycl. KW-stoff XV ab, dessen H-ärmere Stammsubstanz XVI eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem Benzanthen zeigt; Vff. nennen deshalb XVI *Benznaphthen* u. XV *Hexahydrobenznaphthen*.

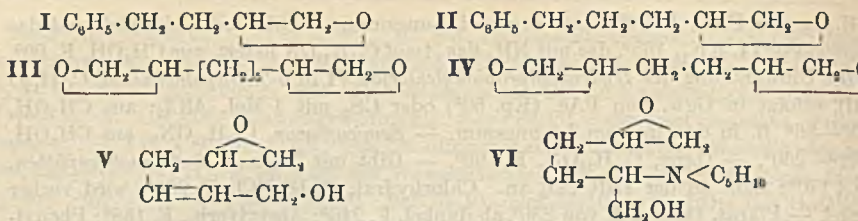


Versuche. β - α' -Hydrindyläthylalkohol gibt mit HBr bei 120° das Bromid $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Br}$, wasserhelles Öl, $Kp_{16} 145$ – 147° ; färbt sich am Licht gelblich. — Gibt in wss.-alkoh. Lsg. das Nitrid der β - α' -Hydrindylpropionsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$, $Kp_{16} 160$ – 162° riecht unangenehm. — Gibt mit konz. HCl bei 120° β - α' -Hydrindylpropionsäure,

$C_{12}H_{14}O_2$, aus PAe., F. 50°; ll. in organ. Lösungsmm. — Gibt mit Thionylchlorid das *Säurechlorid* VI, Kp.₁₆ 155°, das mit NH_3 das *Amid* $C_{12}H_{15}ON$ liefert, aus CH_3OH , F. 90°. — Die Umwandlung des *Hydrindylpropionylchlorids* VI in *6-Tetraphthenketon*, $C_{12}H_{12}O$ (VII), erfolgt in Ggw. von PAe. (Kp. 60°) oder CS_2 mit 1 Mol. $AlCl_3$; aus CH_3OH , F. 85—86°, ll. in den meisten Lösungsmm. — *Semicarbazon*, $C_{13}H_{15}ON_3$, aus CH_3OH , F. 228—230°. — *Oxim*, $C_{12}H_{13}ON$, F. 199°. — Gibt mit Na u. A. *6-Aminotetraphthen*, Kp.₁₄ 170°; zieht an der Luft CO_2 an. Chlorhydrat, $C_{12}H_{16}NCl$, F. 230°, wird vorher dunkel. — Pikrat, färbt sich von 230° ab dunkel, F. 246°; Acetylverb., F. 168°; Phenylsulfoharnstoff, F. 166°. — VI gibt mit Na u. feuchtem A. *6-Oxytetraphthen*, $C_{12}H_{14}O$, Kp.₁₈ 158—160°. — α -*Tetralylessigsäure*, Kp.₁₆ 195—197°. — Ihr Chlorid (IX) hat Kp.₁₅ 160—162°. — Gibt in CS_2 wie oben *2-Tetraphthenketon*, $C_{12}H_{12}O$ (X); aus PAe., F. 102°; ll. in den meisten Lösungsmm. — *Oxim*, $C_{12}H_{13}ON$, aus CH_3OH , F. 178°. — *Semicarbazon*, $C_{13}H_{15}ON_3$, F. 196°. — β, α' -*Tetralyläthylalkohol*, $C_{12}H_{16}O$, aus dem Ester der α -Tetralylessigsäure mit Na-A.; Kp.₁₄ 175—176°; riecht angenehm. — Gibt mit rauchendem HBr β, α' -*Tetralyläthylbromid*, $C_{12}H_{15}Br$, Kp.₁₃ 165—167°; färbt sich am Licht gelblich. — *Nitril der β, α' -Tetralylpropionsäure*, $C_{13}H_{15}N$, Kp.₁₂ 182—184°, riecht unangenehm. — Gibt mit HCl bei 120° β, α' -*Tetralylpropionsäure*, $C_{13}H_{16}O_2$, F. 83°; ll. in organ. Lösungsmm., außer in PAe. — Ihr Chlorid (XIII), Kp.₁₄ 172—174°, gibt mit $AlCl_3$ *Hexahydrobenzennaphthen- α -keton*, $C_{13}H_{14}O$ (XIV), F. 72°; weniger l. in CH_3OH u. A. als VII u. X. — *Oxim*, $C_{13}H_{15}ON$, aus CH_3OH , F. 159—160°. — *Semicarbazon*, $C_{13}H_{17}ON_3$, aus CH_3OH , F. 235°. — Das Keton gibt bei der Red. nach CLEMMENSEN *Verb.* $C_{13}H_{16}$ (XV); Kp.₁₄ 132—135°, riecht schwach; D_{23}^{20} 1,027; n_D^{23} 1,5636; Mol.-Refr. $C_{13}H_{16}$ \bar{v}_3 54,24; gef. Mol.-Refr. 54,48. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1922—27. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

Julius v. Braun und Wilhelm Münch, α -*Oxyde aus Aldehyden und Carbon-säuren*. III. Mitt. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2178; C. 1923. III. 1644.) Die Frage, ob bei cycl. Verbb. die in Ggw. eines 6-Ringes glatt verlaufenden Umsetzungen sich auch beim Vorhandensein eines 5-Ringes reproduzieren lassen, konnte durch Synthese des Cholins $[CH_2]_4 > CH \cdot CH(CH_2 \cdot OH)[N(CH_2)_3 \cdot OH]$ aus der Cyclopentyl-essigsäure dahin beantwortet werden, daß die α -Oxydbildung zwar stattfindet, aber in weit weniger glatter Weise, als wenn an Stelle des 5-Ringes der 6-Ring tritt. — Die Frage, ob in der Reihe der fettaromat. Oxyde zwei zueinander homologe Glieder eine ähnliche Verschiedenheit im Geruch zeigen, wie dies früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 384; C. 1912. I. 907) für die fettaromat. Alkohole u. Aldehyde festgestellt worden war, konnte durch Darst. von II beantwortet werden; die Gerucherscheinungen wiederholen sich hier; der Übergang von I (vgl. l. c.), das rosenähnlich riecht, zu II, das citronenartig riecht, zeigt einen ähnlichen Sprung, wie die aufeinander folgenden Glieder der fettaromat. Alkohol- u. Aldehydreihe. — Schließlich wurde die Frage erörtert, in welcher Weise sich bei den von Dicarbonsäuren $CO_2H \cdot CH_2 - R - CH_2 \cdot CO_2H$ sich ableitenden Cholin $[OH \cdot N(CH_2)_3]CH(CH_2 \cdot OH) - R - CH(CH_2 \cdot OH)[N(CH_2)_3 \cdot OH]$ der therm. Zerfall abspielt. In der Adipinsäurereihe spielt sich die Spaltung ganz glatt ab; aus dem entsprechenden Cholin entsteht aber IV nur ganz untergeordnet; von den theoret. möglichen 6 Verbb. werden die 2 unsymm. gebauten V u. VI besonders bevorzugt, so daß sich für die Rk. ein bunteres Bild ergibt, als nach dem Verh. der Monocholine zu erwarten gewesen wäre.

Versuche. (Bearbeitet von J. Osterth.) α -*Brom- δ -phenyl-n-valeriansäureäthyl-ester*, $C_{13}H_{17}O_2Br$, aus γ -Phenyl-n-propylbromid über γ -Phenyl-n-propylmalonsäure u. δ -Phenyl- α -brom-n-propylmalonsäure u. Veresterung der Säure mit alkoh. H_2SO_4 ; fast farblose Fl., Kp.₂₈ 203—205°, riecht angenehm. — Gibt mit benzol. Dimethylamin (2,5 Moll.) bei 100° im Rohr α -*Dimethylamino- δ -phenyl-n-valeriansäureäthylester*, $C_{15}H_{23}O_2N$, Kp.₁₆ 171°; schwach gelb, riecht bas. — Pikrat, citronengelbe Nadeln, F. 78°. — Jodmethylat, zwl. in k. W., F. 144°. — Gibt mit A. u. Na (10 Atome) β -*Dimethylamino- ϵ -phenyl-*

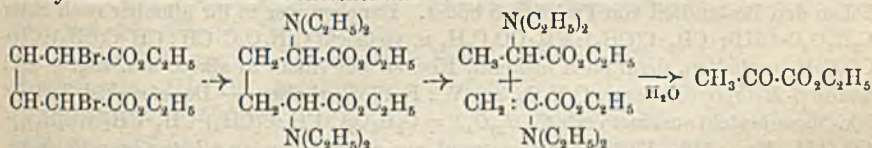


n-amylalkohol, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{ON}$, Kp.₂₂ 188°; riecht nicht angenehm, bas. — Pikrat, F. 133°. — Jodmethylat, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{ONJ}$, F. 110°, zwl. in k. W. — Gibt bei der Umsetzung mit Ag_2O Eindampfen der Lsg. des γ -Phenyl-*n*-propylcholins, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}[\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}] \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ u. weiterem Erhitzen im Vakuum neben Trimethylamin u. einer ungesättigten Base einen in Säure unl. Teil, der in 4 Teile zerlegt wurde: 1. 105—130° (16 mm), 2. 130—200°; 3. ca. 225°; 4. 270—280° unter Gelbfärbung u. geringer Zers. Fraktion dürfte ein Polymeres des γ -Phenyl-*n*-propyläthylendioxyds darstellen; 3. ist Phenylpropylglykol; das in 1. enthaltene Hauptprod. ist γ -Phenyl-*n*-propyläthylendioxyd, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ (II); Kp.₁₆ 122°; D.₄¹⁷ 0,9984; $n_D^{17} = 1,5144$; Mol.-Refr. 48,84, ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O} < 48,84$; mit k. fuchsinschweflicher Säure tritt erst nach einigem Stehen Rotfärbung auf; beständig gegen KMnO_4 . Gibt mit W. im Rohr bei 180° Phenylpropylglykol, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Kp.₁₇ 220—225°. — Das Oxyd gibt mit 2 Moll. benzol. Dimethylamin bei 100° eine Verb. $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, Kp.₁₇ 155°; Pikrat, F. 86°. — α -Bromcyclopentyläthylendioxyd, aus Cyclopentanon über den Cyclopentanolessigester u. Cyclopentyläthylendioxyd, Bromieren mit Br u. l. u. Behandeln mit absol. A.; Kp.₉ 108—111°. Die freie Säure $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$ bildet farblose monokline Tafeln, aus Ä., F. 50—51°. — α -Dimethylaminocyclopentyläthylendioxyd, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$, aus dem gebromten Ester mit benzol. Dimethylamin; Kp.₉ 103—104° — Jodmethylat, aus A.-Ä., F. 174°. — Gibt mit Na u. A. β -Dimethylaminocyclopentyläthylendioxyd, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ON}$, Kp.₉ 105—107°, farblos, riecht schwach bas. — Chlorhydrat ll., F. 126°. — Pikrat, F. 88°. — Jodmethylat, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{ONJ}$, ll. in A., F. 127°. — Gibt nach Umsetzung mit Ag_2O das cyclopentylhaltige Cholin, das bei 10 mm bis 150° neben Trimethylamin u. einer höher sd. organ. Base Cyclopentyläthylendioxyd, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ gibt; Kp. 155—157°, riecht nach Terpentin, D.₂₀²⁰ 0,9370; $n_D^{20} = 1,4480$; Mol.-Refr. gef. 32,03, ber. für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O} < 31,80$; mit fuchsinschweflicher Säure keine Färbung aber nach Erwärmen mit verd. H_2SO_4 . Außerdem entsteht anscheinend das entsprechende Glykol, das man auch aus dem Oxyd mit W. im Rohr bei 170° erhält; Kp. 229—233°. — α, α' -Dibromazelaissäurediäthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CHBr} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (bearbeitet von M. Kühn), aus der Säure mit P u. Br; farblose Fl., Kp.₁₂ 215°. — Gibt mit benzol. Dimethylamin α, α' -Bisdimethylaminazelaissäurediäthylester, $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_2$; Kp.₁₁ 191—193°; daneben entsteht vermutlich Dimethylamid. — Der Ester gibt mit Na u. A. nur so wenig von dem entsprechenden Alkamin, Kp.₁₂ ca. 200°, daß als Baustein für das Bisoxyd III Piperidin benutzt wurde. — Dibromazelaissäureester gibt in Ggw. von etwas Bzl. mit 4 Moll. Piperidin den bas. Ester $\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{NC}_5\text{H}_{10}) \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH}(\text{NC}_5\text{H}_{10}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; riecht bas. schwach gelblich; Kp.₁₂ 250—255° (schwache Zers.); Kp.₂ 220° (unzers.). — Gibt mit Na-A. des Alkamin $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{NC}_5\text{H}_{10}) \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH}(\text{NC}_5\text{H}_{10}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ schwach gelblich; Kp.₁₅ 220—225°. — Pt.-Salz, Zers. bei 244°. — Die ölige CH_3J -Verb. gibt mit Ag_2O u. Dest. Methylpiperidin u. anscheinend die Base $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NC}_5\text{H}_{10}) \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH}(\text{NC}_5\text{H}_{10}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, Kp. 230°; aus dem in Säure unl. Teil konnte wenig eine Verb. vom Kp.₁₂ ca. 90° erhalten werden, die annähernd die Zus. des Bisoxys III befaß. — α, α' -Dibromadipinsäurediäthylester (Mesoform, F. 67°) gibt mit Dimethylamin die Bisdimethylaminoverb. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2] \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; Kp.₁ 180—190°. — Jodmethylat, F. 189°, nicht hygroskop. — Seine Red. zum Alkamin

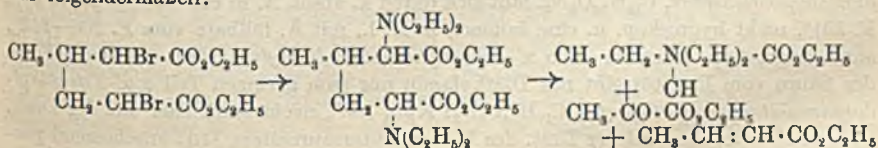
verläuft auch in schlechter Ausbeute. — α, α' -Dipiperidinoadipinsäurediäthylester, $C_{20}H_{36}O_4N_2$, farblose Nadeln, aus Ä., F. 99°. — Chlorhydrat, F. 180°. — Pikrat, Zers. bei 217—219°. — In der bei Herausarbeitung des Esters erhaltenen alkal. Fl. ist infolge seiner leichten Verseifbarkeit α, α' -Dipiperidinoadipinsäure, $C_{16}H_{28}O_4N_2$, vorhanden; F. 94—97°; sehr hygroskop.; Chlorhydrat, Blättchen, aus A., F. 208°. — Der Ester gibt mit Na u. A. ein Alkamin $C_{16}H_{32}O_2N_2$, aus Ä., F. 107°; etwas l. in W. — Chlorhydrat, F. 258°. — Pikrat, Zers. bei 222—223°. — Jodmethylat $C_{18}H_{38}O_2N_2J_2$, wl. in A., F. 226°. — Daneben entsteht eine isomere Verb. $C_{16}H_{32}O_2N_2$, aus Ä., F. 78—79°. — Chlorhydrat, F. 253—254°. — Jodmethylat, F. 201—202°. — Die beiden Verbb. sind zueinander stereoisomer; der zweifellos in der Mesiform vorliegende α, α' -Dipiperidinoadipinsäureester erleidet gleichzeitig mit der Red. eine partielle ster. Umlagerung. Die beiden Alkamine gehen, indem man sie in den OH-Gruppen benzoylet oder aminobenzoylet in Substanzen von anästhesierender Wrkg. über, die sich in dem Grad ihrer Wrkg. voneinander unterscheiden. — Für die therm. Spaltungsverss. wurde das Alkamin vom F. 107° benutzt. Das Jodmethylat gibt mit Ag_2O bei der Vakuumdest. (11 mm, bis 170°) einen bas. Teil, der aus *N-Methylpiperidin* (Kp. 106—110°; $C_{12}H_{26}N_2Cl_6Pt$, F. 210°) u. *1-Oxy-2-piperidino-5,6-oxido-n-hexan*, $C_{11}H_{21}O_2N$ (VI) besteht; riecht etwas nach Nicotin; D_4^{21} 1,020; $n_D^{20} = 1,4857$; Mol.-Refr. 56,04, ber. 55,78; Pikrat, F. 99°. — Der in Säure unl. Teil der Spaltungsprodd. (Kp.₃₁ 83—93°; Kp.₁₂ 78—82°) besteht im wesentlichen aus dem Oxidoalkohol $C_6H_{10}O_2$ (V), dem nur kleine Mengen des Bisoxys $C_6H_{10}O_2$ (IV) beigemischt sind; er zeigt keine Rotfärbung mit fuchsinschwefeliger Säure, ist stark ungesätt. u. OH-haltig; D_4^{25} 1,075; $n_D^{25} = 1,4750$; Mol.-Refr. 29,88; ber. für $C_6H_{10}O < O' 30,43$, für $C_6H_{10}O_2 < 28,88$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1941 bis 1950.)

BUSCH.

Julius v. Braun, Wilhelm Leistner und Wilhelm Münch, *Über einen neuartigen Zerfall der aliphatischen Sechs-Kohlenstoffkette*. Bei der Umsetzung von α, α' -Dibromadipinsäureester statt mit Dimethylamin u. Piperidin (vgl. vorst. Ref.) mit Diäthylamin findet nach nachstehendem Schema ein Zerfall der 6-C-Kette statt:



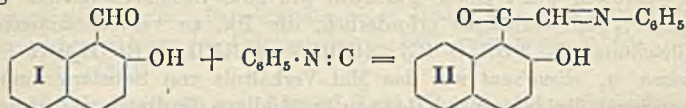
Da die Br-Atome, wie am Tetraedermodell festzustellen, sehr nahe zueinander stehen, muß ihre räumliche Nähe einer der Faktoren sein, die die Rk. bedingen, sie bleibt aus bei der 7- u. 8-C-Kette der Pimelinsäure u. Korksäure, desgleichen bei α, α' -Dibromglutarsäureester. — Die zum Diäthylamin homologen aliph. Amine schließen sich dem Diäthylamin an. Die Deutung des vom Piperidin verschiedenen Rk.-Verlaufes ist durch die Verschiedenheit der Form eines cycl.amins vom Piperidincharakter u. eines aliph. sekundärenamins zu erklären; das mehr scheibenförmig gebaute Piperidinmol. wird eher die Möglichkeit haben, sich in den engen Zwischenraum zwischen den beiden Br-Atomen hineinzuschieben, ohne weitere Umformungen zu veranlassen, als die verästelte Kette des Diäthylamins. — Das eine Seitenkette tragende Piperinderiv. Kopellidin nähert sich dementsprechend dem Verh. des Diäthylamins. — Der Verlauf der Rk. bei dem unsymm. alkylierten α, α' -Dibrom- β -methyladipinsäureester war folgendermaßen:



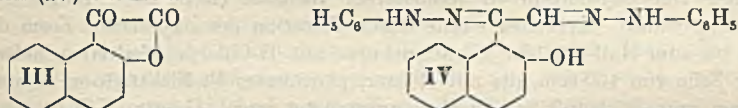
Versuche. 1 Mol. *meso*- α,α' -Dibromadipinsäurediäthylester, F. 67°, gibt mit 6 Moll. Diäthylamin Brenztraubensäurediäthylester, $C_5H_8O_3$, Kp.₄₂ 69—71°; Kp. 155°; Phenylhydrazon $C_{11}H_{14}O_2N_2$, aus verd. A., F. 118°. — Außerdem entsteht α -Diäthylaminopropionsäurediäthylester, $C_6H_{10}O_2N$, Kp.₁₃ 85—88°; Jodmethylat $C_{10}H_{22}O_2NJ$, F. 79 bis 80°, sehr hygroskop. — Gibt bei der Red. mit Na u. A. β -Diäthylamino-*n*-propylalkohol, $C_7H_{17}ON$, Kp.₁₂ 78°. — Weiter entsteht bei der Umsetzung mit Diäthylamin, Fraktion 192—196° unter 13 mm, der α,α' -Tetraäthyldiaminoadipinsäurediäthylester, $C_{18}H_{36}O_4N_2$, gelbes, dickes, bas. riechendes Öl; Pikrat $C_{30}H_{42}O_{18}N_8$, verfärbt sich bei 175°; F. 185—188°. — α,α' -Tetraäthylaminoadipinsäure, zähfl., erstarrt zu einer glasigen, hygroskop. M. — Der Ester bleibt bei mehrstd. Erwärmen auf dem Wasserbade unverändert, auch bei Ggw. von Diäthylamin. — *racem.* α,α' -Dibromadipinsäurediäthylester setzt sich mit Diäthylamin (nach Verss. von E. Metz) in derselben Weise um. — *meso*- α,α' -Dibromadipinsäureester setzt sich mit Di-*n*-propylamin zu Brenztraubensäureester u. α,α' -Di-*n*-propylaminopropionsäureester, $C_{11}H_{23}O_2N$, um; bas. riechende Fl., Kp.₁₂ 102—104°; Jodmethylat, F. 76°, ll. in A. u. W. — Der α,α' -Tetra-*n*-propyldiaminoadipinsäureester konnte nicht in ausreichender Menge gefaßt werden. — *meso*- α,α' -Dibromadipinsäurediäthylester gibt als Hauptprod. mit Di-*iso*-amylamin den α -Di-*iso*-amylaminopropionsäureester, $C_{15}H_{31}O_2N$; bas. Öl, Kp.₁₅ 148—150°. — *meso*- α,α' -Dibromadipinsäureester gibt mit Kopellidin (Gemisch von cis- u. trans-Form) Brenztraubensäureester, α -Kopellidinopropionsäurediäthylester, $C_{13}H_{25}O_2N$ (Fraktion 130 bis 132°, 12 mm) u. α,α' -Dikopellidinoadipinsäurediäthylester, $C_{26}H_{48}O_4N_2$, Kp.₁₂ 230 bis 240°, gelblich gefärbt, sehr zähfl. — α,α' -Dibrom- β -methyladipinsäurediäthylester gibt mit Diäthylamin einen saureunl. Teil, der bei der Dest. 1. bei 80 mm eine Fraktion 65—85°; 2. bei 16 mm eine Fraktion 150—165°; 3. bei 16 mm u. 165—185° ein gelbes halogenhaltiges Öl gibt. Fraktion 1 gibt mit Semicarbacid in wss.-alkoh. Lsg. das Semicarbazon des Brenztraubensäureesters, $C_6H_{11}O_3N_3$, F. 205°. Aus dem alkoh.-wss. Filtrat wurde Crotonsäureester, $C_6H_{10}O_2$, Kp. 135—137°, erhalten. — Fraktion 2 enthielt noch etwas Halogen u. offenbar den unverbrauchten Ausgangsester, der im wesentlichen den Bestandteil von Fraktion 3 bildet. Daneben war in ihr offenbar noch Ester $C_2H_5O_2C \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2C_2H_5$ u. vielleicht $C_2H_5O_2C \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2C_2H_5$ enthalten, denn nach mehrstd. Kochen mit Alkali in alkoh.-wss. Lsg. + HCl wurde β -Methylmuconsäure, $C_7H_8O_4$, aus W., F. 173°, erhalten. — Der säurelös. Teil der Rk.-Masse besteht aus einer Verb. $C_{15}H_{27}O_4N = C_2H_5O_2C \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot CO_2C_2H_5$, Kp.₁₆ 150—170° u. als Hauptprod. aus α -Diäthylamino-*n*-buttersäurediäthylester, $C_{10}H_{21}O_2N$, Kp.₁₆ 90—105°, Kp. 204—208°, dem etwas α -Diäthylaminopropionsäureester beigemischt war. — α,α' -Dibromkorksäurediäthylester, Kp.₁₄ 213°, ein nicht durch Dest. trennbares Gemisch von *meso*- u. *racem.* Ester, gibt mit Diäthylamin (nach Verss. von E. Metz) als säurelösliches Rk.-Prod. den α,α' -Tetraäthylaminokorksäurediäthylester, $C_{20}H_{40}O_4N_2$, schwach bas. riechende Fl., Kp.₁₄ 212°, Pikrat, F. 157—161° (un-scharf); läßt sich weder durch Dest., noch über seine Salze in raum-isomere Formen trennen; wohl aber die mit HCl, Ag₂O, H₂S u. durch Eindampfen der wss. Lsg. gewonnene Säure $C_{16}H_{32}O_4N_2$; gibt beim Zerreiben mit k. A. einen festen, nicht hygroskop. Teil, F. 228—230°; die alkoh. Lsg. gibt + Ä. eine isomere Säure, sehr hygroskop., F. 215 bis 220°; beide sind opt. inakt. (*meso*- u. *racem.* Form). — α,α' -Dibrompinelinsäurediäthylester gibt mit Diäthylamin α,α' -Tetraäthylaminopinelinsäureester, $C_{19}H_{38}O_4N_2$; Kp.₁₅ 200°; schwach gelblich, riecht bas. — Pikrat, F. 107—113°. — α,α' -Tetraäthylaminopinelinsäure, $C_{15}H_{30}O_4N_2$, läßt sich durch k. absol. A. in eine Komponente vom F. 231°, nicht hygroskop. u. eine isomere, in A. l., mit Ä. fällbare vom F. 208—212°, stark hygroskop. trennen. — α,α' -Dibromglutarsäurediäthylester (aus der *meso*-Form der Säure vom F. 170°) gibt mit Diäthylamin nur zum geringen Teil α,α' -Tetraäthylaminoglutarsäurediäthylester, $C_{17}H_{34}O_4N_2$; Kp.₁₅ 165°, riecht stark bas. Bei der Dest., wahrscheinlich schon bei der Dest. des Dibromglutarsäureesters, tritt anscheinend par-

tielle Umlagerung der meso-Form ein; aus dem bas. Ester wurde nach Verseifung mit A. eine *Tetraäthyldiaminosäure*, $C_{13}H_{26}O_4N_2$, vom F. 222° (wl. in A., nicht hygroskop.) u. eine vom F. 213° (l. in A., hygroskop.) erhalten. — Die Hauptmenge des Dibromglutarsäureesters geht bei der Umsetzung mit Diäthylamin in eine N-freie Substanz über, aus der sich *Pyromellitsäureäthylester*, F. 52°, isolieren läßt; daneben entsteht u. a. zweifellos *Dihydropyromellitsäureester*, das Prod. des HBr-Austritts aus 2 Moll. Dibromglutarsäureester. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1950—58. Frankfurt a. M., Univ.)
BUSCH.

Mario Passerini, *Über die Isonitrile*. XIV. *Reaktion des Phenylisonitrils mit dem 2-Oxynaphthaldehyd-1*. (XIII. vgl. Gazz. chim. ital. 55. 721; C. 1926. I. 915.) *Phenylisonitril* u. *2-Oxynaphthalin-1-aldehyd* (I) reagieren leicht nach folgender Gleichung:

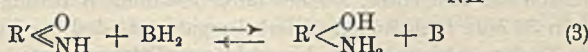
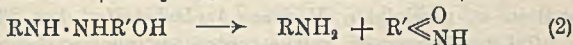
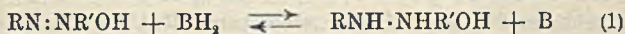


Das Reaktionsprod. (II) spaltete unter der Einw. von alkoh. Kali leicht Anilin ab u. ging in ein Gemisch zweier Substanzen, einer krystallin. u. einer amorphen, über. Die erste ließ sich durch Alkali abtrennen u. erwies sich als 4,5-Benzocumarandion-2,3 (III). Durch Einw. von Phenylhydrazin auf II wurde das entsprechende Diphenylhydrazon (IV) erhalten.



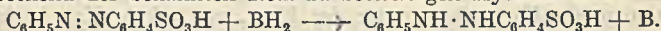
Versuchsteil. β -[2-Oxynaphthyl-1]-glyoxal- α -anil, $C_{18}H_{13}O_2N$ (II), aus I u. Phenylisonitril in sd. A. (5 Stdn.), Nadeln aus A., F. 189—191°. — 4,5-Benzocumarandion-2,3 (III), aus vorigem durch Hydrolyse, gelb, F. 184—185°; reagiert sauer. — *Diphenylhydrazon des [2-Oxynaphthyl-1]-glyoxals*, aus Bzl., F. 240°. (Gazz. chim. ital. 56. 365—68. Florenz, Univ.)
ZANDER.

James B. Conant und **Malcolm F. Pratt**, *Die irreversible Reduktion organischer Verbindungen*. III. *Die Reduktion von Azofarbstoffen*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1254; C. 1924. II. 1454 u. S. 875.) Die vollständige Red. eines Azofarbstoffs nach der Gleichung $\text{RN}:\text{NR}'\text{OH} + 2\text{BH}_2$ (Red.-Mittel) $\rightarrow \text{RNH}_2 + \text{R}'(\text{OH})\cdot\text{NH}_2 + 2\text{B}$ ist irreversibel. Der wahrscheinlichste Rk.-Mechanismus ist:



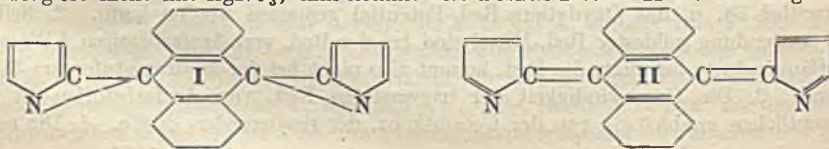
in dem Rk. 1 schnell verläuft u. reversibel ist, Rk.-Stufe 2 hingegen irreversibel ist u. langsam verläuft (verglichen mit 1 u. 3). Die Red. des Chinonimins (3) wird mit den zur Red. des Azofarbstoffs erforderlichen Red.-Mitteln sehr schnell u. vollständig vor sich gehen. Ist dieses Schema richtig, so wird der ganze Vorgang von der Geschwindigkeit der Rk. 2 beherrscht. Die Menge der Hydrazoverb. aber, die Spaltung erfährt, ist von dem Gleichgew. 1 u. somit vom Red.-Mittel abhängig. Es ergibt sich: 1. Rk. 1 ist wahrscheinlich, da die Umwandlung gewisser Azo- in Hydrazoverbb. reversibel ist, u. das Oxydations-Red.-Potential gemessen werden kann. 2. Selbst bei Anwendung mildesten Red.-Mittels sind bei der Red. von Azofarbstoffen 4 Wasserstoffäquivalente beteiligt; die Red. kommt also nicht bei der Hydrazostufe zum Stillstand. 3. Die Geschwindigkeit der irreversiblen Red. von Azofarbstoffen ist im wesentlichen unabhängig von der Gesamtkonz. der reagierenden Stoffe. 4. Die rela-

tiven Red.-Geschwindigkeiten durch 2 verschiedene Reagenzien stehen im allgemeinen mit den auf Grund dieser Theorie errechneten in Einklang. Um Klarheit über die Reversibilität des Systems Azo-:Hydrazoverb. zu erhalten, maßen die Vff. das Oxydations-Red.-Potential des Systems *Azobenzoldisulfonat*: *Hydrazobenzoldisulfonat* in 0,2-n. HCl u. fanden, daß es streng reversibel ist, u. daß sich die gewöhnlichen elektrochem. Gleichungen anwenden lassen. Daß die Red. eines Azofarbstoffs meist nicht bei der Hydrazostufe anhält, ist der kräftigen Wrkg. der gewöhnlich verwendeten Red.-Mittel zuzuschreiben. Vff. prüften die Natur der Rk.-Prodd. bei Anwendung des mildesten Red.-Mittels durch elektrometr. Titration einer Lsg. eines vollkommen reduzierten Reagenzes, wie z. B. *Leukoindigodisulfonat*, mit der Lsg. des Farbstoffs. Blieb die Rk. unter diesen Bedingungen bei der Hydrazostufe stehen, so mußte der Endpunkt eintreten, wenn 1 Mol. Farbstoff pro Mol. Reagens zugefügt war. Tatsächlich war $\frac{1}{2}$ Mol.-Verhältnis erforderlich, die Rk. zu vervollständigen, so daß folgende Gleichung gilt: $2 \text{BH}_2 + \text{RN}:\text{NROH} \longrightarrow \text{RNH}_2 + \text{R}(\text{NH}_2)\text{OH} + 2 \text{B}$. Bei *Azobenzolmono-* u. *-disulfonat* war das Mol.-Verhältnis von Substanz zum Reagens 1:1, entsprechend der bekannten Red. zu beständigen Hydrazoverbb.:



Zur Ermittlung des Einflusses der Verdünnung auf die irreversible Red. von Azofarbstoffen verwendeten die Vff. eine bereits früher beschriebene Methode, bei der eine bekannte Menge des festen Azofarbstoffs zu einer Lsg. eines äquimolekularen Gemisches von oxydiertem u. reduziertem Reagens (z. B. *Leukoindigodisulfonat*) hinzugefügt wurde. Letzteres wurde durch Titration der oxydierten Form des Reagenzes bis zum Halbwert der Titrationskurve mit Ti-Chlorür erhalten u. befand sich in einer Zelle von 100 ccm, die mit Rührer, platinierter Pt-Elektrode u. Röhren zum Einführen von Stickstoff u. Titerlsg. ausgerüstet war. Gesätt. KCl-Lsg. verband die Zelle mit der Kalomelektrode. Die Messungen wurden bei 23° ausgeführt. Als Lösungsm. diente 0,2-n. HCl. Die Änderung des Potentials nach Zufügen des Farbstoffs ist offenbar eine Funktion der Geschwindigkeit der irreversiblen Red. der Azoverb. u. aus dieser Änderung nach gegebener Zeit kann der Anteil des reduzierten Agens, das oxydiert wurde, abgeleitet werden. Es ergab sich, daß die Geschwindigkeit der irreversiblen Red. von der Verdünnung im wesentlichen unabhängig ist, daß somit eine monomolekulare Rk. (2) die Geschwindigkeit des ganzen Vorgangs beherrscht. Die Red. der studierten o- u. p-Oxyazoverbb. führte selbst mit sehr milden Red.-Mitteln zur vollständigen Spaltung des Mol. Bei dieser irreversiblen Red. bestimmt das Potential des Reagenzes u. nicht seine spez. Natur die Geschwindigkeit der Rk. Weiterhin maßen die Vff. die „scheinbaren Red.-Potentiale“ von 27 sorgfältig hergestellten u. gereinigten Hydrazo-Azofarbstoffen bei 23° in 0,2-n. HCl, d. h. das Potential des Reagenzes, welches unter bestimmten Bedingungen eine Red. von 20—30% in 30 Min. herbeiführt. Hierbei ergab sich, daß die Natur des arom. Kerns, der die Hydroxylgruppe trägt, der wichtigste Faktor zu sein scheint. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2468—84. Cambridge [Mass.], Univ.) KINDSCHER.

Quintino Mingoa, *Pyrrrol- und Indolsynthesen mit Anthracenkernen*. Die Einw. von *Magnesiumpyrrrol* auf *Anthrachinon* führt zu dem *9,10-Dipyrrrolendihydroanthracen* (I), $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2$, das aus dem intermediär gebildeten *Dipyrrylanthranol* durch Wasserabspaltung entsteht; mikrokryst., dunkles Pulver, F. 160°, l. in CH_3OH , A., Aceton u. Eg. Der Körper gibt keine Benzoyl- oder Acetylverb., hat keine ausgesprochene Farbe u. reagiert nicht mit AgNO_3 ; ihm kommt also Formel I bzw. II zu. Mit *Magnesiyl-*



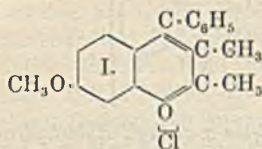


methylketol erhält man bei gleichen Bedingungen das *9,10-Tetra- α -methylindylidihydroanthracen* (III), $C_{30}H_{40}N_4$, aus Ä. unter Zusatz von PAe., Lg. oder Bzn. rotes, krystallin. Pulver, F. 148°, gibt mit ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. einen braunen Nd., entsprechend seinen freien NH-Gruppen. Acetyl- u. Benzoylderivv. ließen sich auf den üblichen Wegen nicht darstellen. (Gazz. chim. ital. **56**. 446—50. Pavia, Univ.) SIEBERT.

J. Houben und E. Pfankuch, *Berichtigung zur Arbeit: Über Iminolactone und Salze ungesättigter Nitrile*. Berichtigung einer Reihe von nicht ins Referat übergegangenen Schreibfehlern im Original der S. 1039 referierten Arbeit. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 2432.) SIEBERT.

Isidor Morris Heilbron und Ahmad Zaki, *Styrylbenzopyryliumsalze*. VII. *Über die Umwandlung des 7-Methoxy-2,3-dimethylchromons in Styrylpyryliumsalze*. (VI. vgl. ATKINSON u. HEILBRON, Journ. Chem. Soc. London **1926**. 676; C. **1926**. I. 3334.) HEILBRON, BARNES u. MORTON (Journ. Chem. Soc. London **123**. 2559; C. **1924**. I. 2139) fanden, daß *7-Methoxy-2,3-dimethylchromon* sich — offenbar infolge völliger Neutralisierung der Partialvalenzen — nicht mit aromat. Aldehyden kondensiert. Da die CO-Gruppe als Aktivitätszentrum anzusehen ist, war zu erwarten, daß nach Entfernung derselben die Rk.-Fähigkeit des CH_3 in 2 wiederkehrt. Tatsächlich reagiert *7-Methoxy-4-phenyl-2,3-dimethylbenzopyryliumchlorid* (I.) sehr leicht, schon ohne Katalysator, mit aromat. Aldehyden unter B. von *2-Styrylbenzopyryliumsalzen*, während das *7-Oxy-2-phenyl-4-methylbenzopyryliumchlorid* nur in Ggw. von HCl reagiert (BUCK u. HEILBRON, Journ. Chem. Soc. London **123**. 2521; C. **1924**. I. 2137). Durch Einführung von Auxochromen in die p-Stellung des C_6H_5 wird die Färbung der Salze vertieft. Die neuen 2-Styrylsalze sind den 4-Styrylsalzen von BUCK u. HEILBRON ähnlich, sind jedoch löslicher u. liefern leichter die Carbinolbasen.

Versuche. *7-Methoxy-4-phenyl-2,3-dimethylbenzopyryliumchlorid* (I.). Aus *7-Methoxy-2,3-dimethylchromon* in Bzl. u. 2 Moll. konz. C_6H_5MgBr -Lsg. ($1\frac{1}{2}$ Std. kochen), mit konz. HCl zerlegen. Gelbe Nadeln aus verd. HCl von undefinierter Zus. Daher mit NH_4OH in verd. A. die farblose Carbinolbase abscheiden, in Ä. aufnehmen u. mit HCl sättigen. *Ferrichlorid*, $C_{18}H_{17}O_2Cl_4Fe$; Darst. in h. Eg.; grünlichgelbe Nadeln aus Aceton-PAe., F. 114°, ll. in A., Aceton, unl. in Ä., Bzl. *Perchlorat*, $C_{18}H_{17}O_6Cl$, orangegelbe Nadeln aus A. (+ $HClO_4$), F. 206°, ll. in h. W., A., Eg. — *7-Methoxy-4-phenyl-2-p-oxystryryl-3-methylbenzopyryliumchlorid*. Aus I. u. p-Oxybenzaldehyd in sd. CH_3OH . Reinigung über die Farbbase. Ziegelrote Krystalle aus CH_3OH (+ HCl), F. 275° (Zers.). Gibt mit verd. wss.-alkoh. NaOH blaue Lsg., aus der sich die Farbbase ausscheidet. Mit mehr NaOH geht diese in die Carbinolbase über. *Perchlorat*, $C_{25}H_{21}O_7Cl$, rote Nadeln aus Eg. oder verd. A. (+ $HClO_4$). — *2-p-Methoxystyrylchlorid*, rote Nadeln aus alkoh. HCl, l. in k. W. (rot). Gibt mit Alkali sofort die Carbinolbase. *Ferrichlorid*, $C_{26}H_{23}O_3Cl_4Fe$, ziegelrote Nadeln. — *2-p-Oxy-m-methoxystyrylchlorid*, dunkelgrüne Krystalle aus verd. A. (+ HCl), l. in A., Eg. (tiefrot). Mit NaOH tiefblau. *Ferrichlorid*, $C_{26}H_{23}O_4Cl_4Fe$, dunkelgrüne Nadeln, ll. in W., A., Aceton. — *2-p-Dimethylaminostyrylchlorid*, grüne Krystalle aus A., ll. in angesäuertem W. (grün, stark verd. blau), A., Aceton, Chlf. (tiefblau). Gibt mit verd. KOH die farblose Carbinolbase, mit Na-Acetat die violette Farbbase. *Ferrichlorid*, $C_{27}H_{20}O_2NCl_4Fe$, grüne Krystalle aus Aceton. Mit sd. $HClO_4$ -Lsg. entsteht das gelbe *Diperchlorat*, aus diesem durch Umkrystallisieren das *Monoperchlorat*, $C_{27}H_{20}O_6NCl$, dunkelblaugrüne Krystalle. — *7-Methoxy-4-p-anisyl-2,3-dimethylbenzopyryliumchlorid*. Analog mit p-Anisyl-MgBr.

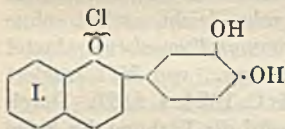


Orangegelbe Nadeln aus A., F. 160°, ll. in verd. HCl, A., Eg. *Ferrichlorid*, $C_{16}H_{15}O_3Cl_4Fe$, orangegelbe Krystalle aus A. — *7-Methoxy-4-p-anisyl-2-p-oxystyryl-3-methylbenzopyryliumchlorid*, rote Nadeln aus A. *Ferrichlorid*, $C_{26}H_{23}O_4Cl_4Fe$, rote Nadeln. — *2-p-Methoxystyrylchlorid*, rote Nadeln, l. in A. (rot). *Ferrichlorid*, $C_{27}H_{25}O_4Cl_4Fe$, braunrote Nadeln. — *2-p-Dimethylaminostyrylchlorid*, olivgrüne, bronzeglanzende Krystalle aus A.

Ferrichlorid, $C_{28}H_{28}O_3NCl_4Fe$, grüne Nadeln aus Aceton, F. 125°. — *7-Methoxy-4-p-dimethylaminophenyl-2,3-dimethylbenzopyryliumchlorid*. Mit p-Dimethylaminophenyl-MgJ. Dunkelolivgrüne Krystalle aus wenig absol. A., wl. in W., ll. in A. (purpurrot). Lsg. in verd. HCl gelb, mit mehr W. purpurrot. *Perchlorat*, $C_{20}H_{22}O_6NCl$, dunkelpurpurrote Nadeln aus Eg., ll. in A., Eg. — Die Styrylderivv. dieses Salzes konnten nicht krystallisiert erhalten werden. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1902—06. Liverpool, Univ.)

LINDENBAUM.

Alexander Robertson und Robert Robinson, *Synthese von Pyryliumsalzen des Anthocyanidintypus*. IX. *Über einige Oxyflavyliumsalze*. (VIII. vgl. MALKIN u. ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 127. 1190; C. 1925. II. 1678.) Vff. haben eine Anzahl von *Oxyflavyliumsalsen* dargestellt, welche für die Konst.-Best. der Anthocyanine von Wichtigkeit sind. Die Feststellung WILLSTÄTTERS, daß intensive $FeCl_3$ -Rk. auf Brenzcatechingruppierung hindeutet, hat sich bestätigt gefunden, denn schon das denkbar einfachste Salz I. gibt $FeCl_3$ -Rk. im Gegensatz zu Salzen, die keine o-ständigen OH-Gruppen besitzen. — *Butinidinchlorid* (7-Oxyderiv. von I.) zeigt dieselben Rkk. mit Alkali wie Luteolinidinchlorid (5,7-Dioxyderiv.), woraus von neuem folgt, daß ein OH in 5 ohne weiteren Einfluß ist, wenn sich bereits ein OH in 7 befindet (vgl. 6. Mitt.). — Ein OH in 6 beeinflußt die Färbung der alk. Lsgg.



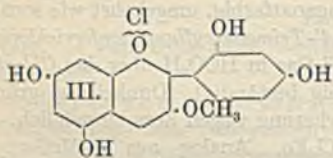
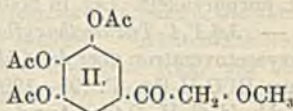
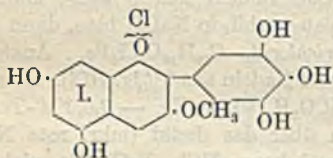
stark. — Sämtliche Salze werden aus saurer wss. Lsg. durch Isoamylalkohol völlig extrahiert.

Versuche. *2-Oxystyryl-3',4'-dimethoxyphenylketon*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5(OCH_3)_2$. Aus Salicylaldehyd, Acetoveratron u. KOH in sd. CH_3OH (8 Stdn.), mit Essigsäure fallen. Orange gelbe Prismen aus CH_3OH , F. 150—151°. — *3',4'-Dimethoxyflavyliumferrichlorid*, $C_{17}H_{15}O_3Cl_4Fe$. Aus dem vorigen mit HCl-Gas in HCO_2H , mit Ä. fallen, *Chlorid* aus 2%ig. HCl umkrystallisieren (rote Nadeln), wie üblich mit $FeCl_3$ behandeln. Rote, grünglanzende, gesägte Blättchen aus Eg., F. 196—196,5°. — *3',4'-Dioxyflavyliumchlorid*, $C_{15}H_{11}O_3Cl + 0,5H_2O$ (I.). Aus dem vorigen + Phenol in sd. HJ (D. 1,7) in CO_2 -at, dann W. u. Ä. zugeben, Jodid (rote Nadeln) in CH_3OH (+ Spur HCl) lösen, mit AgCl behandeln, Filtrat nach Einengen mit 10%ig. HCl versetzen. Dunkelrote, hygroskop. Nadeln. Mit $FeCl_3$ in A. purpurviolett. Lsg. in Soda violett, auch auf Zusatz von NaOH. — *7-Oxy-3',4'-dimethoxyflavyliumferrichlorid*, $C_{17}H_{15}O_4Cl_4Fe$. In Eg.-Lsg. von β -Resorcyaldehyd u. Acetoveratron 3 Stdn. HCl leiten, am folgenden Tag mit Ä. fallen. *Chlorid*, rote Nadeln aus 2%ig. HCl. *Ferrichlorid*, ziegelrote Nadeln aus Eg., F. 182—183°. — *7,3',4'-Trioxyflavyliumchlorid* (*Butinidinchlorid*), $C_{15}H_{11}O_4Cl + 0,5H_2O$. Aus dem vorigen wie oben über das Jodid (rote Prismen). Dunkelrote, purpurglanzende Nadeln. $FeCl_3$ -Rk. blauviolett. Die alkoh. Lsg. wird mit Soda rötlichblau, darauf mit NaOH grünlichblau. In W. sind die Färbungen viel röter. — *3,3',4'-Trimethoxyflavyliumferrichlorid*, $C_{18}H_{17}O_4Cl_4Fe$. Aus Salicylaldehyd, ω -Methoxyacetoveratron (5. Mitt.) u. HCl-Gas in Eg. über das *Chlorid* (rote, goldgrün glänzende Nadeln aus 10%ig. HCl). Dunkelrote Prismen aus Eg. F. 173°. — *3,3',4'-Trioxyflavyliumchlorid*, $C_{15}H_{11}O_4Cl + 1,5H_2O$. Aus dem vorigen über das rote Jodid. Dunkelbraune, grünglanzende, sehr hygroskop. Nadeln, sill. in

verd. HCl. FeCl_3 -Rk. purpurviolett. Die purpurrote Lsg. in Soda entfärbt sich schnell. Mit NaOH entsteht sofort eine gelbe Lsg., ähnlich wie beim Galanginidinchlorid. Stabilität gegen Alkali scheint demnach von gleichzeitiger Ggw. von OH-Gruppen in beiden Benzolkernen abzuhängen. — *7-Oxy-3,3',4'-trimethoxy-5-methylflavylumferrichlorid*, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Cl}_4\text{Fe}$. Aus Orcylaldehyd, ω -Methoxyacetovertaron u. HCl-Gas in HCO_2H . Chlorid, dunkelrote, goldglänzende Prismen, zl. in $1\%_{\text{ig}}$., wl. in $10\%_{\text{ig}}$. HCl; die rhodaminfarbige alkoh. Lsg. wird mit Na-Acetat hochrot, die wss. Lsg. durch Verdünnung entfärbt, durch HCl wieder gefärbt. Ferrichlorid, rötlichbraune Prismen aus Eg., F. 182—183°, leichter l. in Eg. als die anderen Salze; gibt auf Glas goldgrünen Strich. — *3,7,3',4'-Tetraoxy-5-methylflavylumchlorid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{Cl} + 0,25\text{H}_2\text{O}$. Aus dem vorigen (mit mehr Phenol) über das Jodid (hellrote Nadeln), dieses in A. + konz. HCl umsetzen. Hochrote, grünglänzende Nadeln, wl. in k. $1\%_{\text{ig}}$. u. h. $10\%_{\text{ig}}$. HCl u. A. FeCl_3 -Rk. wie bei Fisetinidin u. Cyanidin. Alkal. Lsg. in W. rein blau, in A. wie bei Cyanidin. — *6,4'-Dioxyflavylumchlorid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$. Aus dem Dimethoxysalz (RIDGWAY u. ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 125. 221; C. 1924. I. 2704) wie üblich. Orangerote Nadeln aus $2\%_{\text{ig}}$. HCl. Alkal. Lsg. in W. hellrot, in A. etwas blauer. — *6,3',4'-Trimethoxyflavylumferrichlorid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Cl}_4\text{Fe}$. Aus 2-Oxy-5-methoxybenzaldehyd, Acetovertaron u. HCl-Gas in Eg. über das Chlorid (rote Nadeln aus $5\%_{\text{ig}}$. + konz. HCl). Dunkelrote, grünglänzende Nadeln oder Platten aus Eg., F. 186°. — *6,3',4'-Trioxyflavylumchlorid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$. Aus dem vorigen über das Jodid (hellrote Nadeln). Dunkelrote, purpurglänzende Nadeln aus $5\%_{\text{ig}}$. + konz. HCl. FeCl_3 -Rk. purpurviolett. Lsg. in Soda purpurblau, stabil, in NaOH blau, dann grün u. farblos. — *3,6,3',4'-Tetramethoxyflavylumferrichlorid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Cl}_4\text{Fe}$. Analog aus ω -Methoxyacetovertaron über das Chlorid (hellrote Nadeln aus $5\%_{\text{ig}}$. HCl). Dunkelrote Nadeln aus HCO_2H -Eg., F. 198—199°, ll. in HCO_2H , wl. in Eg. — *3,6,3',4'-Tetraoxyflavylumchlorid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Cl}$. Aus dem vorigen über das Jodid (mkr. rote Nadeln). Dunkelrote, grünglänzende Platten aus $2\%_{\text{ig}}$. + konz. HCl. FeCl_3 -Rk. violettblau. Lsg. in wss. Soda rötlichblau, in alkoh. Soda permanganatfarbig, umgekehrt wie sonst, in alkoh. NaOH rein blau, vergänglich. — *8,3',4'-Trimethoxyflavylumferrichlorid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Cl}_4\text{Fe}$. Aus o-Vanillin, Acetovertaron u. HCl-Gas in HCO_2H über das Chlorid (rote Nadeln aus $5\%_{\text{ig}}$. HCl, ll. in HCl, aber wenig beständig). Dunkelrote, grünglänzende Prismen aus Eg., F. 193—194°. Entmethylierung wegen Zers. unmöglich. — *3,8,3',4'-Tetramethoxyflavylumferrichlorid*, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Cl}_4\text{Fe}$. Analog aus ω -Methoxyacetovertaron in Eg. über das Chlorid (dunkelrote, purpurglänzende Nadeln aus $2\%_{\text{ig}}$. + konz. HCl). Dunkelrote Nadeln aus Eg., F. 162—163°. — *3,8,3',4'-Tetraoxyflavylumchlorid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$. Aus dem vorigen über das hellrote, amorphe Jodid. Dunkelrote Nadeln aus $5\%_{\text{ig}}$. + konz. HCl, sehr hygroskop. FeCl_3 -Rk. purpurviolett. Alkal. Lsgg. purpurrot, unbeständig. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1951—59.) LB.

Elisabeth Stewart Gatewood und Robert Robinson, *Synthese von Pyryliumsalzen des Anthocyanidintypus. X. Über Delphinidinchlorid-3-methyläther*. (IX. vgl. vorst. Ref.) Nach WILLSTÄTTER sollen Myrtillinidin u. Petunidin Monomethyläther des Delphinidins mit freien OH-Gruppen in 5,7 u. 4' sein. Vff. haben den *Delphinidinchlorid-3-methyläther* (I.) synthetisiert, aber mit keinem der beiden genannten Pflanzenfarbstoffchloride ident. befunden. — Auch die Konst. des *Malvidinchlorids* ist zweifelhaft. WILLSTÄTTER u. MIEG (LIEBIGS Ann. 408. 122 [1915]) nehmen ein OCH_3 im Phloroglucinkern an, so daß sich das andere OCH_3 wegen der schwachen FeCl_3 -Rk. in 4' befinden müßte. Die Verteilung der freien OH-Gruppen harmoniert dann aber nicht mit den tief gefärbten alkal. Lsgg. des Malvins (in wss. Soda blau). Vff. halten die Formel eines *Delphinidinchlorid-3',5'-dimethyläthers* für wahrscheinlicher u. wollen die Frage durch Synthese entscheiden. — Die Synthese von I. verläuft keineswegs glatt, u. der Konst.-Beweis muß daher mit Vorsicht bewertet werden. Aus Triacetylalloylchlorid (FISCHER, BERGMANN u. LIPSCHITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 45;

C. 1918. I. 522) u. α,γ -Dimethoxyacetessigester (5. Mitt.) erhält man nur wenig reines 3,4,5-Triacetoxy- ω -methoxyacetophenon (II.), u. dieses kondensiert sich mit 2,4,6-Triacetoxybenzaldehyd (u. anderen Aldehyden) nach dem üblichen Verf. nicht, während das zum Vergleich dargestellte 2,4-Diacetoxy- ω -methoxyacetophenon mit demselben Aldehyd ohne Schwierigkeit den Morinidinchlorid-3-methyläther (III.) liefert. Nun erhält man aber bei der Darst. von II. außerdem reichliche Mengen eines nicht krystallisierenden Prod., u. dieses kondensiert sich auffallenderweise mit genanntem Aldehyd zu I. Vff. erklären dies so, daß das primäre Kondensationsprod., $(\text{OAc})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OCH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2(\text{OCH}_3)$, unvollständig hydrolysiert worden ist, u. erblicken in dem nicht krystallisierenden, reaktionsfähigen Prod. die Verb. $(\text{OAc})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2(\text{OCH}_3)$, welche sich mit dem Aldehyd unter gleichzeitiger Abspaltung des Restes $\text{CO} \cdot \text{CH}_2(\text{OCH}_3)$ kondensiert. — An der Konst. von I. kann kaum gezweifelt werden. Die alkal. Lsgg. sind viel röter als beim Delphinidin, entsprechend dem Unterschied zwischen Cyanidin u. Lutcolinidin. — In der Absicht, auch das 5,7,3',4',5'-Pentaoxyflavyliumchlorid zu synthetisieren, gelangten Vff. bei der Entmethylierung des entsprechenden Pentamethoxysalzes nur zu einem Tetraoxy-methoxyflavyliumchlorid. Sie nehmen an, daß das OCH_3 in 5 (vielleicht auch in 7) steht. Bemerkenswert ist, daß dieses Salz in seinen Farbrkk. große Ähnlichkeit mit I. hat. Es scheint eine Regel zu sein, daß Flavyliumsalze mit freien OH-Gruppen in 7,3' u. 4', falls ihre violette Lsg. in Soda mit NaOH grünlichblau wird, kein freies OH in 3 enthalten.



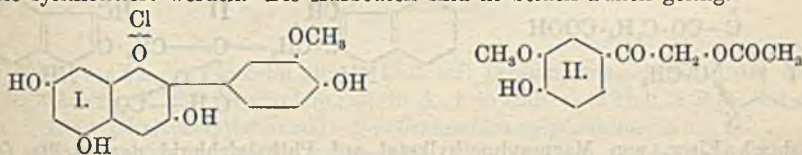
Versuche. Morinidinchlorid-3-methyläther, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Cl}$ (III.). ω -Methoxyresacetophenon (SLATER u. STEPHEN, Journ. Chem. Soc. London 117. 312; C. 1920. III. 140; F. trocken 136 bis 137°) mit CH_3COCl erwärmen, im Vakuum erhaltenes Öl mit 2,4,6-Triacetoxybenzaldehyd u. HCl -Gas in HCO_2H kondensieren. Nach Reinigung

aus sd. alkoh., dann wss. HCl hellrote Nadeln durch Verdunsten der mit konz. HCl versetzten alkoh. Lsg., Dunkelfärbung oberhalb 200°, schm. nicht bei 290°, swl. in sd. 10%ig. HCl . Mit W. bildet sich langsam die Pseudobase. Lsg. in A. tiefrot, Nuance etwas gelber als beim Morinidinchlorid, blauer als die wss. Lsg. Letztere wird mit Soda violettrot, mit NaOH violett, unbeständig. III. zeigt bei der Red. nicht das charakterist. Verh. des Morinidins. — 3',4',5'-Trimethoxyphenyl-2-oxy-4,6-dimethoxystyrylketon, $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$. Aus 3,4,5-Trimethoxyacetophenon (MAUTHNER, Journ. f. prakt. Ch. 82. 278 [1910]; Nadeln aus PAc , F. 76—77°; p-Nitrophenylhydrazon, hellgelbe Nadeln, F. 194—195°), 2-Oxy-4,6-dimethoxybenzaldehyd u. NaOH in CH_3OH (60°, 2 Tage), mit Essigsäure fällen. Hellgelbe Prismen aus A., F. 151—152°. K-Salz, orangefarbige Nadeln aus verd. KOH . — 5,7,3',4',5'-Pentamethoxyflavyliumchlorid, $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Cl}$. Aus dem vorigen mit konz. HCl in h. Eg. Rote, wollige Nadeln, F. 150°, zl. in W., wl. in verd. HCl . Auch das Acetat u. saure Carbonat sind beständig u. werden erhalten, wenn man mit Soda die Pseudobase fällt, in A. aufnimmt u. die Lsg. mit verd. Essigsäure oder W. u. CO_2 behandelt. Perchlorat, mkr. ziegelrote Nadeln, swl. Ferrichlorid, $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_4\text{Fe}$, seidige, hochrote Nadeln aus Eg., F. 199—201°. Mercurichlorid, unl. in sd. verd. HCl (+ HgCl_2). — 7(5),3',4',5'-Tetraoxy-5(7)-methoxyflavyliumchlorid, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Cl}$ + H_2O . Aus dem vorigen über das Jodid

(rötlichbraune, grüngoldglänzende Nadeln). Rote Nadeln oder Platten durch Verdunsten der Lsg. in wss.-methylalkoh. HCl, Schwärzung oberhalb 200°, swl. in verd. HCl, zl. in A. FeCl₃-Rk. blau. Lsg. in wss. Soda violett, in NaOH blau. — 3,4,5-Triacetoxy- ω -methoxyacetophenon, C₁₆H₁₆O₈ (II.). Aus Triacetylalloylchlorid u. Na- α,γ -Dimethoxyacetessigester in sd. Ä. (4 Stdn.), Ä. abdest., Rückstand mit sd. wss.-alkoh. KOH in H-at verseifen, nach Einengen mit HCl ansäuern, mit Ä., dann w. Butylalkohol extrahieren. Rückstand der äth. Lsg. mit CH₃COCl kochen, letzteres im Vakuum entfernen, Prod. in Aceton mit BaCO₃ schütteln. Rhomb. Tafeln aus A., F. 132–133°, unl. in k. NaOH. Keine FeCl₃-Rk. — Der Rückstand der butylalkoh. Lsg. liefert, ebenso acetyliert, ein dunkles Öl. — 5,7,3',4',5'-Pentaoxy-3-methoxyflavyliumchlorid, C₁₆H₁₃O₇Cl + 2H₂O (I.). Aus letzterem Öl u. 2,4,6-Triacetoxybenzaldehyd wie oben bei III., primäres Prod. mit sd. wss.-alkoh. HCl verseifen, A. wegdest., W. zusetzen, Prod. mit sd. 0,5%ig. HCl extrahieren, mit konz. HCl fällen. Schokoladenbraune, grünglänzende Nadelchen aus CH₃OH, dann 0,05%ig. + wenig konz. HCl, unl. in k. 0,1%ig., swl. in sd. 1%ig. HCl. Lsg. in h. 0,05%ig. HCl mehr bräunlichrot als beim Delphinidin. FeCl₃-Rk. rein blau. Blauviolette Lsg. in wss. Soda wird mit NaOH rein blau (luftempfindlich). Pseudobase farblos, Farbbase tiefviolett. I. wird aus wss. Lsg. durch Isoamylalkohol völlig extrahiert. Entmethylierung zum Delphinidinchlorid wegen Unlöslichkeit des I. entsprechenden Jodids äußerst erschwert. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1959–67.)

LINDENBAUM.

Thomas Joseph Nolan, David Doig Pratt und Robert Robinson, *Synthese von Pyryliumsalzen des Anthocyanidintypus*. XI. Über die Synthese des Peonidinchlorids. (X. vgl. vorst. Ref.) Nach WILLSTÄTTER u. NOLAN (LIEBIGS ANN. 408. 136 [1915]) ist Peonidinchlorid ein Cyanidinchloridmonomethyläther der wahrscheinlichen Formel I. Damit würde auch die Färbung der alkal. Lsgg. (rein blau in Soda) übereinstimmen, denn dieselbe entspricht der des Pelargonidins (3,5,7,4'-Tetraoxyverb.), ist aber von der des Isopelargonidins (3,5,7,3'-Tetraoxyverb.; vgl. 7. Mitt.) verschieden. Vff. haben diese Auffassung durch die Synthese bewiesen. ω -Chloracetovanillon (2. Mitt.) wird in die ω -Acetoxyverb. (II.) übergeführt u. diese oder auch ihr Acetylderiv. mit 2,4,6-Triacetoxybenzaldehyd kondensiert. — Auch Pelargonidinchlorid konnte in ähnlicher Weise synthetisiert werden. Die Ausbeuten sind in beiden Fällen gering.

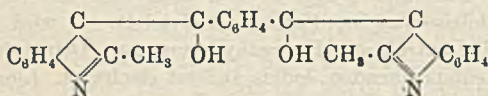


Versuche. ω -Acetoxy-4-oxycetophenon, HO·C₆H₄·CO·CH₂·OCOCH₃. Aus ω -Chlor-4-acetoxyacetophenon u. K-Acetat in sd. A. (4 Stdn.) unter Abspaltung des Acetyls in 4. Krusten aus Bzl., F. 127°, l. in Soda, unl. in Dicarbonat. — ω ,4-Diacetoxyacetophenon, C₁₂H₁₂O₅. Aus dem vorigen mit k. CH₃COCl. Nadeln aus PAe., F. 98°. — Pelargonidinchlorid (3,5,7,4'-Tetraoxyflavyliumchlorid), C₁₅H₁₁O₆Cl + H₂O. Aus dem vorigen, 2,4,6-Triacetoxybenzaldehyd u. HCl-Gas in HCO₂H, mit Ä. fällen, Prod. mit sd. alkoh. HCl verseifen. Reinigung aus verd. + konz. HCl, schließlich über das Jodid. Krystalle aus wss.-alkoh. HCl. — ω -Acetoxy-3-methoxy-4-oxycetophenon, C₁₁H₁₂O₅ (II.). Aus ω -Chloracetovanillon wie oben. Prismen aus Bzl.-PAe., F. 110°, ll. in Soda. — ω ,4-Diacetoxy-3-methoxyacetophenon, C₁₃H₁₄O₆, Nadeln aus PAe., F. 73°. — Peonidinchlorid, C₁₆H₁₃O₆Cl + H₂O (I.). Aus II. oder dem vorigen u. 2,4,6-Triacetoxybenzaldehyd wie oben. Da das Chlorid nicht direkt umkrystallisierbar ist, wird es zunächst in das Pikrat übergeführt. Dieses bildet mkr. dunkelrotbraune Nadeln aus CH₃OH u. wird durch HCl in CH₃OH zerlegt, das Chlorid mit Ä. gefällt. Letzteres bildet schokoladenbraune Nadeln aus 2%ig., dann 1%ig. HCl u. ist in jeder Beziehung ident. mit

dem Naturprod. Das synthet. Prod. gibt eine schwächere FeCl_3 -Rk., da das Naturprod. etwas Cyanidin enthält. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1968—71. Manchester, Univ.)

LINDENBAUM.

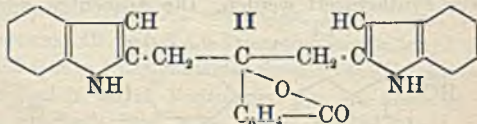
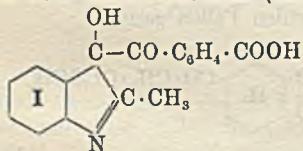
Bernardo Oddo, *Synthesen mittels des Magnesylpyrrols*. Serie II. (VII. Mitt.) *Methylketolphthalein und Isomere*. (VI. vgl. ODDO, Gazz. chim. ital. 55. 242; C. 1925. II. 1429.) Die Arbeit enthält die von ODDO, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 1. 236; C. 1925. I. 2450, mitgeteilten Tatsachen unter Hinzufügung des experimentellen Materials u. Angaben über einige Isomere des *Methylketolphthaleins*. Das *K*- u. *Ag*-Salz des *Methylketolgelbs* werden beschrieben, sowie eine *Verb.* $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 212°, die aus dem Methylketolphthalein beim Behandeln mit alkoh. Kali entsteht; aus verd. A. rote, metallisch glänzende Krystalle, ll. in A., CH_3OH , Chlf. , sl. in Ä. u. Bzl. Vf. hält dieses Prod. für identisch mit dem von RENZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1221; C. 1904. I. 1272) beschriebenen *Indophthalon*. — Bei der Darst. des Methylketolphthaleins hinterbleibt ein weißer, unl. Rückstand, der aus h. Aceton umkrystallisiert kleine, gelblich-weiße Krystalle ergibt, $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$, Zers. bei 333°, Braunfärbung bei 326°. Es handelt sich um ein weiteres Isomeres des Methylketolphthaleins, dem Vf. nebenst. Konstitution zuschreibt; es ist als Enolform



eines Diketons aufzufassen, reagiert nicht mit Phenylhydrazin u. NH_2OH . Seine B. erklärt sich aus dem Vorhandensein von symmetr. Phthallychlorid als Beimischung im Ausgangsmaterial zur Herst. des Methylketolphthaleins. (Gazz. chim. ital. 56. 437—42.)

SIEBERT.

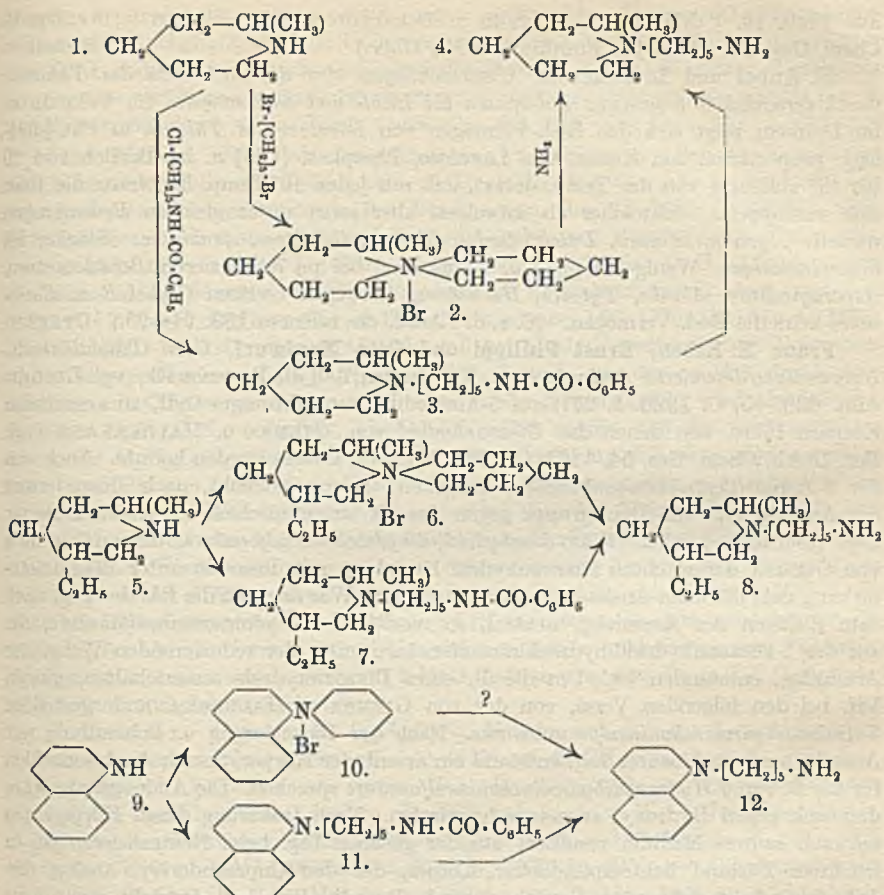
Bernardo Oddo und Luigi Perotti, *Synthesen mittels des Magnesylpyrrols*. Serie II. (VIII. Mitt.) *Reaktionen mit Phthalsäureanhydrid und die Konstitution des Indophthalons*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Die Einw. von Magnesylmethylketol auf Phthalsäureanhydrid führt zu der α -Methylindolydenphenylcarbinol-o-carbonsäure (I), $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, aus A. rötlich glänzende Krystalle, F. 198—199°. Die Verb. ist ident. mit dem von E. FISCHER (LIEBIGS Ann. 242. 381 [1888]) beschriebenen Prod. Für



das durch Einw. von Magnesylmethylketol auf Phthallychlorid dargestellte *Indophthalon*, $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 212°, ident. mit der von C. RENZ (vgl. vorst. Ref.) dargestellten *Verb.*, halten Vff. Konst. II für möglich. (Gazz. chim. ital. 56. 442—45. Pavia, Univ.)

SIEBERT.

Julius v. Braun und Friedrich Zobel, *Die relative Festigkeit cyclischer Basen*. (XI.) (X. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 936; C. 1926. I. 3551.) Zur Entscheidung der Frage, ob ganz allgemein die Alkylierung im Ring die Festigkeit einer Ringbase erhöht (vgl. v. BRAUN u. ZOBEL, LIEBIGS Ann. 445. 247; C. 1926. I. 1180), wurde u. α -Pipicolin (1.), *Kopellidin* (5.) u. *Dekahydrochinolin* (9.) mit 1,5-Dibrompentan in die Bisimmoniumbromide 2.6. u. 10. umgewandelt u. diese mit NH_3 behandelt, andererseits an den N der Ausgangsimine mit *N*- ϵ -Chloramylbenzamid der Rest $-\text{[CH}_2\text{]}_5\text{-NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ angegliedert u. die $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ -Gruppe durch Verseifung entfernt. Die Identität der 2 über 10. u. 11. entstehenden Verbb. 12. konnte im Gegensatz zu 4. u. 8. nicht sicher erwiesen werden. — Für den *Piperidinring* läßt sich somit der allgemeine Satz aufstellen, daß die Alkylierung seiner C-Atome sein Gefüge festigt; selbst die einmalige Einführung der CH_3 -Gruppe bringt diese Wrkg. hervor.



Versuche. α -Pipicolin gibt in Chlf. mit Dibrompentan + Alkali das *Bromid* $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{NBr}$ (2.), F. 257°; hygroskop., sll. in A., l. in Chlf. — 2 Moll. α -Pipicolin geben mit 1 Mol. ϵ -Chloramylbenzamid *N- ϵ -Benzamidoamylpipicolin*, Kp.₁₃ 260°. Gibt mit HCl bei 130° *N- ϵ -Aminoamylpipicolin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (4.); farbloses Öl, Kp.₁₃ 120 bis 122°; ll. in W.; riecht schwach bas.; D.₄¹⁸ 0,895. — Quartäres *Dijodmethylat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{J}_2$, Krystallpulver, aus A., F. 278°; ll. in A., W. — Pt-Salz, $\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{PtCl}_6$, Nadeln, F. 271—272°. — α -*Pipicoliniumpiperidiniumbromid* gibt mit konz. NH_3 bei 180—190° zur Hälfte das Bromid zurück, daneben ein Gemisch von Piperidin + Pipecolin u. etwas *N- ϵ -Aminoamylpipicolin*. — *A-Kopellidiniumpiperidiniumbromid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{NBr}$ (6.) (bearbeitet von M. Kühn), B. wie 2.; weißes Krystallpulver, aus A.-Ä., F. 253°. — *N- ϵ -Aminoamyl-A-kopellidin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (8.), B. wie 4.; Kp.₁₃ 145—147°; fast geruchlos; farblos, l. in W.; D.₄¹⁸ 0,888. — *Dijodmethylat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{J}_2$, aus k. A., F. 238—239°. — Pt-Salz, färbt sich bei 240° dunkel, schm. bei 250° (Zers.). — Das Bromid 6. gibt mit NH_3 noch langsamer als bei 2. bei 190° (19 Stdn.) Piperidin, Kopellidin u. *N- ϵ -Aminoamylkopellidin*. — *Dekahydrochinolinumpiperidiniumbromid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{NBr}$ (10.), ll. in W.; F. 225°. — *N- ϵ -Aminoamyldekahydrochinolin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2$ (12.), aus 9. u. ϵ -Chloramylbenzamid u. Verseifen mit HCl; ziemlich geruchlos, farblos, wl. in W., D.₄¹⁷ 0,956. — Pt-Salz des durch erschöpfende Methylierung gewonnenen Prod. $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{PtCl}_6$, zers. sich bei 235 bis gegen 268°. — Ein ähnliches Prod. wurde

aus Verb. 10. + NH_3 neben Piperidin u. Dekahydrochinolin erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1786—91. Frankfurt a. M., Univ.)

BUSCH.

E. Aubel und L. Genevois, *Untersuchungen über die Reduktion des Thionins durch verschiedene organische Substanzen bei Licht- und Luftmangel*. Im Vakuum u. im Dunkeln zeigt sich das Red.-Vermögen von *Lävulose* auf *Thionin* in Phosphat-lsg. proportional den Konz. von *Lävulose*, *Phosphat*, $[\text{OH}]$ u. im Bereich von 20 bis 40° abhängig von der Temp. derart, daß mit jedem 10° Temp.-Erhöhung die Red. sich verdoppelt. Schwächer als *Lävulose*, aber sonst unter gleichen Bedingungen wirken: *Glycerin*, *Manmit*, *Dulcit*, *Sorbit*, *Glucose*, *Galaktose*, *Arabinose*. Stärker ist *Glycerinaldehyd*. Wenig bei pH 5 u. 9, maximal bei pH 7 reduzieren *Bernsteinsäure*, *Asparaginsäure*, *Alanin*, *Tyrosin*, *Harnsäure*. Dagegen besitzen *Glykoll* u. *Essigsäure* keinerlei Red.-Vermögen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 94—95.) OFFENII.

Franz X. Erben, Ernst Philippi und Otto Maulwurf, *Über Chinaalkaloide. Umwandlung diazotierter Aminoderivate*. Vff. fanden, daß die Bartsche Rk. (vgl. LIEBIGS Ann. 429. 55; C. 1923. I. 237) auf 5-Aminodihydrochinin angewandt, zu arsenfreien Körpern führt, von denen das *Diazoanhydrid* von GIEMSA u. HALBERKANN (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1167; C. 1921. III. 479) isoliert werden konnte. Auch von der 5-Aminodihydrochininsulfonsäure ausgehend gelang es nicht, nach Diazotierung der Aminogruppe die Diazogruppe gegen Arsenit auszutauschen. In schwach saurer Lsg. resultierte hierbei [Diazo-5-anhydrid]-dihydrochininsulfonsäure, die analog dem von GIEMSA dargestellten Diazoanhydrid Kupplung mit Resorcin unter Blauviolett-färbung gab, die beim Ansäuern in Rot umschlägt. War dagegen die Rk. der Lsg. nach dem Zufügen der Arsenitlsg. neutral, so resultierte Dihydrocupreansulfonsäure, die aus der 5-Diazoanhydrid-dihydrochininsulfonsäure unter der reduzierenden Wrkg. der Arsenitlsg. entstanden ist. Um die B. eines Diazoanhydrids auszuschalten, gingen Vff. bei den folgenden Verss. von der von GIEMSA u. HALBERKANN dargestellten 5-Aminodihydrocinchoninsulfonsäure aus. Nach der Diazotierung u. Behandlung mit Arsenit in schwach saurer Lsg. entstand ein arsenfreier Körper, dessen Analysenzahlen für die B. von 5-Hydroxydihydrocinchoninsulfonsäure sprechen. Die Aminogruppe wäre demnach gegen Hydroxyl ausgetauscht worden. Nach Isolierung dieses Körpers aus schwach saurem Medium resultiert aus der gleichen Lsg. beim Neutralisieren ein in feuchtem Zustand lichtempfindlicher Körper, der den Cupreanderivv. analog mit Dihydrocinchonansulfonsäure bezeichnet wird. Dasselbe Rk.-Prod. entsteht, wenn man die diazotierte Lsg. sauer oder alkal. verkocht, oder wenn man dieselbe in neutraler oder alkal. Lsg. in der Kälte mit Arsenitlsg. behandelt. Verss., die Einw. von Arsenitlsg. auf ein an beiden NH_2 -Gruppen diazotiertes Diaminoderiv. des Dihydrochinins betreffend, mußten infolge der Zersetzlichkeit des Körpers aufgegeben werden.

Versuche. Die Diazotierung des 5-Aminodihydrochinins u. folgende Behandlung mit As_2O_3 in alkal. Lsg. ergibt Hydrocupreindiazo-5-anhydrid. — Die nach GIEMSA u. HALBERKANN dargestellte 5-Nitrodihydrochininsulfonsäure wurde zur entsprechenden Aminoverb., $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{N}_3\text{S}$, reduziert, Wassergehalt 7%. — Die Anwendung der Bartschen Rk. auf 5-Aminodihydrochininsulfonsäure führt zu aschehaltigem Dihydrochininsulfonsäurediazo-5-anhydrid, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$, u. Dihydrocupreansulfonsäure, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. — Wird die diazotierte, salzsaure Lsg. von Dihydrochininsulfonsäurediazo-5-anhydrid mit KOH neutralisiert, so resultiert ebenfalls Dihydrochininsulfonsäurediazo-5-anhydrid; goldgelbe Nadeln. Sehr hygroskop. Verfärbung oberhalb 140° . Dasselbe Diazoanhydrid resultiert auch aus saurer Lsg. — Ebenfalls entsteht aschehaltige Dihydrocupreansulfonsäure unter Weglassung des Arsenits durch 1-std. Erwärmen der diazotierten Aminosulfonsäure in alkal. Lsg. — Nach erfolgter Nitrierung des Hydrocinchonins nach GIEMSA u. HALBERKANN erfolgt die Sulfonierung durch Zusatz von H_2SO_4 (D. 1,86) bei 2-tägigem Stehen im Eisschrank. Die Red. der hierbei entstehenden Nitrodihydrocinchoninsulfonsäure, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$, zur Aminoverb., $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$, u. Diazo-

tierung u. Arsenierung dieses Prod. ergab aschehaltige *Hydroxydihydrocinchoninsulfonsäure*, $C_{19}H_{24}N_2O_5S$. Nach Isolierung dieses Prod. u. Neutralisation des Filtrats mit KOH gelber Nd., *Dihydrocinchonansulfonsäure*, $C_{19}H_{24}N_2O_5S$. Unter Weglassung des Arsenits resultieren beide Substanzen unter analogen Bedingungen wie bei der B. des Hydrochininderiv. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2150—59. Graz, Univ.) BEREND.

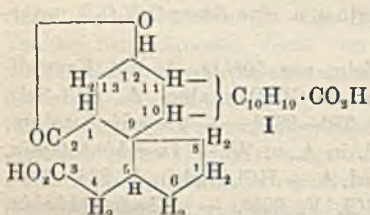
Kurt Warnat, *Über Yohimbe-Alkaloide*. VI. isolierte aus bei der Fabrikation von Yohimbin abfallenden Nebenprodd. 2 Alkaloide. Das eine hält er für ident. mit dem *Mesoyohimbin* von SPIEGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 2077; C. 1916. I. 107), gibt ihm aber, da er trotz entgegenstehender Angaben mit FIELD (Journ. Chem. Soc. London 123. 3003; C. 1924. I. 1673) auch für Yohimbin die Zus. $C_{21}H_{26}O_3N_2$ annimmt, den Namen „*Isoyohimbin*“, hält es übrigens auch für wahrscheinlich ident. mit dem *Corynanthin* von FOURNEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1770. 150. 976; C. 1909. II. 545. 1910. I. 2022). Dieses Alkaloid soll bei alkal. Verseifung statt Yohimboasäure *Isoyohimboasäure*, $C_{20}H_{24}O_3N_2 + \frac{1}{2} H_2O$, liefern, aus der es sich durch Veresterung mit CH_4O regenerieren läßt. Das zweite Nebenalkaloid wird als *Dihydroyohimbin*, $C_{21}H_{28}O_3N_2$, aufgefaßt, obwohl Vf. selbst zugibt, daß die Analysenzahlen besser für $C_{22}H_{28}O_3N_2$ stimmen. Es liefert bei Verseifung *Dihydroyohimboasäure* u. kann ebenfalls aus dieser durch Veresterung regeneriert werden. — *Oxydation von Yohimboasäure* mit $KMnO_4$ in schwach sodaalkal. Lsg. bei Zimmertemp. lieferte eine Verb. $C_7H_5O_2N$ mit allen Eigenschaften des *o-Oxycarbanils*; auch das Methyl- u. Acetylderiv. zeigten Übereinstimmung mit den entsprechenden Derivv. des Oxycarbanils. Oxydation in der Wärme liefert kein Oxycarbanil, sondern eine Säure $C_8H_7O_4N$, die zwar bei Methylierung mit Diazomethan $2 CH_3$ aufnimmt, in dem entstehenden Dimethylderiv. aber nur wenig $> 1 OCH_3$ erkennen läßt. — *Oxydation von Yohimbinchlorhydrat*, in Aceton suspendiert, mit $KMnO_4$ lieferte u. a. eine Säure $C_8H_7O_2N$, wahrscheinlich eine *Indolmonocarbonsäure*.

Versuche. *Isoyohimbin*, $C_{21}H_{26}O_3N_2$, Nadeln, aus 50%ig. A. mit Krystallwasser, aus absol. A. ohne solches, F. 240—243°, zll. in CH_4O u. absol. A. *HCl-Salz*, $C_{21}H_{26}O_3N_2 \cdot HCl$, Krystalle aus verd. HCl, F. 280—283°. — *Isoyohimboasäure*, $C_{20}H_{24}O_3N_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$, prismat. Nadeln, F. 284°, unl. in A. u. W. — *Isoyohimbäthylin*, $C_{22}H_{28}O_3N_2$, aus der vorigen durch Veresterung mit sd. A. + HCl, Nadeln, F. 238—239°, zll. in A., CH_4O u. Bzl. *HCl-Salz*, $C_{22}H_{28}O_3N_2 \cdot HCl$, F. 295°. — *Dihydroyohimbin*, $C_{21}H_{28}O_3N_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (?), feine Nadeln (aus 50%ig. A.), F. 135—140°, am Lichte leicht gelb gefärbt, ll. in A. u. CH_4O , weniger l. in Bzl. *HCl-Salz*, F. 275—278°, soll bei 100° getrocknet, noch $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O enthalten, nach Trocknen bei 120° nicht mehr. — *Dihydroyohimboasäure*, $C_{20}H_{20}O_3N_2$ (?), Prismen (aus viel W.), F. 248—250°, unl. in A., CH_4O u. Aceton. — *Dihydroyohimbäthylin*. *HCl-Salz*, $C_{22}H_{30}O_3N_2 \cdot HCl$ (?), rhomboedr. Krystalle (aus 90%ig. A.), F. 282—285°. — *Säure* $C_8H_7O_4N$, Nadeln (aus W.), F. 195°, ll. in A. *Methylester*, $C_{10}H_{11}O_4N$, feine Nadeln (aus CH_4O), F. 155°. — *Indolmonocarbonsäure* (?), $C_8H_7O_2N$, Krystalle (aus wss. CH_4O), F. 197—200°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2388—92. Kiel, Med. Klinik.) SPIEGEL.

Heinrich Wieland und **Richard Jacobi**, *Die Synthese des Pseudocholestans aus Cholsäure*. Der von WINDAUS u. NEUKIRCHEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1915; C. 1919. III. 885; vgl. auch S. 228) durchgeführte Abbau von Pseudocholestan zu Cholsäure konnte umgekehrt werden. — *Cholsäureäthylester* gibt mit Isopropylmagnesiumjodid *Diisopropylnorcholylcarbinol*, $C_{30}H_{54}O$ (I), Blättchen, aus CH_3OH , F. 95°. — Gibt mit CrO_3 in Eg. zu einem kleinen Betrag *Norcholsäure*, $C_{22}H_{37} \cdot COOH$,
 I $C_{23}H_{39} \cdot C(OH) \left(CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right)_3$ II $C_{23}H_{37} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$
 vom F. 174° u. *Pseudocholestanon-24*, $C_{27}H_{48}O$ (II); Prismen, aus A., F. 58—59°. — *Semicarbazon*, $C_{22}H_{40}ON_3$, farblose Nadeln, aus h. A., F. 180—181°; unl. in Ä. — *Pseudocholestanon-24* gibt in A. mit amalgamiertem Zn u. HCl *Pseudocholestan*, $C_{27}H_{48}$; Nadeln,

aus A., F. 70—71°. — H. STEINMETZ hat das synthet. Prod. mit einem von WINDAUS stammenden kristallograph. verglichen u. ihre Identität festgestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2064—67. München, Akad. d. Wiss.) BUSCH.

W. Borsche und R. Frank, *Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren*. IX. *Über die katalytische Reduktion einiger Ketonsäuren der Gallensäuregruppe*. (VIII. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1620; C. 1924. II. 2053.) Vff. haben die Verss. von BORSCHÉ u. HALLWASS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3318; C. 1923. I. 167) wieder aufgenommen u. alle 3 > CO-Gruppen der *Dehydrocholsäure* zu > CH·OH-Gruppen reduzieren können. Die Regeneration des Naturprod. aus der zugehörigen Dehydrocholsäure war damit noch nicht geglückt; die künstliche *Cholsäure* erwies sich durch ihr opt. Drehungsvermögen als verschieden von ihr. — Genau dasselbe, weitgehende Übereinstimmung der übrigen Eigenschaften, Unterschiede im Drehungsvermögen, haben Vff. beim Vergleich von natürlicher u. aus *Dehydrodesoxycholsäure* (α -*Diketocholsäure*) regenerierter *Desoxycholsäure* beobachtet (vgl. BOEDECKER u. VOLK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2302; C. 1922. III. 1350). — Red. der β -Diketocholsäure führte jedoch nicht zu einer Säure, die sich von der Isodesoxycholsäure nur durch ihr opt. Verh. unterschied. — Den Dimethylester der Ketolactonsäure $3\text{R}\cdot\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_7$ (aus Biliensäure) haben auch WINDAUS u. VAN SCHOOR aus Biliensäure mit h. Na-Äthylatlg. erhalten, indem sie so das Na-Salz einer *Dioxytricarbonsäure*, $3\text{R}\cdot\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_8$, erhielten u. die *Oxylactondicarbonsäure*, $3\text{R}\cdot\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_7$, daraus mit Chromsäure zur Ketolactondicarbonsäure, $3\text{R}\cdot\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_7$, oxydierten. — Diese Ketolactondicarbonsäure ist mit der Biliobansäure ident., die aus Biliobansäure durch Red. erhaltene Säure (vgl. den experimentellen Teil) mit der Chenodesoxybiliobansäure, die WINDAUS u. VAN SCHOOR (Ztschr. f. physiol. Ch. 148. 225; C. 1926.



I. 959) aus Chenodesoxycholsäure u. nach unveröffentlichten Verss. aus Chenodesoxybiliobansäure durch katalyt. Red. erhalten haben. — Nach WINDAUS u. VAN SCHOOR ist jetzt für die *Chenodesoxybiliobansäure* Formel I sicher bewiesen. Die *Biliobansäure* muß nach einer Formel aufgebaut sein, die sich von Formel I nur dadurch unterscheidet, daß die beiden H-Atome an C⁷ durch ein O ersetzt sind, u. daraus

folgt, daß das OH in Ring III des Cholsäuremol. nicht an C¹³, sondern an C¹² haftet. Die neue Formulierung der Cholsäure bedingt natürlich auch eine Abänderung aller für ihre Abbauprod. abgeleiteten Konst.-Formeln, soweit bei diesen die Stellung des OH am Ring III eine Rolle spielt.

Versuche. Die Verss. wurden in der Skitaschen Apparatur zur katalyt. Hydrierung unter Druck von 3—3,5 at bei 80—90° vorgenommen; als Lösungsm. wurde reinster Eg., als Katalysator Pt-Schwarz (nach WILLSTÄTTER) benutzt. — *3,7,12-Trioxycholsäure*, $4\text{R}\cdot\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_5$, aus Dehydrocholsäure, $4\text{R}\cdot\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_5$; farblose Nadeln, aus Essigester, F. 196°, auch gemischt mit natürlicher Cholsäure. Die synthet. *Cholsäure* scheint in A. etwas leichter l. zu sein, als die natürliche; die synthet. Säure hat $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +59^{\circ} 35'$ (Konz. 4%, in absol. A.), die natürliche $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +28^{\circ} 44'$ (Konz. 2,958%, in absol. A.). Die *Dehydrocholsäure* aus synthet. u. Naturprod. stimmte auch in ihrem Drehungsvermögen innerhalb der Fehlergrenze überein, ebenso auch Triacetylverb., Methylester u. p-Nitrobenzoylverb. des Methylesters der synthet. Cholsäure in Krystallform u. FF. (257°, 152°, 217—218°) mit den Derivv. aus natürlicher Säure. — *3,7-Dioxycholsäure*, $4\text{R}\cdot\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$, aus Dehydrodesoxycholsäure, $4\text{R}\cdot\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$. — *Desoxycholsäuremethylester*, $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_4$, Nadeln, aus Methanol; sintert um 82°; F. 92—93°. — *Dehydrodesoxycholsäuremethylester*, $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_4$, Nadeln, aus Essigester, F. 238°. — Methylester der synthet. Säure, $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +9^{\circ} 37'$ (Konz.

0,866%, in absol. A.); der natürlichen Säure, $[\alpha]_D^{17} = +94^\circ$ (Konz. 10,166%, in absol. A.). — 7,12-Dioxycholsäure, 4 R-C₂₄H₄₆O₄, aus 7,12-Diketocholansäure, 4 R-C₂₄H₃₈O₄; Nadeln, aus Essigester, F. 207—208°; *Methylester*, C₂₅H₄₂O₄, Nadeln, aus Aceton, F. 154°. — *Biliobansäure*, 3 R-C₂₄H₃₄O₇, aus Biliansäure, 3 R-C₂₄H₃₄O₈, F. ca. 290°; farblose Prismen, aus A., F. 304°; die Herst. wird stark von der Qualität des Katalysators beeinflusst u. läßt sich anscheinend nur durch einen durch bestimmte Beimengungen verunreinigten Katalysator erreichen. — *Biliansäuretrimethylester*, mittels methylalkoh. H₂SO₄ u. äth. Diazomethanlg.; Prismen, F. 131°. — Gibt in Bzl. + Ä. mit amalgamiertem Al *Biliobansäuredimethylester*, C₂₆H₃₈O₇; Nadeln, aus CH₃OH, F. 186°. — *Monoxim*, Nadeln, aus verd. CH₃OH, F. 187°. — Der Dimethylester wurde durch katalyt. Red. von Biliansäuretrimethylester oder durch Veresterung von reduzierter Biliansäure mit Diazomethan dargestellt. — *Chenodesoxybiliobansäure*, 3 R-C₂₄H₃₆O₈, aus Biliobansäure, 3 R-C₂₄H₃₄O₇, in sd. Eg. mit amalgamierten Zn-Spänen + konz. HCl; farblose Rhomben, aus A., F. 253°. — *Dimethylester*, C₂₆H₄₀O₈, farblose Nadeln, aus CH₃OH, F. 106°. — Gibt mit verd. NaOH das *Trinatriumsalz einer Oxytricarbonsäure*, 3 R-C₂₄H₃₈O₇, farblose Prismen, aus verd. A., F. 255—256°. Gibt mit Diazomethan den *Trimethylester*, C₂₇H₄₄O₇; farblose Prismen, aus Ä. + PAe., F. 94°. Stimmt ebenso wie der Dimethylester der synthet. Chenodesoxybiliobansäure u. die Oxytricarbonsäure mit den entsprechenden Präparaten aus Chenodesoxycholsäure, über die WINDAUS u. VAN SCHOOR später berichten werden, überein. — *Reduktoisobiliobansäure*, 3 R-C₂₄H₃₆O₇, aus *Isobiliobansäure*, 3 R-C₂₄H₃₄O₈, Nadeln, aus A., F. 276°; die Zus. entsprach nicht der erwarteten Isobiliobansäure, sondern dem Oxy-lacton. — *Dimethylester*, C₂₆H₄₀O₇, aus Essigester, verd. Aceton, Prismen, F. 162 bis 163°. — Oximierung der Säure gelang erst, nachdem sie mit Chromsäure oxydiert wurde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1748—54. Göttingen, Univ.) BUSCH.

E. Biochemie.

Marian Irwin, *Der Austritt von Farbstoff aus lebenden Zellen von Nitella bei verschiedenen p_H-Werten*. (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 8. 147; C. 1926. II. 38.) *Brillantkresylblau* tritt aus lebenden Zellen von Nitella um so schneller aus, je niedriger p_H der Außenfl. ist. Wenn p_H im Innern durch Eintritt von NH₃ ansteigt, nimmt die Schnelligkeit des Farbstoffaustritts zu. Alle gefundenen Tatsachen lassen sich mit der Theorie vereinigen, daß der Farbstoff in zwei Formen wirkt, von denen die eine leicht, die andere nur wenig in das Protoplasma eindringen kann. Nimmt p_H zu, so nimmt die leicht diffundierende Form zu. Nimmt p_H ab, so nimmt die andere Form, die in CHCl₃ u. C₆H₆ nicht l. ist, zu. (Journ. Gen. Physiol. 10. 75—102. ROCKEFELLER-Inst.) F. MÜLLER.

Paul Reznikoff, *Mikrochirurgische Studien in der Zellphysiologie*. II. *Die Wirkung der Chloride von Blei, Quecksilber, Kupfer, Eisen und Aluminium auf das Protoplasma*. (I. vgl. CHAMBERS u. REZNIKOFF, S. 38.) Bei Amoeba proteus ist bei 1 Tag lang dauerndem Eintauchen die Reihenfolge der Giftigkeit für die Zelloberfläche: HgCl₂, FeCl₃ > AlCl₃ > CuCl₂ > PbCl₂ > FeCl₂; bei 5-tägiger Wrkg.: PbCl₂ > CuCl₂ > HgCl₂ > AlCl₃ > FeCl₃ > FeCl₂. Die Geschwindigkeit der Vergiftung ist in folgender Reihenfolge aufsteigend: FeCl₃ > HgCl₂ > AlCl₃ > FeCl₂ > CuCl₂ > PbCl₂. Die Erholung nach deutlicher Wrkg. verläuft leichter bei AlCl₃ als bei PbCl₂ > FeCl₂ > CuCl₂ > FeCl₃ > HgCl₂. — Bei Injektion in das Zellinnere ist die Giftigkeitsskala: PbCl₂ > CuCl₂ > FeCl₃ > HgCl₂ > FeCl₂ > AlCl₃. — PbCl₂ scheint anders auf das Protoplasma zu wirken als die anderen Chloride. — AlCl₃ erzeugt in Verdünnung 1/32 u. 1/250-mol. vorübergehende Schwellung der kontraktiven Vacuole; FeCl₂, FeCl₃ u. CuCl₂ geringe Zunahme derselben. — Von den untersuchten Chloriden scheinen nur CuCl₂ etwas u. AlCl₃ leicht die Oberflächenschicht durchdringen zu können. — Die Giftwrkg.

beruht hauptsächlich auf Beeinflussung der Zelloberfläche. Sie ist außer durch das Kation durch die hydrolyt. frei werdende Säure bedingt. (Journ. Gen. Physiol. 10. 9—21. Cornell-Univ.)

F. MÜLLER.

E. Newton Harvey, *Weitere Studien über die Hemmung der „Lumineszenz“ von Cypridina durch Belichtung, mit einigen Beobachtungen über Methylenblau.* Die Phosphoreszenz einer Lsg. von *Luciferin-Luciferase* von *Cypridina* wird gehemmt durch Belichtung im Blauviolett. Bei Ggw. photosensibler Stoffe, wie *Eosin*, *Erythrosin*, *Rose Bengale*, *Cyanosin*, *Acridin* u. *Methylenblau* erfolgt Hemmung auch im Grün, Gelb, Orange u. Rot je nach den Absorptionsbändern der Farbstoffe. Beides fehlt bei Fehlen von O₂. — Licht beschleunigt ohne Phosphoreszenz die Oxydation von *Luciferin*. *Eosin* oder *Methylenblau* zeigen bei der Aktivierung langer Wellenlängen keine Red. — Das System *Luciferin-Oxyluciferin* hat gewisse Ähnlichkeit mit *Methylenweiß-Methylenblau* in photochem. Hinsicht. Die Oxydation wird in saurer, die Red. in alkal. Lsg. begünstigt. Allerdings erfolgt Oxydation von *Luciferin* von pH = 4—10 u. schneller in alkal. Lsg., u. die Red. wird auch in alkal. Lsg. beschleunigt. — Nur in saurer Lsg. wird *Methylenweiß* bei Fehlen von O₂ zu *Blau oxydiert*. (Journ. Gen. Physiol. 10. 103—10. Princeton-Univ.)

F. MÜLLER.

E₂. Pflanzenchemie.

Harald Kylin, *Über die gelben Chromatophorenfarbstoffe der höheren Pflanzen.* Die von GOPPELSROEDER („Capillaranalyse, beruhend auf Capillaritäts- u. Adsorptionserscheinungen“, Basel, 1901) bei der Capillaranalyse alkoh. chlorophyllhaltiger Pflanzenauszüge beobachtete B. von Farbbändern — B. eines Carotin-, eines Chlorophyll- u. eines Xanthophyllstreifens — beruht nach der Ansicht des Vf. eher auf Löslichkeitsdifferenzen der verschiedenen Pflanzenfarbstoffe als auf ihrem verschiedenen Adsorptionsvermögen an den Filtrierpapierstreifen. Bei der Analyse eines in der Kälte hergestellten alkoh. Extraktes von *Achillea millefolium* zeigten sich 2 gelbe u. 2 grüne Bänder; das 2. grüne Band oberhalb des Xanthophyllbandes fehlte bei kurzdauernder 2-std. Extraktion, war dagegen bei 2-tägiger Dauer der Extraktion ebenso kräftig wie das n. unterhalb des Xanthophyllbandes auftretende. H. alkoh. Extrakte geben nur das n. grüne Band. Die B. des 2. grünen Streifens ist auf die Entstehung von *Athylochlorophyllid* zurückzuführen, welche bei der k. Extraktion unter der Einw. der Chlorophyllase erfolgt, in der Hitze jedoch ausbleibt (vgl. WILLSTÄTTER u. STOLL, LIEBIGS Ann. 378. 18 [1910]). Das erste grüne Band stammt dagegen von gewöhnlichem *Chlorophyll*, dem *Phytylchlorophyllid*. Die Länge der Extraktionszeit zur Erzielung des 2. Bandes variiert bei den verschiedenen Pflanzen u. steht mit deren Enzymgehalt im Zusammenhang. Je größer der Enzymgehalt, um so kürzer ist die Extraktionszeit. Enzymreiche Pflanzen sind: *Lamium album*, *Heracleum sibiricum*; mäßig enzymreiche Pflanzen sind: *Achillea millefolium*, *Sambucus nigra*, *Aesculus hippocastanum*, *Asplenium filix mas.*; enzymarme Pflanzen sind: *Platanus orientalis*, *Urtica dioica*, *Tradescantia virginiana*, *Larix decidua*. Zur capillaranalyt. Unters. der gelben Farbstoffe wurden die alkoh. Pflanzenauszüge mit wenig NaOH verseift. Die Capillaranalyse erfolgte nach Zusatz von 1—2 Vol. A. Das unterste orangefarbige Band besteht aus *Carotin*, das obere aus *Xanthophyll*. Das Xanthophyllband besteht aus 2 Farbstoffen. Der am oberen Rande abgesonderte Farbstoff verändert sich unter 20%ig. HCl in ein Blaugrün bis Blau, der untere entfärbt sich allmählich ohne Farbumschlag, ebenso das Carotinband. Mit 2%ig. HCl findet der Farbumschlag erst nach mehreren Stunden statt. Die beiden Xanthophyllmodifikationen kommen bei allen höheren Pflanzen vor. Die Modifikation, welche mit HCl den Farbumschlag gibt, wird als *Phylloxanthin* bezeichnet. *Phylloxanthin* ist in verd. A. etwas löslicher als *Xanthophyll*. Seine Farbe ist rein gelb, die des *Xanthophylls* mehr orangefarbig. Bei der Capillaranalyse tritt zwischen dem Carotin-

u. Xanthophyllband ein schmaler roter Streifen auf, der allmählich von den anderen beiden Bändern überdeckt wird. Er entstammt einem roten Farbstoff. Dieser ist in A. etwas schwerer l. als das Xanthophyll. Mit verd. HCl erfolgt kein Farbumschlag, jedoch Verbleichung. Das rote Xanthophyll erwies sich ident. mit dem *Rhodoxanthin*, das LIPPMAN (Schriften d. Naturf.-Ges. Dorpat 24. 74 [1925]) aus vegetativen Chromoplasten isoliert hatte. Es ließ sich auch in den Chromoplasten von *Reseda lutea* u. *Equisetum limosum* neben geringen Mengen Chlorophyll, Carotin, Xanthophyll u. Phylloxanthin nachweisen. In etiolierten Keimlingen von *Avena sativa* u. *Pisum sativum* ließ sich die Anwesenheit von Carotin, Rhodoxanthin, Xanthophyll u. Phylloxanthin feststellen. Bei den nicht etiolierten Keimlingen ist das Phylloxanthin in etwas größerer Menge vorhanden als bei den etiolierten. Das *Etiolin* von PRINGSHEIM ist daher als ein Gemisch der in den n. Chromoplasten vorkommenden Farbstoffe aufzufassen. In den gelben Herbstblättern von *Cladrastis tinctoria* u. *Liriodendron tulipifera* ließen sich ebenfalls alle 4 carotonoiden Farbstoffe nachweisen, in den gelben Blättern von *Aesculus hippocastanum* u. *Betula verrucosa* dagegen nur Carotin, Xanthophyll u. Phylloxanthin. Die in den wss. Auszügen herbstlich vergilbter Blätter enthaltenen gelben Farbstoffe sind an der Herbstlaubfärbung nicht beteiligt, spielen jedoch die Hauptrolle bei der postmortalen Verfärbung des Blattes. Sie sind wahrscheinlich durch Oxydation von Gerbstoffen entstanden u. bilden sich auch, wenn man frische gelbe Blätter in W. unter Zusatz von etwas Natronlauge extrahiert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 157. 148—62. Lund [Schweden, Univ.] GU.

Karl Freudenberg, *Über den Zusammenhang der Gerbstoffe mit den Pflanzenfarbstoffen*. Die hochmolekularen Phloroglucingerbstoffe zerfallen bei energ. Behandlung in Phloroglucin, Bromcatechin u. niedere Fettsäuren. Die gleichen Komponenten müßten die bisher unbekanntten Grundstoffe der Phloroglucingerbstoffe liefern; sie müßten überdies die Fähigkeit besitzen, sich irreversibel zu hochmolekularen Gerbstoffen zu kondensieren. Da die in zahlreichen Pflanzen vorkommenden Catechine in die gleichen Spaltprodd. wie die Phloroglucingerbstoffe zerfallen u. sich leicht kondensieren, nimmt Vf. an, daß sie als Grundstoffe der Phloroglucingerbstoffe in Frage kommen können. Die Voraussetzung der Zusammengehörigkeit der Catechine mit den Phloroglucingerbstoffen läßt auf einen engen Zusammenhang dieser vereinten Gruppe mit den Pflanzenfarbstoffen der Anthoxanthidin- u. Anthocyanidinklasse schließen, da in diesen gleichfalls Phloroglucin im Verein mit Brenzcatechin vorherrscht. Nach neueren Unters. ist der Zusammenhang der Catechine mit den Catechingerbstoffen als gesichert anzusehen. Die vergleichende Gegenüberstellung der Formeln der Grundkörper (Hydrochalkone, Catechine nebst Catechingerbstoffen, Chalkone, Anthocyanidin, Flavone u. Flavonole) zeigt, daß der Unterschied der Körperklassen auf der Oxydationsstufe der drei zwischen den Benzolkernen liegenden C-Atome beruht. Verfolgt man das natürliche V. der einzelnen Stoffe, so ergibt sich, daß Angehörige derselben Klasse in derselben Pflanze häufig vorkommen. Wo nebeneinander in einer Pflanze verschiedene Oxydationsstufen, Varianten in der Kette der drei verbindenden C-Atome, vorkommen, stimmen diese Naturstoffe in der Anordnung der Phenolhydroxyle überein. Vom Quercetin führt eine Linie über das Cyanidin zum Catechin. Quercetin u. Catechin treten zusammen auf; ebenso Fisetin u. Quebrachogerbstoff, dessen Stammsubstanz, das Quebrachocatechin, noch unbekannt ist. Vf. hält es für wahrscheinlich, daß vom Fisetin über das als Naturprod. noch nicht aufgefundene Fisetinidin eine Parallele zum gesuchten Catechin des Quebrachogerbstoffs zu ziehen ist. Da sich Cyanidin zu Epicatechin hydrieren läßt, mißt Vf. seiner Spekulation genügende Bedeutung bei, um den experimentellen Versuch des analogen Übergangs vom Fisetinidin zum synthet. Quebrachocatechin u. die Kondensation zum zugehörigen amorphen Gerbstoff zu rechtfertigen. (Festschrift 100-jähr. Besteh. Techn. Hochsch. zu Karlsruhe 1925. 476—81. Sep.)

SIEBERT.

L. Rosenthaler, *Beiträge zur Blausäurefrage*. 18. *Neue Blausäurepflanzen*. Es wurden 20 Pflanzen festgestellt. An neuen Gattungen sind hinzugekommen: *Astilbe*, *Boykinia*, *Eschholtzia*, *Filipendula*, *Lycium* u. *Meconopsis*. (Pharm. Acta Helvetiae 1. 167—68. Bern.)

ROJAHN.

E₄. Tierchemie.

K. Felix und **A. Harteneck**, *Über den Aufbau des Histons der Thymusdrüse*. II. Mitt. *Sein Säuren- und Basenbindungsvermögen*. (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 146. 103; C. 1925. II. 2215.) Der isoelekt. Punkt von Thymushiston liegt etwa bei 8,51. Für die Bindung mit Säuren beträgt sein Äquivalentgew. 930, für die Bindung mit Basen 670. Auf 100 Atome N kommen 8,3 Äquivalente H_2SO_4 , während sich nach der Bausteinanalyse 23 errechnen. Die Differenz erklärt sich durch die Anwesenheit der sauren Gruppen im Histon. Auf 100 Atome N kommen 11,5 Äquivalente NaOH, d. h. das Histon enthält auf 100 Atome N 11,5 freie saure Gruppen. Das Verhältnis der freien Aminogruppen zu ihnen ist annähernd wie 4:3. Bei der Titration mit Säure beteiligen sich an der Neutralisation der bas. Gruppen 8,3 Äquivalente Schwefelsäure u. 11,5 saure Gruppen aus dem Histon, zus. also 20 Säureäquivalente; 3 bas. Gruppen sind also nicht neutralisierbar. Bei der Titration des Histons in alkoh. Lsg. findet man 8,75 saure Gruppen gegenüber 11,5 bei elektrometr. Titrierung. Rund 3 saure Gruppen werden durch bas. Gruppen des Histons, aller Wahrscheinlichkeit nach Guanidgruppen, neutralisiert, während zu erwarten war, daß 6 saure Gruppen von den Guanidinen neutralisiert u. absolut nicht nachweisbar sein würden. — Für die Darst. des Thymushistons wurde das früher beschriebene Verf. (l. c.) etwas abgeändert. Ausbeute aus 1 kg Thymus 25—30 g Histonulfat. Zur Überführung in das freie Histon wurde die Lsg. des Sulfats auf den isoelekt. Punkt gebracht oder mit NH_3 gefällt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 157. 76—90. München, II. Med. Klin.) Gv.

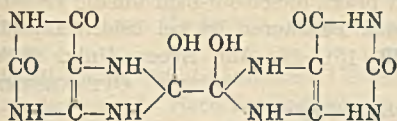
A. Kossel und **W. Staudt**, *Zur Kenntnis der basischen Proteine*. Aus etwa 100 g lufttrockener Spermamasse aus den Testikeln von *Echinus esculentus* erhielten Vff. nach Entfernen einer schleimigen M. durch öfteres Umlösen aus W. u. Ausfällung durch A. 2,5 g eines Sulfats eines *Histons*, dessen Gehalt an *Arginin* dem von anderen Histonen entspricht, während sein *Histidin*- u. *Lysin*gehalt sie übertrifft. — Aus den Spermien des Gangfisches, *Coregonus macrophthalmus* (Nüsslin), einer Felchenart des Bodensees, wurde ein *Protamin* als Sulfat gewonnen u. über das Pikrat gereinigt, dessen Arginin-N etwa 90,5% des Gesamt-N beträgt. Auf den N-Gehalt der Lsg. bezogen, ist bei 2 Präparaten $[\alpha]_D^{25} = -322,59$ bzw. $-322,73$. Da die Werte für den Arginingehalt u. die opt. Drehung mit denen des *Salmins*, $C_{30}H_{57}O_6N_{17}$ (Ztschr. f. physiol. Ch. 25. 172 [1898]), aus Rheinlachs übereinstimmen, halten Vff. beide Verb. für ident. Für polarimetr. Unters. an Protaminen ist die Beobachtung wichtig, daß die opt. Drehung des Protaminsulfats in saurer Lsg. kleiner war als in der neutralen u. beim Stehen bei Zimmertemp. noch ständig weiter abnahm. (Ztschr. f. physiol. Ch. 159. 172—78. Heidelberg, Univ.)

BEHRLE.

N. Troensegaard und **B. Koudahl**, *Nachtrag zu der Arbeit „Cholesterin als prosthetische Gruppe im Serumglobulin“*. Das früher (S. 243) erwähnte Cholesterinspaltungsprod. $C_{26}H_{48}$ entsteht in besserer Ausbeute, wenn das Serumglobulin bzw. Cholesterin bei 135° , statt bei 115° mit $CH_3COCl + (CH_3CO)_2O$ behandelt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 157. 62—63.)

GUGGENHEIM.

Clemens Schöpf und **Heinrich Wieland**, *Über das Leukopterin, das weiße Flügelpigment der Kohlweißlinge (pieris brassicae und P. napi)*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2178; C. 1926. I. 1431.) Im Gegensatz zu der herrschenden Vorstellung, daß das weiße Pigment der Pieriden der Hauptsache nach aus Harnsäure bestehen soll, ist das *Leukopterin*, der Hauptbestandteil des Pieridenpigments eine um 1 H-Atom reichere Verb. $C_6H_5O_5N_4$ u. steht demnach zur Harnsäure in der analogen Beziehung, wie das



Xanthopterin zum Xanthin (l. c.) entsprechend nebenstehender Formel. — Die Verschiedenheit von der Harnsäure ergab sich 1. aus der Murexidrk. *Harnsäure* gibt mit w. verd. HNO_3 (1 Vol. Säure, D. 1,4 +

3 Voll. W.) sehr rasch unter Gasentw. den roten Farbstoff, während Leukopterin nicht merkbar angegriffen wird; 2. aus der Verschiedenheit der Phosphorwolframsäure, die in alkal. Lsg. zur colorimetr. Best. der Harnsäure benutzt wird; 3. aus der überlegenen Red.-Wrkg. der Harnsäure bei der B. der Ag-Salze; 4. aus der geringeren Löslichkeit des Leukopterins in 50%ig. Pyridin, NaNO_2 -Lsg. u. sd. K_2CO_3 -Lsg., 5. aus der Zus. des sauren, citronengelb gefärbten Na-Salzes des Leukopterins. Leukopterin geht, in Essigsäureanhydrid suspendiert, + konz. H_2SO_4 rasch in Lsg. im Gegensatz zur Harnsäure. Im übrigen ist Habitus u. Verh. beider Stoffe überaus ähnlich, auch nach kristallograph. Prüfung von STEINMETZ. — Aus den bisherigen Unters. über die *Flügelpigmente der Schmetterlinge* läßt sich die Tatsache entnehmen, daß der *Purin-stoffwechsel* dieser Organismen andere Wege geht, als der der Wirbeltiere. Anscheinend vollzieht sich hier der Aufbau der Purinsubstanz unter Beteiligung der Oxalsäure als Kern des Mittelgerüstes.

Versuche. Die Isolierung des *Leukopterins*, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_4)_2$ (mitbearbeitet von **Margarete Bülow**) aus 134 g Flügel von *Pieris napi* erfolgte mittels Extraktion mit A., der Fette u. Wachse löst, u. Behandlung der so vorbehandelten Flügel mit verd. NH_3 . Ein Falter enthält nur ca. 0,2 mg Leukopterin. Das aus dem NH_4 -Salz mit NaOH u. HCl gewonnene u. gereinigte Leukopterin bildet farblose Krystalle; ll. in w. 1-n. Sodalslg.; daraus Na-Salz $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_8\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$; verliert im Vakuum bei 150° das Krystallwasser; ist getrocknet sehr hygroskop. — Aus *Harnsäure* wurde unter gleichen Bedingungen das Mononatriumsalz $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_4\text{Na} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ erhalten. — Aus 1-n. Pottaschslg. gibt Leukopterin ein Gemisch aus Mono- u. Dikaliumsalz; u. Mk. farblose Nadeln u. gelbliche Nadelchen. — Wie aus *Pieris napi* läßt sich Leukopterin auch aus *Pieris brassicae* darstellen; das Rohprod. wurde hier durch Umkrystallisieren aus 20%ig. HCl gereinigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2067—72. München, Bayr. Akad. d. Wiss.) BUSCH.

F. O. Santos und S. Santos, *Der Vitamin B-Gehalt einiger Philippinenfrüchte und Gemüse*. II. In „Paco“ (*Diplazium esculentum* Swartz) u. in „Uray babac“ (*Amaranthus viridis* L.) wurden nur zu vernachlässigende Mengen von Vitamin B, in „Balun-say“ (*Celosia argentea* L.) eine etwas erheblichere Menge dieses Vitamins gefunden. — Die Methode von JENDRASSIK (Journ. Biol. Chem. 57. 129; C. 1923. IV. 814) wurde neben Tierverss. zum Nachweis des Vitamin B angewendet. (Philippine Journ. of Science 30. 307—22. Los Baños, Univ. d. Philippinen.) HESE.

R. R. Williams und R. E. Waterman, *Die Löslichkeit von Vitamin B in Benzol*. Vff. bestätigen z. T. die Befunde von MC COLLUM u. SIMMONDS (Journ. Biol. Chem. 33. 55; C. 1919. I. 52). Sie zeigen, daß reines Bzl. das Vitamin B nicht löst; dagegen stellt Bzl. mit 10% 95%ig. A. (der besser als absol. A. wirkt) ein gutes Lösungsm. dar. Bzl. löst auch dann gut, wenn das Material (z. B. Reis) von einer vorhergehenden Behandlung noch Spuren von A. + W. zurückbehalten hat. (Journ. Biol. Chem. 68. 499—501. New York, Columbia Univ.) HESE.

H. C. Eckstein und Udo J. Wile, *Cholesterin- und Phosphatidgehalt des menschlichen Hautepithels*. In Ergänzung früherer Mitt. (Journ. Biol. Chem. 64. 797; C. 1926. I. 706) wird festgestellt, daß — bestimmt nach der Digitoninmethode — in dem Fett der Hautschuppen 13—24% Cholesterin enthalten sind (oder 0,58—1,5% der Haut). 90% des Cholesterin ist ungebunden. Der Phosphatidgehalt — berechnet aus dem P-Gehalt der Lipoidfraktion — schwankt zwischen 2,50 u. 3,15% der Lipide.

Die unverseifbare Fraktion der Lipoider hat prakt. dieselbe J-Zahl wie die verseifbaren Anteile. Auch die Verteilung der ungesätt. Fettsäuren ist bei beiden Lipoidarten ziemlich dieselbe. (Journ. Biol. Chem. 69. 181—86. Ann Arbor, Univ. of Michigan.)

OPPENHEIMER.

Eg. Tierphysiologie.

S. Loewe, *Randbemerkungen zur Namengebung auf dem Gebiet der Sexualhormone*. Vf. schlägt für weibliche Sexualhormone die Bezeichnungen *Thelikinin* u. *Thelystasin*, für männliche *Androkinin* vor. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 1685—86. Tartu-Dorpat.)

FRANK.

Walter Braun, *Über Ovarialhormone unter besonderer Berücksichtigung von Sistomensin und Agomensin*. Die beiden Corpus luteum-Präparate, *Sistomensin* u. *Agomensin*, stellen nach den klin. Erfahrungen des Vf. zwei wertvolle Mittel zur Behandlung ovarieller Blutungen u. zur Beeinflussung von Amenorrhöen auf infantiler Grundlage dar. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 1684—85. Berlin.)

FRANK.

H. Zondek und **H. Ucko**, *Weiterer Beitrag zur Frage der Variabilität der Hormonwirkung*. (Vgl. S. 904.) Durch Elektrodialyse verliert Insulin seine n. Wirksamkeit, es wird in gleicher Weise verändert wie durch Kombination des Hormons mit Elektrolyten, insbesondere mit CaCl_2 . Wie hier durch Kombination von Hormon u. Elektrolyt in bestimmten Mengenverhältnissen eine völlige Umkehrung der gewöhnlich zu beobachtenden Wrkg. des Inkrets zu beobachten ist, so läßt sich ähnliches durch Elektrodialyse erreichen. (Klin. Wchschr. 5. 1861—63. Berlin, Charité.)

FRANK.

J. B. Collip, *Die Erzeugung einiger für Überschuß an Parathyroidhormon charakteristischer Erscheinungen bei Hunden durch bestimmte anorganische Salze*. Bei intravenöser Zufuhr von CaCl_2 kann man nur durch wiederholte Injektionen den Ca-Gehalt des Blutes mehrere Stdn. auf etwa 0,02 g-% halten. Die Viscosität des Blutes nimmt zu, der anorgan. P steigt ein wenig. Bei wiederholten Gaben von 10 g milchsaurem Ca oder 5 g CaCl_2 per os trat einmal Hypercalcämie u. dadurch Tod in 5 Stdn. ein; sonst nahm das Ca des Blutes nur wenig zu, ebenso der anorgan. P u. die Viscosität. — Injiziert man CaCl_2 u. NaH_2PO_4 zugleich intravenös, so wird das Blut sehr schnell hochviscos, dick, u. der Tod tritt bald durch Kreislaufstörungen ein. Wählt man kleinere Dosen, so leben die Tiere länger, u. die Blutveränderungen entsprechen völlig denen bei Überschuß von Parathyroidhormon: Starke Zunahme des Blut-Ca u. -P, Eindickung des Blutes, Versagen der Nieren mit Retention von Harnstoff u. Rest-N im Blut, Kollaps, Blutungen in der Schleimhaut von Magen u. Darm mit starker Capillarüberfüllung u. venöser Stase. (Amer. Journ. Physiol. 76. 472—82. Edmonton, Univ. of Alberta.)

F. MÜLLER.

Leo Pollak, *Über den Insulingehalt im Pankreas von Diabetikern*. Von 9 Diabetikern wurde aus dem Pankreas mittels Pikrinsäure u. Aceton das Insulinpikrat gewonnen u. als HCl-Salz gereinigt, sowie das Insulin nach SHAFER isoliert. Verglichen wurde mit n. Pankreas u. ausgewertet an Kaninchen unter genauer Berücksichtigung der individuellen Insulinempfindlichkeit. Die n. Werte betragen pro kg Pankreas 216—263, bei den Diabetikern 0 bis unter 134 Torontoeinheiten. — Die Fälle waren teils leichte Altersformen, teils schwere, zum Koma führende. — Extrainsuläre Formen fanden sich nicht. Auch wenn mkr. keine Veränderungen an den Langerhansschen Inseln gefunden wurden, war der Insulingehalt niedrig. — Die gefundenen Insulinwerte sind als Maximalzahlen anzusehen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 116. 15—34. Wien, Pharmakol. Inst.)

F. MÜLLER.

Elisabeth Müller, *Über die Wirkung des Insulins auf den Blutzucker in vitro*. Bei der Wrkg. des Insulins auf die Ratte nimmt der Zuckergehalt im Blut u. in der Muskulatur ab. — In vitro ändert sich die Permeabilität der Gänscerythrocyten für Traubenzucker durch Insulin nicht. Auch der NaCl-Gehalt in Blut u. Serum bleibt

unbeeinflusst. Ebenso wenig verändert Zusatz von Insulin die Glykolyse des Hundebutes bei Ggw. von Muskelbrei. (Biochem. Ztschr. **175**. 491—95. Hamburg, Krankenh. St. Georg.) F. MÜLLER.

Eskil Kylin, *Blutkalkstudien*. IX. Mitt. *Über die Einwirkung des Insulins auf den Blutkalkspiegel*. Nach Insulininjektion sinkt der Ca-Gehalt des Blutes, was vielleicht auf einer Verschiebung des Ca aus dem Blut in die Lymphe beruht, da der Ca-Gehalt im Ductus thoracicus vermehrt ist. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **52**. 260—61. Eksjö, Schweden.) GESENIUS.

G. Endres, *Austauschvorgänge zwischen Gewebe und Blut*. III. Mitt. *Zur Beeinflussung des Blutchemismus durch Blutentziehungen*. (II. vgl. S. 1656.) Selbst nach starken Blutentziehungen mit Verlust von 37% der Gesamtsalzmenge ändert sich die Gesamtsalzkonz. des Serums nicht wesentlich, wohl aber erfahren einige Elektrolyte Änderungen der Konz.; der Cl-Spiegel steigt, der NaHCO_3 - u. meist auch der P (anorgan.) Spiegel sinkt. Der Ca- u. meist auch der K-Spiegel sinkt, Na wird nicht deutlich beeinflußt. Die Gesamtkonz. der anorgan. Kationen wird nicht nennenswert verändert. Eine sichere Abhängigkeit der Größe des sog. Anionendefizits von dem Eiweißgehalt des Serums ist nicht zu erkennen. Im Anschluß an die Blutentziehung erniedrigt sich stets das Anionendefizit, aber nicht im Verhältnis zur Stärke der Herabsetzung des Eiweißgehaltes des Serums. Die Herabsetzung des Eiweißgehaltes des Plasmas führt zum Sinken der elektronegativen Äquivalente desselben. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **48**. 694—711. Greifswald, Med. Klin.) WOLFF.

C. F. Huffman, **C. S. Robinson**, unter Mitarbeit von **R. E. Larson** und **K. L. Burt**, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Rinderbluts*. III. *Das Blutbild von Kälbern bei einseitiger Ernährung mit Milch oder mit Milch unter Zusatz verschiedener Ergänzungsstoffe*. (I. u. II. vgl. S. 55.) Bei einseitiger Milchernährung gehen die Kälber nach Symptomen, die stark an das Krankheitsbild der Tetanie erinnern, ein. Die Ursache der Störung ist noch nicht befriedigend erklärt. Im chem. Blutbild (PO_3 , Cl, HCO_3) sind keine charakterist. Veränderungen zu erkennen, abgesehen von einer Verminderung des Ca-Gehalts. Eine Acidosis als Ursache der Erscheinungen kann ausgeschlossen werden. (Journ. Biol. Chem. **69**. 101 bis 112. East Lansing, Chem. Lab. a. Dep. of Dairy Husbandry Michigan, agricult. exp. stat.) OPPENHEIMER.

J. Cantacuzène, *Die Verstärkung des Giftes von Adamsia palliata durch Lecithin und sein hämolytisches Vermögen*. Die nicht hämolyisierenden Extrakte von Adamsia palliata wirken nach Lecithinzusatz hämolytisch. (C. r. soc. de biologie **95**. 118—20. Bukarest.) OPPENHEIMER.

Pierre Girard und **Edouard Peyre**, *Veränderungen des kolloidalen Zustands des Plasmas durch gewisse fluoreszierende Farbstoffe*. Nach intravenöser Injektion von Cäsiumeosinat ($\frac{1}{20}$ -n., 3 ccm) ändert sich der Dispersitätszustand des Kaninchenbluts. Beim Pferdeblut wurde eine Zunahme der spezif. Viscosität festgestellt. (C. r. soc. de biologie **95**. 88—91. Paris, Institut. du cancer, Sorbonne.) OPPENHEIMER.

Anneliese Wittgenstein und **Alma Gaedertz**, *Über den Milchsäuregehalt des Kammerwassers*. I. Mitt. *Beziehungen zwischen dem Milchsäuregehalt des Blutplasmas und des Kammerwassers*. Die Best. der Milchsäure (an Hunden) erfolgte nach der Methode von MENDEL u. GOLDSCHIEDER (Biochem. Ztschr. **164**. 163; C. **1926**. I. 3091). Der Milchsäuregehalt des Kammerwassers lag bei völliger Muskelruhe mit 20—24 mg-% höher als der des Plasmas (15—18 mg-%), wurde aber nach starker Muskelarbeit vom letzteren überschritten. Er zeigte nach intensiver Belichtung u. nach langem Dunkelaufenthalt keinen Unterschied. (Biochem. Ztsch. **176**. 1—16. Berlin, Univ.) LOHMANN.

Rudolf Scheller, *Über den Milchsäuregehalt des Liquor cerebrospinalis*. Der Milchsäuregehalt des n. Liquor cerebrospinalis beträgt 9—15 mg-%, der Milchsäure-

spiegel entspricht dem des Blutes u. macht dessen Schwankungen mit, die aber langsamer abklingen als im Blute. Der bei Meningitiden u. Tumoren der Meningen verschwundene Zucker findet sich quantitativ als Milchsäure wieder. Die Glykolyse ist durch Bakterien, Eiterzellen u. Tumorzellen bedingt, wobei das glykolyt. Ferment an die Lebensäußerungen dieser Zellen gebunden zu sein scheint. (Münch. med. Wchschr. 73. 1652—54. München-Schwabing, Krankenh.) FRANK.

Joseph C. Murphy und D. Breese Jones, *Eiweißstoffe der Weizenkleie*. III. Der Nährwert der Eiweißstoffe der Weizenkleie. (II. vgl. JONES u. GERSDORFF, Journ. Biol. Chem. 64. 241; C. 1925. II. 1534.) Ernährungsverss. an Ratten mit Weizenkleie, die die diätet. Vollwertigkeit der Proteine ergeben. (Journ. Biol. Chem. 69. 85—99. Washington, States Dep. of Agricult.) OPPENHEIMER.

Torao Kanamori, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß vitaminreicher mineralstoffarmer Ernährung auf den Stoffwechsel und die Lage des Harnquotienten C:N*. Bei zwei ausgewachsenen Hunden sinkt mit Beginn salzreicher, aber vitaminreicher Ernährung das Körpergewicht steil ab, während die Resorption der Nahrung nicht gestört ist. Später sinkt das Körpergewicht mit Schwankungen ein wenig weiter. — Die N-Bilanz zeigt keine regelmäßige Änderung. Sie ist teils positiv, teils negativ gewesen. Die Nahrungsaufnahme war zeitweise gestört. — Der Harnquotient C:N bleibt dauernd n. — Ausgewachsene Hunde kommen mit einem Minimum an Mineralstoffen in der Nahrung längere Zeit aus. (Biochem. Ztschr. 175. 318—29. Berlin, Patholog. Inst.) F. MÜLLER.

Torao Kanamori, *Notiz über das Verhalten des Harnquotienten C:N bei der Phenylhydrazinanämie*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde durch Phenylhydrazin bei einem ausgewachsenen Hunde eine leichte Anämie erzeugt (Abnahme von Hämoglobin um 18%, der Erythrocyten um 1 Million). Die N- u. C-Ausscheidung im Harn nahm etwas zu. Der Quotient C:N ändert sich nur wenig in aufsteigendem Sinne. — Eine starke Anämie ließ sich ohne störende Durchfälle nicht erzielen. (Biochem. Ztschr. 175. 330—34. Berlin, Patholog. Inst.) F. MÜLLER.

Julius Suranyi, *Über den Zusammenhang von Spannung und Milchsäurebildung bei der tetanischen Kontraktion des Muskels*. Von MEYERHOF u. LOHMANN (Biochem. Ztschr. 188. 143; C. 1926. I. 2491) war im Gegensatz zu EMBDEN gefunden, daß bei physiol. eben maximaler Reizung von Froschmuskeln Kontraktion u. Milchsäurebildung zeitlich koinzidieren u. daß nur bei übermaximaler Reizung eine Nachbildung von Milchsäure statt hat. Dasselbe Ergebnis hatten die Verss. des Vf.s, die bei optimaler Reizfrequenz (22 Reize pro Sek.) vorgenommen wurden u. die es erlaubten, das Ergebnis auch auf einen durchgehenden Tetanus von ca. 11 Sek. Dauer auszudehnen. Der reziproke Wert von Kz (dem „tetan. Koeffizienten“: die g-Spannung, die in 1 Sek. auf 1 cm Muskellänge im Verhältnis zu der durch die Milchsäurebildung freigesetzten Energie entsteht) wurde für den Gastrocnemius unter Berücksichtigung seines schrägen Faserverlaufs bei 15° zu 0,56 gem ermittelt. Nach den myotherm. Messungen von HARTREE u. HILL betrug dieser Wert für den Sartorius bei derselben Temp. 0,61 gem. (PLÜGERS Arch. d. Physiol. 214. 228—39. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biol.) LOHMANN.

W. Arnoldi, *Zur Wirkung des Thyroxins auf den Gaswechsel der Ratte*. Der Gaswechsel der Ratte beträgt in der Ruhe pro kg u. Minute ca. 15—25 ccm CO₂ u. 25 bis 35 ccm O₂. Thyroxin. synthetic. (7 g in 0,5—1,0 ccm W. pro kg Ratte) steigert vorübergehend den Gaswechsel, 0,4—0,6 mg pro kg bewirken Schwankungen, höhere Dosen Abfall der Gaswechselwerte. Nach einer einmaligen Injektion von 0,02—0,4 mg Thyroxin. pro kg scheint eine ca. 8 Tage dauernde Nachwrkg. zu bestehen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 52. 249—59. Berlin, II. Med. Klinik.) GESENIUS.

A. Blanchetière und Léon Binet, *Gehalt an reduziertem Glutathion bei einigen Drüsen des Hundes*. Im Vergleich zu den früher untersuchten Geweben (vgl. S. 612)

werden die Drüsen (Leber, Thyroidea, Pancreas, Ovarium, Hoden) viel glutathionreicher befunden. Insbesondere die Nebenniere zeichnet sich durch einen hohen Glutathiontiter aus, so daß Schlüsse auf die Bedeutung dieses Organs für den Gesamt-S-Stoffwechsel gezogen werden. (C. r. soc. de biologie 95. 621—22.) OPPENHEIMER.

Georg Eisner, *Ernährungsschädigungen in ihrer Bedeutung für Blutzucker und Glykogengehalt der Organe. Studien zum Kohlenhydratstoffwechsel*. II. Normal gefütterte Kaninchen vertragen *Dextrose*-Überfütterung längere Zeit ohne Schaden. Bei Hungertieren steigt die Blutzuckerkurve mit zunehmender Gewichtsabnahme; ihr Maximum ist hinausgeschoben. In der Leber finden sich reichliche Glykogenmengen, die nach 24 Stdn. zur Norm zurückkehren. Auch Traubenzuckerüberfütterung bewirkt Gewichtsabnahme, Glykosurie u. Glykogenschwund. Glykogenschwund findet sich bei allen einseitig zuckerüberfütterten Tieren; wahrscheinlich vorhandene Glykogenfreiheit der Leber ist nach Dextrosefütterung wenige Stdn. später geschwunden. Bei Hungertieren ist die Glykogenbildungs- u. Fixationsfähigkeit erhalten. Bei einseitig mit Zucker ernährten, d. h. avitaminot. Tieren ist die Glykogenfixationsfähigkeit gestört. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 52. 214—47. Berlin, Krankenhaus Moabit.) GE.

Marietta Eichelberger, *Die Wirkung des Lichts auf Kreatinin- und Kreatinausscheidung und den Grundumsatz*. Über 3 Sommer- u. 2 Herbstmonate wird die Kreatinin- u. Kreatinausscheidung bei 3 gesunden Frauen u. 2 Kindern verfolgt u. die Unters. ergänzt durch Bogenlichtbestrahlung während des Winters. Jede Art der Bestrahlung (natürliches u. künstliches Licht) vermehrt die Kreatinin-, nicht aber die Kreatinausscheidung. Nach der Bestrahlung sinkt die Ausscheidung beträchtlich für mehrere Stdn. Körperliche Anstrengungen steigern jedoch die Kreatininmenge im Urin mehr als Bestrahlung. Auf den Grundumsatz hatten die Sonnenstrahlen wenig Einfluß; infolgedessen ergaben sich auch keine unmittelbaren Beziehungen zwischen Kreatininausscheidung u. Grundumsatz. (Journ. Biol. Chem. 69. 17—28. Chicago, Univ.) OPPENHEIMER.

Henry Lassalle und Juliette Fache, *Der Einfluß von p_H der alkalischen Mineralwässer auf die Magenentleerung*. Die Geschwindigkeit der Magenentleerung ist abhängig vom p_H des zugeführten W. Je näher dieses dem Punkt p_H = 6,5 liegt, desto schneller geht die Überführung ins Duodenum vor sich. (C. r. soc. de biologie 95. 76—77. Toulouse, Labor. de physiol.) OPPENHEIMER.

Walter Löwenberg, *Über baktericide Wirkung des salzsäurefreien Magensaftes*. Der n. Magensaft besitzt meist unabhängig von seinem HCl-Gehalt eine deutlich baktericide Wrkg., die in neutralen u. alkal. Säften direkt, in sauren nach Neutralisation nachweisbar ist. Wenn auch in saurem Magensaft die HCl der entscheidende baktericide Faktor sein dürfte, so ist ihr Fehlen keinesfalls gleichbedeutend mit einem Versiegen dieser baktericiden Funktion des Magensaftes. (Klin. Wchschr. 5. 1868—70. Berlin, Rudolf Virchow-Krankenh.) FRANK.

Lloyd Arnold und Louis Brody, *Der baktericide Mechanismus im Magen und Duodenum*. Durch Verss. mit Einführung von Bakteriensuspensionen in den leeren Hundemagen, teils für sich, teils mit alkal. oder sauer gepuffert Milch oder entsprechend gepufferten Milchsgg. wird der Beweis erbracht, daß der „selbstdesinfizierende“ Mechanismus des oberen Dünndarmteils von der Ggw. saurer gepufferten Materials abhängt. Diese Rk. wird beim gesunden Tier durch die n. Sekretionstätigkeit des Magens gesichert. (Amer. Journ. Hygiene 6. 672—83. Chicago [Ill.], LOYOLA Univ. med. school.) SPIEGEL.

Arata Terao und Naoki Wakamori, *Die Wirkung von Uran-Strahlung auf die Seidenwürmer Bombyx mori L.* Vff. können zeigen, daß durch Uranbestrahlung das Gewicht der Seidenwürmer wächst, die Entw. aber nicht beschleunigt wird. Es wird die Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer gegeben (die Wirksamkeit sinkt bei zu langer Bestrahlung), u. es wird die verschiedene Wrkg. in den verschiedenen Entw.-

Stadien festgestellt. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 188—91. Imp. Fisheries Inst., Tokyo.)
LESZYNSKI.

Antoine Dobrzanski, *Über die Absorption des Nicotins durch die Atemwege*. Nachweis der prompten Resorptionsfähigkeit von Nicotin bei intratrachealer Injektion (1 mg pro kg Hund ist tödlich). Bei Applikation auf die Nasenschleimhaut ist die Giftigkeit 2—3-mal geringer. (C. r. soc. de biologie 95. 83—85. Paris, Labor. therap. de la Fac. de med.)
OPPENHEIMER.

A. Chauchard und Frau **A. Chauchard**, *Wirkung von Curare auf das elektrische Organ des Zitterrochen*. Torpedo marmorata ist gegen Curare sehr wenig empfindlich; zur Lähmung des elektr. Organs sind Dosen nötig, die beim Hund bereits eine rasch einsetzende Lähmung verursachen. Der Nerv behält bei der Curarisierung seine Chronaxie, während die des Organs vermehrt wird. Im übrigen ähnelt das Verhalten des elektr. Apparats dem des Muskels. (C. r. soc. de biologie 183. 79—81.)
OPP.

A. Rizzolo, **A. Chauchard** und **B. Chauchard**, *Cocainwirkung auf die Rindenzentren. Quantitative Studie*. (Vgl. S. 1766.) Verss. an Hunden. Zu Beginn der Cocainwrkg. wird die Chronaxie der Rindenzentren vermindert. Die Dosen, die die Chronaxie vermehren, schwanken zwischen 2,5 mg prokg bei intraperitonealer Injektion u. 5 mg bei konjunktivaler Installation. (C. r. soc. de biologie 95. 605—07. Paris, Sorbonne, Labor. de physiol. gén.)
OPPENHEIMER.

G. A. Nadson und **M. N. Meisl**, *Der Mechanismus der Chloroformwirkung auf die lebende Substanz*. Bei der Einw. von Chlf. auf Hefen lassen sich bei mkr. Betrachtung der Zellen 2 Phasen trennen. In der ersten — der reversiblen — treten Entmischungszustände auf, die die fettartigen Bestandteile in erster Linie betreffen, Erscheinungen, die unter der Bezeichnung „Lipophanterose“ zusammengefaßt werden. Gleichzeitig wird das ehemals hyaline u. transparente Protoplasma trübe u. granuliert. In der zweiten Phase — der tox. narkot., nicht mehr reversiblen — setzt eine Semi-koagulation, Plasmolyse, vollkommene Koagulation u. schließlich der Tod der Zellen ein. (C. r. soc. de biologie 183. 82—83.)
OPPENHEIMER.

Jean Rostand, *Widerstand von Batrachiereiern beim Eintauchen in Anästhetica*. Die Zeit des Aufenthalts von Kröten u. Froscheiern in Ä., die zum Tode, zum Einstellen der Zellteilung, zum Ausfall der Befruchtbarkeit führt, wird bestimmt. (C. r. soc. de biologie 95. 619—20.)
OPPENHEIMER.

W. Linhart, *Zur Frage der Verwendbarkeit des Tutocains als Lokalanästhetikum bei großen chirurgischen Eingriffen*. Vf. stellt das Tutokain als mindestens gleichwertig den übrigen Lokalanästhetica gegenüber. (Wien. med. Wchschr. 76. 1195. Graz, Spital der barmherzigen Brüder.)
FRANK.

Siedner, *Zur Konzentration des Tutocains*. Tutocain bewährte sich sehr gut als Harnröhrenanästhetikum, im Interesse der Patienten sind möglichst schwache Lsgg. zu verwenden. $\frac{1}{2}$ u. $1\frac{1}{2}$ ‰ Konz. reichten vollkommen aus. (Münch. med. Wchschr. 73. 1659. Berlin, St. Hedwig-Krankenh.)
FRANK.

M. Kochmann, *Zur Pharmakologie der örtlichen Betäubung (unter Berücksichtigung der neueren Lokalanästhetik)*. Die gebräuchlichsten Lokalanästhetica wurden untersucht u. die Resultate in eine Tabelle gebracht. So betrug beispielsweise die anästhesierende Kraft in ‰, Kokain = 100 angenommen, für Tutokain = 903, für Holocain = 198, für Psicain = 78, für Novocain = 38. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 1690—91. Halle, Univ.)
FRANK.

Emanuel Schleier, *Über die Nebenwirkungen des „Dial“*. Dial darf nicht wahllos gegeben werden. Es scheint ein Capillargift zu sein, das entweder direkt oder auf dem Umwege über die Vasomotoren wirkt, weshalb bei seiner Anwendung bei Erkrankungen des Gefäßsystems Vorsicht geboten ist. (Wien. med. Wchschr. 76. 1076. Salzburg, Sanatorium Parsch.)
HÜCKEL.

Karl Gagstatter, *Trypaflavin als Heilmittel bei Infektionen der Harnwege*. Klin. Bericht über günstige Erfahrungen mit *Trypaflavin* in der urolog. Praxis. (Wien. klin. Wehschr. **39**. 1143—45. Wien, Krankenanstalt Rudolfstiftung.) FRANK.

W. Hankowski, *Cylootropin in der urologischen Praxis*. Klin. Bericht. *Cylootropin*, eine Kombination aus Urotropin, Natrium salicylic. u. Coffein. natr. salicylic. (Herst. SCHERING) bewährte sich als schnell wirkendes Harndesinficiens. (Wien. klin. Wehschr. **39**. 1149—50. Wien, Kaiserin Elisabeth-Spital.) FRANK.

L. Fournier und **G. Levaditi**, *Versuche mit Tellurotherapie der menschlichen Syphilis*. (Vgl. LEVADITI u. NICOLAU, C. r. soc. de biologie **94**. 827; C. **1926**. I. 3413.) Bei primären wie sekundären Erscheinungen verschwinden die Spirochäten auf Behandlung mit Bi-Jodtellur oder mit einer J-Chimintellurverb. in 10 bzw. 5% öliger Suspension, ferner mit einer Suspension des Elements in Glucoselsg. rasch nach mehreren intramuskulären Injektionen. Die Blutrk. werden günstig beeinflusst. Als unerwünschte Nebenwrkgg. treten Knoblauchgeruch der Expirationsluft u. eine Blaufärbung der Haut auf. (C. r. soc. de biologie **95**. 86—88.) OPPENH.

Louis Mathieu und **Pierre Chatelain**, *Untersuchung über die Ausscheidung des Arsens von Arsenobenzolen bei Niereninsuffizienten mit Harn und Faeces*. Bei gemäßigter Niereninsuffizienz wird As nach Injektion von Salvarsanen in annähernd gleichem Umfang durch den Urin ausgeschieden wie beim Gesunden (vgl. MATHIEU, C. r. soc. de biologie **86**. 1029; C. **1922**. III. 933.) Eine Parallelität zur Ausscheidungshemmung des Harnstoffs u. der Chloride besteht jedenfalls nicht. (C. r. soc. de biologie **95**. 101—03. Nancy, Labor. du Pr. ROBERT.) OPPENHEIMER.

Léon Launoy und **Pierre Nicolle**, *Unterlagen zur Bestimmung der Toxizitäts- und trypanociden Konstanten des Neosalvarsans bei der Maus*. Aus den Angaben geht der Prozentsatz der Mortalität bei verschiedenen Dosen u. das Verh. von *Trypanosoma equiperdum* u. *brucei*, von denen letzteres viel empfindlicher ist, hervor. (C. r. soc. de biologie **95**. 614—16.) OPPENHEIMER.

Karl Schlesinger, *Knoblauch (Allium sativum) als Heilmittel bei Arteriosklerose*. *Allium* verdient Beobachtung als Heilmittel bei Arteriosklerose. Die Wirkungsweise läßt sich noch nicht genügend erklären. (Wien. med. Wehschr. **76**. 1076—77.) HÜ.

Louis Braeue, *Über die Bildung der in isolierten Schlingen des Duodenums und des Jejunums gefundenen toxischen Flüssigkeit*. Die Unterss. sollen zur Klärung der Todesursache bei Darmobstruktion beitragen. Sie zeigen, daß in verschlossenen Schlingen der oberen Darmteile die B. einer merkbaren Menge Fl. nicht früher als nach 10 Stdn. festzustellen ist, daß diese Ansammlung schon 20 Stdn. nach dem Verschuß Ausdehnungsgangrän verursachen kann u. daß in der Regel nach > 36 Stdn. die Fl. tox. Eigenschaften zeigt, die sich bei intravenöser Injektion von 25 cem bei einem kleinen Hunde (4—5 kg) durch Tod innerhalb weniger Stdn. mit typ. Symptomen u. patholog. Befunden zu erkennen geben. (Bull. Johns Hopkins Hospital **39**. 121—31. Baltimore, JOHNS HOPKINS UNIV.) SPIEGEL.

Karl Stern, *Staphar in der Kinderpraxis*. Vt. verwendete *Staphar*, eine Maststaphylokokkenvaccine (Herst. Zelluloidfabrik Eilenburg i. Sa.) mit bestem Erfolge bei an Furunkeln, Karbunkeln u. Akne leidenden Kindern. (Munch. med. Wehschr. **73**. 1658—59. Fürth i. B.) FRANK.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Débourdeaux, *Über das Opium und seine Zubereitungen*. Ein nach SYDENHAM mit Crocus hergestellter Opiumextrakt verlor im Laufe von 10 Jahren durch Sedimentbildung etwa 18% des Morphingehaltes. (Journ. Pharm. et Chim. [8] **3**. 10—12. Lab. von POULENC FRÈRES.) ROJAHN.

Ludwig Kroeber, *Studienergebnisse einer Reihe von Fluidextrakten aus heimischen Arzneipflanzen.* (Vgl. S. 1545.) *Extractum Ustilaginis Maidis fluidum* (Maisbrandfluidextrakt). Verdrängungsfl. 3 Teile A., 7 Teile W. D.₁₉ 1,037, Extrakt 10,82%, Asche 2,62% (in verd. HCl l.). Klare, rotbraune Fl. von Secalgeruch u. bitterem, salzig-süßem Geschmack. Mit W. klar mischbar, auf Zusatz von A. Trübung, dann Nd. Dieser Nd. ist l. in W. FeCl₃ schmutzig graubraune Verfärbung, dann Nd. Gerbsäurelsg. zunächst Trübung, dann Nd. Mayers Reagens u. Lugolsche Lsg. keine Wrkg. Fehling h. Rk. Lsg. von essigsäurem Pb hellbrauner Nd. Durch Bleiessig im Filtrat hiervon kein Nd. Keine Saponine nachweisbar. (Pharm. Zentralhalle 67. 577—78. München-Schwabing.) ROJAHN.

J. Meßner, *Cotoin und Paracotoin.* Zusammenfassender Bericht über die beiden Kotorinden. (Pharm. Zentralhalle 67. 625—27.) ROJAHN.

Hermann Steichele, *Über die Herstellung und Aufbewahrung steriler Lösungen unter besonderer Berücksichtigung des Tutocains.* (Ztschr. f. d. ges. Krankenhauswesen 22. No. 17. 4 Seiten Sep.) OPPENHEIMER.

Picon, *Über die Herstellung von Ölsuspensionen mit Wismutoxyd und -carbonat zur intramuskulären Injektion.* Da infolge B. von Seifen eine Bi₂O₃-Suspension oft zu Abzessbildung führt, schlägt Vf. vor, statt dessen bas. Bi-Carbonat zu benutzen, das ebenso schnell resorbiert wird. Bei der Darst. sind besondere Vorsichtsmaßregeln zu beachten. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 4. 5.) ROJAHN.

Picon, *Über die Reinheit und die Verwendung des Wismutoxyds und des -carbonates.* Verf. zur Darst. von reinem bas. Carbonat. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 3. 58.) ROJ.

Picon, *Über die neutralen und basischen Salicylate und Benzoate des Wismuts.* Darst. des neutralen krystall. Salicylates durch Umsetzung von Bi(NO₃)₃ mit Na salicyl. bei Ggw. von Glycerin, wie von GODFRIN (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 385; C. 1910. II. 1907) für das Benzoat vorgeschlagen. Darst. der bas. Salze durch 6 Stdn. Kochen von gelbem Oxyd mit überschüssiger wss. Lsg. von Benzoesäure oder Salicylsäure am Rückfluß. Salze haben die Zus. (Ac)₆Bi₄O₃. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 3. 145—50.) ROJAHN.

—, *Ein eigenartiges Belebungs- und Erfrischungsmittel.* Es handelt sich um „Kat“ (Khât), Blätter von Catha edulis. (Pharm. Zentralhalle 67. 609—10.) ROJAHN.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Aclavagin* (KARL HORN u. Co. Frankfurt a. M.), Vaginalkugeln mit 5% Milchsäure. — *Agoverm* (Pharmazeutische Industrie A. G., Wien), Kapseln sollen enthalten: Sem. Arceae, Kamala, Ol. Ricini u. As₂O₃ in verschiedenen Mengen. Gegen Würmer bei Haustieren. — *Depriman B* (Prof. Dr. GG. MAYER, Bakter. Laborator., Dillingen a. Donau), laut Angabe Bakterientoxine, menschliche Seren sowie menschliche u. tier. Hormone. Ungiftig. Innerlich bei allen Formen von Hypertonie. — *Ichthoterpan* (Dr. R. u. Dr. O. WEIL, Frankfurt a. M.), Pillen mit Ichthylol u. Pinen. Gegen Rheumatismus u. Gicht. — *Jodocoll* (Apotheker RICH. PAUL, Graz), 5% J in gut resorbierbarer Form enthaltendes Pulver. — *Saprovitan F.* (Sächsisches Serumwerk, Dresden-A.), Mischpräparat aus lebenden saprophyt. Colibacillen u. anderen Keimen. Die Präparate G. u. H. enthalten andere Mischungen. Als Fiebermittel in der Neurologie usw. — *Sentozyme* (I. G. Farbenindustrie A. G., Abt. KALLE u. Co., Biebrich), sind mit Hilfe von Bacillus Mycoides Much hergestellte Auflösungsprodd. pathogener Keime. Es werden folgende Sentozyme hergestellt: *Coli I u. II, Typhus, Ruhr, Paratyphus, Staphylokokken u. Streptokokken.* Parenteral in der spezif. Immuntherapie, peroral bei Infektionskrankheiten des Verdauungskanales. (Pharm. Zentralhalle 67. 602—03.) ROJAHN.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Asferrol* (Chem. Fabrik VON HEYDEN A. G., Radebeul b. Dresden), Abkürzung für *Arsenelektroferrol*, das als 456a in den Handel kam. Kolloides As-Fe-Präparat. Fl. mit 0,05% Fe u. 0,025% As. Bei sekundärer u. perniziöser Anämie, intravenös injiziert. — *Babysol* (Chemosan A. G.

Wien I), Auszug von Senesblättern u. Feigen, mit Manna. Abführmittel für Kinder. — *Basica* (Dr. V. KLOPFER, Dresden-Leubnitz), bas. Mineralstoffpräparat zur Beeinflussung der Säure- u. Basenverhältnisse des Körpers. — *Glukoson-Sirup*, durch Oxydation der Lävulose gewonnener Ketoaldehydzucker „Glucoson“. Ersatz für Zucker bei Diabetes. — *Plantisin* (Organotherapeut. Werke, G. m. b. H., Osnabrück), soll Chlorophyll, Spuren anorgan. Fe, NaH_2PO_4 u. ein Eiweißspaltprod. enthalten. Tabletten gegen Anämie, Chlorose usw. — *Posterisan* (Fabrik chem. pharm. Präparate, Dr. KADE, Berlin SO 26, Elisabethufer 35), Salbe u. Zäpfchen mit Colibakterienvaccine. Bei Hämorrhoiden. — *Silberchlorid-Metem* (Delphin, Wien-Guntamsdorf), 2%ig. AgCl-Suspension. Gegen Magengeschwür. — *Sinnodin-Ampullen* (Mediz. Chem. Laboratorium Dr. BAUER, Berlin-Schlachtensee), Coffein, Natr. salicyl., Natr. phenylcinchoninat, Phenazon, Hexamethylentetramin. Bei Gicht, Rheuma, Nierenerkrankungen usw. — *Testasa* (Organotherapeutische Werke G. m. b. H., Osnabrück), soll die Hormone der Stiertestikel, Animasa, Yohimbin u. Calc. hypophosphit enthalten. Gegen sexuelle Neurasthenie, Infantilismus, Arteriosklerose usw. — *Transargan* (Chem. pharmaz. Fabrik, Dr. GEORG HENNING, Berlin-Tempelhof, Komturstr. 19/20), Ag-Thiosulfatverb. ($\text{Ag}_2\text{S}_6\text{O}_9\text{Na}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) mit rund 32% Ag. Bei akuter u. chron. Gonorrhoe. (Pharm. Zentralhalle 67. 634—35.) ROJ.

Albert E. Parkes und **Alfred A. Maddy**, *Der antiseptische Wert einiger Zahnpulver*. Von 12 Proben hatte nur die mit 0,1% Phenol größere bactericide Wrkg. (Pharmaceutical Journ. 117. 397.) ROJAHN.

J. Chartier, *Über die Wirksamkeit von Stabilisatoren beim Wasserstoffsperoxyd*. Durch Zusatz von 0,1% Benzoessäure oder Acetanilid u. Aufbewahren in braunen Gefäßen bleibt H_2O_2 während eines Jahres fast unverändert. Harnsäure u. Tannin wirken ähnlich, haben aber Nachteile. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 3. 545—59.) ROJ.

Lissievici Draganesco, *Borax als Stabilisator der Dakinschen Lösung*. Ein Zusatz von 1% hat gute Wrkg. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 3. 319—21. Bukarest, Zentrallab. des Bürgerhospitals.) ROJAHN.

G. Analyse. Laboratorium.

H. Zeitler, *Ein einfacher elektrischer Trockenofen*. Der Ofen wird aus einer großen Konservendose verfertigt (23,5 cm Durchmesser, 17 cm Höhe), die in der Nähe des Bodens mit 2 an den Enden eines Durchmessers befindlichen Öffnungen versehen ist. Durch diese werden die beiden als Wärmequelle dienenden Glühlampen eingeführt, oberhalb deren sich ein vielfach durchbohrter Einsatz aus Schwarzblech befindet, der zum Tragen der zu erhaltenden Gegenstände dient. Das Ganze wird durch einen Deckel aus Weißblech verschlossen, der mit mehreren peripherischen Öffnungen u. einer zentralen zur Aufnahme eines durchbohrten Korbes mit Thermometer) versehen ist. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 39. 232—34. Berlin.) BÖTTGER.

J. J. Manley, *Über die Benutzung von Edelmetall für Präzisionswagen*. Vf. schildert das Verh. einer Präzisionswage mit einem Balken aus Ni-Stahl mit 36% Ni. Die Ermüdungserscheinungen sind sehr gering, die Empfindlichkeit ist für alle Belastungen nahezu gleich. Temp.-Effekte werden trotz des niedrigen Ausdehnungskoeffizienten der Legierung ($87 \cdot 10^{-8}$) beobachtet. Bei der Wägung sind magnet. Störungen zu berücksichtigen. (Proc. Physical Soc. London 38. 473—81. Magdalen Coll., Oxford.) L.

F. Nißen, *Eine einfache Art der Filterporenmessung*. In 2 Bechergläsern erhitzt man ~ 50 cem H_2SO_4 u. 50 cem BaCl_2 von ~ zweifacher Normalität bis zum Sieden, bringt je 5 cem zur Rk., filtriert u. fängt die ersten Tropfen des Filtrats auf. Enthält dieses keine Krystalle von BaSO_4 , so wiederholt man die Fällung bei einer jedesmal 5—10° tieferen Temp. so lange, bis sich zum ersten Male im Filtrat Krystalle zeigen, deren Dicke an der Stelle, mit der sich die Krystalle durch die Filterporen gezwängt

haben, dem Porendurchmesser gleich ist. Die Messungsergebnisse stimmen mit den Angaben von WO. OSTWALD gut überein. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 39. 234—35. Hamburg.) BÖTTGER.

Jacques J. Bronfenbrenner, *Ein einfaches Elektro-Ultrafilter*. Es wird die Ultrafiltration mit Elektrokataphorosee kombiniert durch Zusammenstellung dreier konzentriert angeordneter Filterkammern in Kerzenform, von denen die mittelste aus Kollodiummembranen auf „Alundumkerzen“ gebildet wird, die anderen zur Entfernung der dialysierten Elektrolyte durch strömendes k. W. dienen. (Lieferant: EIMER u. AMEND, New York City.) — Die Trennung der Kolloide von Elektrolyten erfolgt recht schnell. (Journ. Gen. Physiol. 10. 23—26. ROCKEFELLER-Inst.) F. MÜ.

Wilhelm Molthan, *Über die Abhängigkeit des mit Diffusionsluftpumpen erreichbaren Vakuums von der Reinheit des Quecksilberdampfes*. Der Einfluß von Verunreinigungen im Dampfstrom einer Diffusionsluftpumpe wird bestimmt. Dem Hg-Dampf werden Gase mit bekanntem Partialdruck zugesetzt. Das erreichte Grenzvakuum ist gleich dem Partialdruck des beigemengten Gases. Dies ist eine Bestätigung der Gaedeschen Diffusionstheorie. Zur Erreichung eines möglichst hohen Vakuums soll der Hg-Dampf frei von Fremdgasen sein. (Ztschr. f. Physik 39. 1—5. Karlsruhe.) ENSZ.

Richard v. Dallwitz-Wegner, *Ein neues einfaches Skalenviscosimeter*. Es wird ein einfaches Skalenviscosimeter beschrieben. Vorteile: Zur Messung braucht man nur sehr wenig Öl (30 ccm), die Messung erfolgt schnell u. sicher, ohne jede Rechnung, man braucht kein Wasserbad, trotzdem kann man bei den höchsten Temp. messen, die mit anderen Instrumenten kaum erreichbar sind. (Petroleum 22. 1048—49. Heidelberg.) REINER.

Heima Sinozaki und Ryosaburo Hara, *Ein automatischer Kryostat*. Ausführliche Beschreibung eines Thermostaten für tiefe Temp. Zur Kälteerzeugung dient fl. Luft, als Badfl. Pae., als Regulierfl. Pentan. Der Verbrauch an fl. Luft ist gering; Temp. von 0 bis -150° werden innerhalb $\pm 0,02$ bis $\pm 0,03^{\circ}$, mit gelegentlichem Nachregulieren innerhalb $\pm 0,01^{\circ}$ eingehalten. Mit Butan als Bad- u. Regulierfl. ist der App. noch bis -180° verwendbar. (The Technology Reports of the Tôhoku Imp. Univ. 6. 121—27.) OSTERTAG.

Wheeler P. Davey, *Absolute Messung der mittleren Tropfengröße der dispersen Phase einer Emulsion*. Wird ein Tropfen einer Emulsion vom Typus Öl in W. auf eine reine Wasseroberfläche gebracht, so breitet er sich wie Öl sehr rasch zweidimensional aus. Unter der Annahme, daß die Oberflächenschicht nur 1 Teilchen tief ist u. daß die Tröpfchen klein genug sind, um ihre Gestalt beizubehalten, kann der mittlere Teilchendurchmesser nach der Methode von LANGMUIR zur Messung des Querschnitts von Ölmoll. bestimmt werden. (Science 64. 252—53. Pennsylvania State Coll.) KRÜGER.

F. E. Lloyd und G. W. Scarth, *Ein Oberflächenspannungsmesser und ein Osmometer für praktische Übungen*. Vff. empfehlen einen einfachen App. zur Best. der Oberflächenspannung (Ringmethode) u. ein nach TAMMANN'S Methode konstruiertes Osmometer zum Gebrauch bei prakt. Übungen. (Science 64. 253—54. MC GILL Univ.) KRÜ.

The Svedberg und Arne Tiselius, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Beweglichkeit von Proteinen*. Die Methode von THE SVEDBERG u. SCOTT (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2700; C. 1925. I. 1958), zur Unters. der Kataphorese von Eiweiß, die im elektr. Feld befindliche Lsg. zur Fluorescenz anzuregen u. die Verschiebung der Grenzfläche photograph. zu bestimmen, ist nach Verss. von O. Quensel nicht einwandfrei, da zum mindesten ein Teil der Fluorescenz nicht vom Eiweiß selbst herrührt. Vff. ersetzen diese Methode durch eine solche, bei der statt der Fluorescenz die Absorption des Eiweiß unterhalb $\lambda = 300 \mu$ zur photograph. Best. der Grenzflächenverschiebung ausgenutzt wird. Als Lichtquelle dient eine Hg-Quarzlampe. Zwischen Lichtquelle u. Kataphoreseapparat befindet sich ein Cl-Filter zur Absorption des Bereiches 300—380 μ u. zwischen Apparat u. Kamera ein Br-Filter

zur Absorption des Gebietes 380—530 $m\mu$. Da unsensibilisierte Platten verwandt werden, stört das Licht oberhalb 530 $m\mu$ nicht die Beobachtung der Absorption unterhalb 300 $m\mu$. Die Kataphoreseapparatur gestattet, mit 47,3 V ein Spannungsgefälle von 1 V cm^{-1} zu erzielen. Die Fehlermöglichkeiten der Absorptionsmethode sind kleiner als die der Fluoreszenzmethode, insbesondere beträgt die Expositionszeit nur 15 sec., gegenüber 10 Min. bei den Fluoreszenzmessungen. Vff. geben vorläufige Messungen der Beweglichkeit von elektrodialysiertem Eiweiß in Puffergemischen von CH_3COOH u. CH_3COONa wechselnder Acidität. Bei 13,5^o ergibt sich für $p_H = 3,40$ eine Beweglichkeit gegen die Kathode von $13,6 \cdot 10^{-5}$ $qcm \ sec^{-1} \ V^{-1}$ u. für $p_H = 5,75$ eine solche gegen die Anode von $7,9 \cdot 10^{-5}$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2272—78. Univ. Upsala.)

LESZYNSKI.

Charles T. Knipp, *Verbesserungen am α -Strahlenspurenapparat*. Vff. beschreibt Vereinfachungen, die an dem von ihm u. SOWERS (Journ. Opt. Soc. America 11. 191: C. 1925. II. 2216) konstruierten App. zum Sichtbarmachen von α -Strahlenspuren vorgenommen wurden, u. gibt eine Skizze der neuen Form des App. (Science 64. 140—41. Univ. of Illinois.)

JOSEPHY.

H. Siedentopf, *Über anastigmatische Spiegelkondensoren für Dunkelfeldbeleuchtung und Ultramikroskopie*. (Vgl. Kolloid-Ztschr. 37. 327; C. 1926. I. 1854.) Die Gestaltsbest. aus der Forderung nach sphär. Korrektion u. nach anastigmat. Brennpunkt, die geometr. Gestaltsbest. für beliebigen endlichen Abstand der Lichtquelle, die Best. der sphär. Aberration für die ganze Öffnung, die Aberrationen der Brennweite u. der Eintrittspupille werden behandelt. Vff. geht ferner auf die Zentrierung der beiden spiegelnden Flächen, die Prüfung des Mittelpunktsabstandes, die Einstellung anastigmat. Spiegelkondensoren u. die Gestaltsbest. für endlichen Abstand der Leuchtfeldblende ein. (Kolloidchem. Beihefte 23. 218—42. Jena.)

KRÜGER.

W. Ewald, *Über zwei neue Polarisationsapparate*. Beschreibung von 2 im wesentlichen gleich gebauten, leicht transportablen Polarisationsapparaten, einem Taschen- u. einem Handpolarisationsapp., die von den genannten Werken hergestellt werden. Bei ihrer in der Abhandlung genau beschriebenen Benutzung zur Ermittlung des Gehaltes von Rübensaft an Rohrzucker oder von diabet. Harn an Traubenzucker kann Tageslicht oder Licht von einer beliebigen Lampe benutzt werden. (Ztschr. f. Instrumentenkunde 46. 536—39. Berlin-Friedenau, Askania-Werke, A.-G.)

BÖTTGER.

M. Köhn, *Eine neue Chinkhydronelektrode*. Das poröse, mit KCl getränkte Diaphragma der Tauchelektrode nach TRÉNEL ist durch einen mit KCl getränkten Glasschliff ersetzt, der in Form einer Glaskappe die Tauchelektrode nach unten abschließt. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1073—74.)

TRÉNEL.

Rudolf Lange, *Einfache Vergleichselektroden für elektrometrische Bestimmungen mit Permanganat*. Als Vergleichselektrode benutzt man am besten die Lsg. eines Stoffes, der das Oxydationsprod. der zu titrierenden Lsg. darstellt, am besten eine aus der Maßlsg. selbst hergestellte Lsg. Für Titrationsen in saurer Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ ist 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ in 50 ccm n. bis 3-n. HCl geeignet bei einer H_2SO_4 -Konz. im Titriergefäß von $\frac{1}{2}$ -n. aufwärts. — Für Titrationsen mit $\frac{1}{100}$ -n. $KMnO_4$ in H_2SO_4 eignet sich ein Tropfen $\frac{1}{100}$ -n. $KMnO_4$ in 50 ccm etwa 2-n. H_2SO_4 + 1 bis 2 g NaCl als Vergleichselektrode; für Titrationsen mit $\frac{1}{100}$ -n. $KMnO_4$ in HCl dient ein Tropfen $\frac{1}{100}$ -n. $KMnO_4$ in 50 ccm etwa n. HCl + Mn^{II} -Salz. Mit $\frac{1}{100}$ -n. $KMnO_4$ lassen sich jedoch nur Stoffe wie Ferro- oder Arsenosalz, deren höhere Oxydationsstufen kein zu positives Potential verursachen, titrieren. — Für Titrationsen in alkal. Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ bezw. Arsenit ist $KMnO_4$ als Vergleichselektrode nicht brauchbar. Für solche Titrationsen, u. zwar in n. bis 2-n. Alkalicarbonatlsg., ist bis zu einem Rk.-Vol. von etwa 1 l als Vergleichselektrode 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. K_3FeCy_6 in 50 ccm n. K_2CO_3 oder Na_2CO_3 oder auch Alkalichloridlsg. geeignet. Für Titrationsen mit $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. bis zu einem Rk.-Vol. von etwa 10 l ist Vergleichselektrode 1 Tropfen

$\frac{1}{10}$ -n. K_3FeCy_6 u. 1 Tropfen $\frac{1}{100}$ -n. K_4FeCy_6 in 50 ccm n. Alkalicarbonatlg. — Die Vers.-Anordnungen u. Ergebnisse von Titrationen mit den beschriebenen Vergleichselektroden werden angegeben. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 454—60. Brünn, Techn. Hochschule.) R. SCHMIDT.

E. Jungnichl und **J. Hackl**, *Über Erfahrungen mit Aktivin in der Maßanalyse*, (Vgl. NOLL, Chem.-Ztg. **48**. 845; C. **1925**. I. 412.) p-Toluolsulfochloramid-Na kann für die Unters. von Sb-Salzen u. Formaldehydsulfoxylat J_2 ersetzen. (Melliands Textilber. **7**. 850—51.) SÜVERN.

Edward Barnes, *Die Analyse von Gasgemischen, welche die Oxyde des Stickstoffs enthalten*. Da KOH bei gewöhnlicher Temp. in merklichem Maße mit NO reagiert — eine Rk., die zudem sehr von der Oberfläche des festen KOH abhängt —, trennt Vf. NO_2 von den übrigen Oxyden durch Absorption mit festem, grobgepulvertem NaOH. Dieses reagiert unter sonst gleichen Umständen mehrere hundert Male langsamer mit NO als KOH. Das so vom NO_2 befreite Gemisch von N_2 , N_2O u. NO wird in Anlehnung an das Verf. von INGLIS (Journ. Soc. Chem. Ind. **25**. 150 [1906]) durch Abkühlen mit fl. Luft u. durch nachfolgendes Fraktionieren getrennt. Man kann NO auch vorher durch Absorption mit Alkalisulfit bestimmen u. dann N_2O u. N_2 fraktionieren. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T 259—62. London, Univ.) RAECKE.

Organische Substanzen.

P. W. Danckwört und **G. Siebler**, *Die bromometrische Bestimmung der Kresole*. Die Bromierung der Kresole (mit je 3 Atomen Br) geht quantitativ, aber in sehr stark variierenden Zeiträumen vor sich; die außer von der chem. Stellung der Substituenten bei o- u. p-Kresol auch von der Gesamtmenge abhängen. Bei gleichen Mengen wird m-Kresol bedeutend rascher bromiert, so daß u. U. sich der m-Kresolgehalt einfacher als nach RASCHIG bestimmen läßt.

Versuche. Reines m-Kresol wurde nach der Arzneibuchmethode nur 98%ig gefunden. Folgende Methode gab 99,5 bzw. 99,7%, nach nur $\frac{1}{4}$ -std. Bromierung: Ein etwa 15 ccm fassendes Eimerchen (abgesprengte Ampulle) wird, im Schlift-Erlenmeyer stehend, mit 10 ccm 20%ig. KJ-Lsg. gefüllt. Im Kolben werden gemischt: 30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $KBrO_3$ -Lsg., 25 ccm der m-Kresollsg. u. 30 ccm verd. H_2SO_4 (1 + 5). Nach dem Mischen schneller Zusatz von 10 ccm KBr-Lsg. (1 + 4) u. vorsichtiges Mischen. Guter Schliff ist Vorbedingung! Nach $\frac{1}{4}$ Stde. Umkippen des Eimers. Nach 5 Min. Titration. — o-Kresol erforderte bedeutend längere Bromierung (48—72 Stdn., je nach Menge). Es ist nötig, den Kolbenhals über den Schliff hinaus zu verlängern, damit entweichendes Br durch KJ-Lsg. abgefangen werden kann. Die nach $\frac{1}{2}$ Stde. nach dem Titrationsende eintretende Bläuung ist dem Titrationswert zuzurechnen. — p-Kresol verhält sich wie die o-Verb. — Mischungen der 3 Kresole (o + m; o + p; m + p; o + m + p) ließen sich ausnahmslos schon nach 24 Stdn. zu 99,8—99,9% titrieren. Reine Kresollsgg. scheinen zu altern. Nach 6 Wochen konnten in o-Kresollsg. nur noch 93% gefunden werden. — Mit Lysol u. Kresolseifenlsgg. wurden 3—4% höhere Werte als nach der Arzneibuchmethode erhalten. Für Kreolinpräparate ist letztere, wegen des Neutralölgehaltes der Präparate, ganz unbrauchbar. Da die Öle Br verbrauchen, wurden sie ausgeschaltet: 10 g Kreolinsatz wurden in saurer Lsg. mit W.-Dampf dest., die wss. Kresollsg. im Scheidetrichter abgelassen, filtriert, zum 1 aufgefüllt u. 20 ccm wie üblich titriert. Die Übereinstimmung mit dem Arnold-Mentzel'schen Verf. (Apoth.-Ztg. **18**. 134 [1903]) war sehr gut. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **264**. 439—47. Hannover, Tierärztl. Hochsch.) HARMS.

A. F. Lerrigo, *Die Flüchtigkeit der Benzoesäure*. 3 Proben Benzoesäure von 0,503, 0,504 u. 0,503 g betrogen nach 2-std. Erhitzen auf 40° noch entsprechend 0,500, 0,501 u. 0,500 g, nach weiterem 12-std. Erhitzen auf 40° 0,490, 0,491 u. 0,489 g, entsprechend etwa 0,001 g Verlust in der Stde. Bei 50° nahm der Verlust langsam zu,

darüber dagegen stieg die Flüchtigkeit ziemlich schnell; bei 70° betrug die Abnahme obiger Proben etwa 0,020 g die Stde. (Analyst 51. 405—06. Birmingham.) RÜHLE.

William Murdoch Cumming und William Good, *Über die Bestimmung von Ferro- und Ferricyaniden*. Das von CUMMING (Journ. Chem. Soc. London 125. 240; C. 1924. I. 2190) angegebene Verf. zur gravimetr. u. volumetr. Best. von *Ferrocyaniden* wurde verbessert u. auch auf unl. Ferrocyanide erweitert. In analoger Weise lassen sich *Ferricyanide* analysieren, welche mit Benzidindihydrochlorid [B,2HCl] einen blauvioletten Nd. von $3C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_3Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ liefern (vgl. CUMMING, Journ. Chem. Soc. London 125. 1107; C. 1924. II. 458). — Bei l. Ferrocyaniden verfährt man gravimetr. wie l. c. beschrieben. Unl. Ferrocyanide werden in l. übergeführt, das Metall in geeigneter Weise entfernt, Filtrat mit verd. HCl neutralisiert (Methylorange), gesätt. Lsg. von [B,2HCl] zugesetzt, Nd. wie l. c. weiter behandelt. — Bei dem neuen volumetr. Verf. gibt man zur neutralen Lsg. des Ferrocyanids einen Überschub titrierter Lsg. von [B,2HCl], hergestellt durch Lösen von 4 g des reinen Salzes in 1 l W., filtriert u. titriert die nach folgender Gleichung gebildete HCl (Phenolphthalein): $3[B,2HCl] + M_4Fe(CN)_6 = 3B, H_4Fe(CN)_6 + 4MCl + 2HCl$. Man findet die bei der Umsetzung verbrauchten cem [B,2HCl] aus der Gleichung: $x = 1,5(n - ab)$, wenn $n =$ zugesetzte cem [B,2HCl], $a =$ cem verbrauchtes Alkali, $b =$ die 1 cem Alkali äquivalenten cem [B,2HCl]. Daraus ergibt sich auch die Menge des angewandten Ferrocyanids. — Für Ferricyanide werden dieselben Verff. benutzt, aber es ist ein großer Überschub von [B,2HCl] nötig. Für das volumetr. Verf. gelten hier die Gleichungen: $3[B,2HCl] + Me_3Fe(CN)_6 = 3B, H_3Fe(CN)_6 + 3MCl + 3HCl$ u. $x = 2(n - ab)$. — Beide Verff. können, wie leicht ersichtlich, mit derselben Probe Salz ausgeführt werden.

Versuche. Folgende Salze wurden analysiert: $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$. — $(NH_4)_4Fe(CN)_6 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Reindarst. durch Fällen der konz. wss. Lsg. mit viel A. Hellgrüne Platten. Volumetr. Best. auch nach Kochen mit Alkali, bis alles NH_3 ausgetrieben. — $Mg_2Fe(CN)_6 + 12H_2O$. Reindarst. wie vorst. — $Ba_2Fe(CN)_6 + 6H_2O$. Man zers. mit sd. konz. K_2CO_3 -Lsg., verd. u. filtriert vom $BaCO_3$. — $Pb_2Fe(CN)_6 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Aus $K_4Fe(CN)_6$ u. Pb-Acetat, an der Luft trocknen. Entweder mit K_2CO_3 kochen oder Lsg. in w. konz. NaOH mit CO_2 sättigen, verd. u. filtrieren. — $Zn_2Fe(CN)_6 + 5H_2O$. Aus $ZnSO_4$ wie vorst. Lsg. in NaOH mit gelber $(NH_4)_2S$ -Lsg. versetzen, ZnS abfiltrieren, aus Filtrat NH_3 wegkochen, neutralisieren. — $Na_3Fe(CN)_6 + 2H_2O$. Reindarst. aus W. + A. — $K_3Fe(CN)_6$. — Bei unl. Ferricyaniden wie oben verfahren. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1924—28. Glasgow, Royal Techn. Coll.) LB.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Maurice Delaville und Paul Carlier, *Mikrobestimmung des Kaliums in reinen Lösungen und im biologischen Milieu*. (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 481—88. — C. 1926. I. 3498.) OPPENHEIMER.

A. R. Bliss, *Bericht über Ipecac-Alkaloide*. Vergleichende Alkaloidbest. nach 5 Methoden. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 9. 301—06. Memphis Tenn., College of Medicine, University.) ROJAHN.

M. Macheboeuf, *Verfahren zur exakten Bestimmung des Phosphors in kleinen Blumengen*. 1—2 cem Serum werden feucht verascht, mit gesätt. NH_4NO_3 -Lsg. versetzt, mit NH_4 -Molybdat niedergeschlagen. Mit einer besonderen Apparatur — das Wesentliche des Verf. — wird filtriert. Der Nd. wird durch NH_3 gel. NH_4 in P-Molybdat Salz wird durch Na ersetzt, indem eine bekannte NaOH-Lsg. zugefügt wird. Zur Berechnung wird das überschüssige Na dann titriert. (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 464—68.) OPPENHEIMER.

André Boivin, *Eine neue mikroanalytische Bestimmungsmethode für Harnstoff im Blut*. Prinzip: Verwendung des Mikrokjeldahl bei dem Xanthyl-Harnstoff-Nd.

Bereits bei 1 ccm Serum ist die Best. so genau wie bei der Gew.-Analyse. (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 456—61.)
OPPENHEIMER.

Reed Rockwood mit Unterstützung von **Adam Szczyppinski**, *Eine Untersuchung der neuen Benedictmethode zur Blutzuckerbestimmung*. Vergleiche zwischen den Analyseergebnissen der Methode von BENEDICT u. FOLIN-WU. Die bekannten Divergenzen sind wenig einheitlich u. lassen die Ursache nicht erkennen. Die Substanz, die die Differenz veranlaßt, ist sicher kein N-haltiger reduzierender Körper des Blutes. Die Unterschiede nehmen in der Urämie nicht zu. (Journ. Biol. Chem. 69. 187—96. Baltimore, Univ. of Maryland.)
OPPENHEIMER.

Ernst Mislowitz, *Zur Messung des p_H von Plasma, Serum und Blut mit der Chinhydromethode*. Die Messung des p_H von Plasma, Serum u. Vollblut ist bei Beachtung der vom Vf. gegebenen Bedingungen fehlerfrei. (Klin. Wchschr. 5. 1863—65. Berlin, Charité.)
FRANK.

Paul Fleury und **Yacoub Awad**, *Neues Verfahren zur Bestimmung des Acetons. Seine Anwendung beim Harn*. (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 550—64. — C. 1926. II. 81. Paris, Labor. de Chim. biol. Fac. de Pharmacie.)
OPPENHEIMER.

George Kahn und **Joseph Stokes jr.**, *Vergleich der elektrometrischen und colorimetrischen Methoden zur Bestimmung von p_H im Mageninhalt*. Die colorimetr. Best. ist ungenau; ist p_H kleiner als 2,1, ist sie unbrauchbar. Durch Dialyse gegen physiolog. Salzlsg. u. colorimetr. Best. des Dialysats werden die Fehler oberhalb p_H 2,1 etwas ausgeglichen. Bei der elektrometr. Best. ist zu beachten, daß der Verlust von CO_2 Fehler mit sich bringt, wenn der Mageninhalt alkalischer ist als p_H 5,5. (Journ. Biol. Chem. 69. 75—84. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, Dep. of pediatr.)
OPP.

F. Richard, *Über die Verschiedenheit der Konzentration der reinen Handelsschwefelsäuren und über die Notwendigkeit, Säure von der Dichte 1,84 bei der Schwefelsäureprobe der Vaseline anzuwenden*. Mit Säuren von D. 1,82 bleibt die Farbprobe auf unbrauchbare Vaseline aus. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 4. 11—13.)
ROJAHN.

René Hazard, *Atropin und Tropanol. Das Silicowolframat des Tropanols*. Da Silicowolframsäure unter gewissen Verdünnungsverhältnissen nur Atropin, nicht Tropanol fällt, kann sie zur Trennung u. quantitativen Best. beider Prodd. dienen. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 3. 5—9.)
ROJAHN.

H. O. Moraw, *Bericht über die Bestimmung von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff in pharmazeutischen Präparaten*. Verseifung mit alkoh. KOH in Druckflaschen. Best. des Cl' mit $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ u. KSCN. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 9. 296—301. Chicago, Ill. U. S. Food and Drug Inspection Station.)
ROJAHN.

Alfred W. Hanson, *Bericht über Nitroglycerinbestimmung in pharmazeutischen Präparaten*. Subst. (mit ca. 0,03 g Nitroglycerin) mit wasserfreiem Ä. extrahieren. Rückstand mit 10 ccm A., 15 ccm 15%ig. alkoh. KOH, 2 g Devarda Legierung, 5 cm Al-Draht u. 300 ccm W. 1 Stde. langsam reduzieren u. destillieren in 0,02-n. HCl. 1 ccm Säure = 0,001514 g Nitroglycerin, Methylrot als Indicator. Blinder Vers. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 9. 316—23. Chicago, Ill. U. S. Food and Drug Inspection Station.)
ROJAHN.

Elgar O. Eaton, *Bericht über Campher und Monobromcampher. Über die Bestimmung des Camphers in Pillen und Tabletten*. Eine etwa 2 g Campher enthaltende Menge des Präparates wird nach Zusatz von 10 ccm W. u. 10 ccm Bzl. mit W. dest. Destillat (100 ccm) nach Sättigen mit NaCl mit Bzl. ausschütteln, dieses auf 50 ccm auffüllen u. im 200 mm Rohr polarisieren (20°). Gehalt $C = 2,4683 \cdot \alpha/L - 0,01747 (\alpha/L)^2$, worin α der abgelesene Winkel u. L die Länge des Rohres in dm ist. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 9. 288—90. San Francisco, Calif. U. S. Food and Drug Insp. Station.)
ROJAHN.

E. Léger, *Die Wertbestimmung oder Standardisierung der Aloearten*. Die purgierende Wrkg. der Aloe ist nicht proportional dem nach der üblichen Methode ge-

fundenen Gehalt an Aloin (Barbaloin), da ein amorphes, ebenfalls purgierend wirkendes, vom Vf. *β-Barbaloin* genanntes Aloin nicht erfaßt wird. Durch Darst. der krystallisierten Alointetrachloride mittels HCl u. KClO₃, unter besonderen Bedingungen, erhält man jedoch Werte, die durch den Fehlerfaktor 0,83 dividiert ungefähr den wahren Aloingehalt anzeigen. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 3. 305—13.) ROJAHN.

Theodor Zutter, Aachen, *Gasanalyse*. Ein als länglicher, niedriger Zylinder mit verengter Ein- u. Austrittsöffnung für das zu untersuchende Gas ausgebildeter Meßbehälter ist mit einem Schenkel eines U-förmigen Behälters für die Absorptionslg. verbunden, dessen zweiter Schenkel offen u. mit einer Skala versehen ist. An die Ein- u. Austrittsöffnungen sind Röhren angeschlossen, welche mit einem oder zwei, gegebenenfalls zwangsläufig verbundenen Hähnen ausgestattet sind. Der Gasstrom kann durch den Zylinder oder mittels Umlaufleitung oder Mehrweghahns um den Zylinder herumgeleitet werden. Nach Füllung des Zylinders mit der Gasprobe wird der oder die Hähne so gestellt, daß der Zylinder abgeschlossen ist. Die Absorptionslg. wird während der Analyse angesaugt; die Menge der absorbierten Fl. wird an der Skala abgelesen. (A. P. 1592 409 vom 7/11. 1925, ausg. 13/7. 1926. D. Prior. 10/11. 1924.) KÜ.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Bestimmung des Gehaltes an Staub in Gasen*. Die staubhaltigen Gase werden zwischen zwei isolierte Flächen geführt, worauf man die Änderung der Kapazität dieser Flächen mißt. (F. P. 609 988 vom 26/1. 1926, ausg. 27/8. 1926. D. Prior. 24/8. 1925.) KAUSCH.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Aktiebolaget Separator, Schweden, *Reinigungszentrifugen mit Gasschützer*. Die Zentrifugen für die Reinigung von Fl. besitzen Vorr. zur direkten Einführung eines inerten oder anderen Gases in die Deckel der Zentrifuge, in die die Fl. in fein verteiltem Zustande vom Boden des App. gelangt. Es können auch Vorr. vorgesehen sein, die die Einführung eines solchen Gases in die an den Deckel anliegenden Kammern gestatten, so daß das inerte oder ein anderes Gas in direkte Berührung mit der fein verteilten Fl. kommt, während sie durch den Deckel hindurchdringt. (F. P. 610 100 vom 12/1. 1926, ausg. 30/8. 1926. Schwed. Prior. 27/1. 1925.) KAUSCH.

Stanley Cochran Smith, England, *Erhitzen und chemische Behandlung von Flüssigkeiten und geschmolzenen Massen*. Man läßt h. Gase mit großer Geschwindigkeit durch ein Rohr strömen, das in der Fl. sich befindet. (F. P. 609 852 vom 6/5. 1925, ausg. 25/8. 1926.) KAUSCH.

Gilchrist & Co., V. St. A., *Trennung flüssiger Stoffe von festen und gasförmigen Stoffen*. Man führt die Fl. in langsamer Bewegung durch eine Kammer, wobei sich die festen Bestandteile absetzen u. der Schaum beständig nach oben steigt. (F. P. 609 641 vom 5/1. 1926, ausg. 18/8. 1926. A. Prior. 5/1. 1925.) KAUSCH.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Holland, *Trennung von Gasgemischen*. Man verwendet eine Reihe von Trennelementen, von denen jedes eine teilweise Trennung in zwei oder mehr Fraktionen bewirkt, die je nach ihrer Zusammensetzung in zwei oder mehr Trennelemente, die an beiden Seiten des eigentlichen Trennelementes liegen, geleitet werden. (F. P. 609 170 vom 29/10. 1925, ausg. 10/8. 1926. Holl. Prior. 21/8. 1925.) KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Trennen von Gasgemischen*. Beim Trennen organ. Gase von feuchten Gasen wählt man das Adsorptionsmittel so oder ordnet es so an, daß die organ. Gase u. die Feuchtigkeit in verschiedenen Stufen adsorbiert werden. Man wählt als hydrophile Adsorbentien SiO₂-Gel, Al₂O₃-Gel

oder natürlichen oder künstlichen Zeolith u. bringt diese in einer Reihe von Gefäßen unter, die von den Gasen durchströmt werden. In dem ersten Gefäß scheidet sich das W., in dem letzten der organ. Stoff durch Adsorption ab. (E. P. 255 655 vom 12/8. 1925, ausg. 19/8. 1926.) KAUSCH.

Société du Carburateur Zénith, Frankreich, und **Henry Haegler**, Schweiz, *Reinigung von Gasen, die Staub oder dgl. suspendiert enthalten*. Ausbildung des App. des Hauptpatents in zwei Formen. (F. P. 30 629 vom 28/1. 1925, ausg. 20/7. 1926. Zus. zu F. P. 591027; C. 1925. II. 1885.) KAUSCH.

Eduard Theisen, München, *Vorrichtung zum Zerstäuben der Flüssigkeit in rotierenden Gasreinigern, Absorptionsapparaten, Gasmischern, Gaskühlern u. dgl.* 1. dad. gek., daß ein oder mehrere an sich bekannte Flügelradzerstäuber mit einem an sich bekannten durchbrochenen Hohlzylinder- oder durchbrochenen Hohlkegelzerstäuber verbunden sind. — 2. dad. gek., daß außen auf dem durchbrochenen Kegel- bzw. Zylindermantel schraubenförmig verlaufende Längsflügel angeordnet sind. (D. R. P. 434 605 Kl. 12e vom 25/3. 1924, ausg. 29/9. 1926.) KAUSCH.

Silica Gel Corporation, Baltimore, V. St. A., übert. von: **F. B. Krull**, Berlin-Tegel, *Gasabsorptionsapparat*. Der App. besitzt rotierende Ventile zur Kontrolle des Ein- u. Austritts des zu behandelnden Materials u. des zu reaktivierenden Agenz für das Absorptionsmittel. (E. P. 255 819 vom 29/3. 1926, Auszug veröff. 22/9. 1926. Prior. 27/7. 1925.) KAUSCH.

Allgemeine Vergasungs-Ges. m. b. H., Deutschland, *Reinigung, Abkühlung, Mischung, Absorption von Gas, Luft, Dämpfen usw.* Das Verf. beruht auf dem Prinzip des Gegenstromes, d. h. die Wasch- oder Absorptionsfl. fließt in Behältern mit sich darin drehenden Scheiben durch Platten o. dgl. aufgehalten den zu behandelnden Gasen usw entgegen. (F. P. 609 180 vom 20/11. 1925, ausg. 10/8. 1926. D. Prior. 19/12. 1924.) KAUSCH.

Société Internationale des Procédés Prudhomme (S. I. P. P.), Frankreich, *Entschwefeln von natürlichen und künstlichen Gasgemischen*. Man läßt die Gasgemische über Unteroxyde, Oxyde oder mehr oder weniger oxydierte Metalle (z. B. des Ni) hinwegströmen. (F. P. 609 678 vom 25/4. 1925, ausg. 19/8. 1926.) KAUSCH.

J. R. Quain, Westminster, *Elektrische Behandlung von Gasen*. Es wird dazu eine Apparatur aus einer Vielzahl von Ozonisierungselementen verwendet, deren jedes ein Kieselsäure- oder andere Dielektrikumelektroden u. eine Hochfrequenz-Hochspannungsspule aufweist; diese Elemente werden parallel von einer einzigen Energiequelle gespeist u. besitzen einen Unterbrecher u. einen Kondensator, die zwischen der Elektrizitätsquelle u. ihnen angeordnet sind. (E. P. 255 763 vom 10/12. 1925, ausg. 19/8. 1926.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Elektrische Gasreinigung*. Man führt in die klebrige Stoffe enthaltenden Gase vor ihrem Eintritt in die Reinigungsvorr. Stoffe wie fl. Öle, Tetralin, W., Wasserdampf u. dgl. in solchen Mengen, daß sie sich noch mit dem niedergeschlagenen Dampf zu einer Fl. vereinigen. (F. P. 609 259 vom 13/1. 1926, ausg. 11/8. 1926. D. Prior. 14/1. 1925.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Isolierträger für die Elektroden von elektrischen Gasreinigern*. Der Träger besteht aus einem hohlen Zylinder, der ohne Schrauben u. Bolzen befestigt ist; unten den unteren Teil des Pflockes umgibt, der den Isolator trägt, u. mit einem Ring unten umgeben ist, der durch einen isolierenden Holzkörper gehalten u. mit der Elektrode durch Metallstreifen o. dgl. verbunden ist. (F. P. 609 422 vom 14/1. 1926, ausg. 14/8. 1926. D. Prior. 15/1. 1925.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Verhinderung der Fortpflanzung von Explosionen in elektrischen Staubreinigern*. Der Explosionsdruck betätigt Vorr., die die Staubaufwirbelung in den Reinigungskammern unterbrechen. (F. P. 609 426 vom 15/1. 1926, ausg. 14/8. 1926. D. Prior. 16/1. 1925.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke, G. m. b. H., Deutschland, *Reinigen der Elektroden in elektrischen Fallvorrichtungen.* Die Elektroden werden in so kurzen Intervallen gereinigt, daß die auftretenden Staubwolken die Explosionsgrenze nicht überschreiten. (F. P. 609 728 vom 21/1. 1926, ausg. 20/8. 1926. D. Prior. 4/3. 1925.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Überführung des Staubes in elektrischen Reinigungsanlagen von den Elektroden in den Sammelbehälter.* Es sind Tropfkörper, Rohre oder Gleitflächen im Gasweg angeordnet, von denen der Staub in den Sammelbehälter geleitet wird. (F. P. 609 765 vom 22/1. 1926, ausg. 24/8. 1926. D. Prior. 7/3. 1925.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Suspensionsisolatoren für die Elektroden elektrischer Gasreiniger.* Die Isolatoren sind an einem Ende befestigt u. tragen am anderen Ende die Elektroden, wobei der Stützpunkt der Aufhängung tiefer als die Tragfläche der Elektroden liegt. (F. P. 609 766 vom 22/1. 1926, ausg. 24/8. 1926. D. Prior. 25/3. 1925.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke, G. m. b. H., Deutschland, *Elektrische Gasreinigung.* Die Temp. der Gase wird automat. mit Hilfe einer Vorr. in der Anlage selbst geregelt. Die Vorr. ist empfindlich gegen Wärme u. in den Gasstrom eingeschaltet. (F. P. 609 880 vom 23/1. 1926, ausg. 25/8. 1926.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Mauerdurchbruch eines Hochspannungsisolators insbesondere bei elektrischen Gasreinigungsanlagen.* Bei diesem ist die Eintrittsöffnung kon. gestaltet u. eine Zwischenschicht aus Asbest o. dgl. zwischen den Isolator u. die Öffnungswandung geschaltet, die von dem Isolator stark zusammengepreßt wird. (F. P. 609 881 vom 23/1. 1926, ausg. 25/8. 1926. D. Prior. 21/1. 1926.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Elektrische Staubabscheidung insbesondere bei der Destillation von Kohle bei tiefer Temperatur.* Der Staubtrennraum ist bis zu dem Punkte erhitzt, daß eine Verdichtung der Teerdämpfe nicht in diesem Raum erfolgen kann. (F. P. 609 932 vom 25/1. 1926, ausg. 16/8. 1926. D. Prior. 26/6. 1925.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Elektrische Gasreinigungsanlage.* Die Anlage ist derart eingerichtet, daß zwecks gleichmäßiger Stromverteilung starkohmige Widerstände in die verschiedenen Hochspannungsleitungen eingeschaltet sind, die nach den Kammern führen. (F. P. 609 933 vom 25/1. 1926, ausg. 26/8. 1926. D. Prior. 27/6. 1925.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Elektrische Gasreinigung.* Der Gasstrom geht quer durch die Reinigungskammer u. durchquert zuerst einen Teil der Zwischenräume zwischen den Elektroden von oben nach unten u. dann von unten nach oben. (F. P. 609 934 vom 25/1. 1926, ausg. 26/8. 1926. D. Prior. 9/7. 1925.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Elektrische Gasreinigung.* Das Gas strömt zwischen den in einem Schacht angeordneten Elektroden hindurch u. man bringt ein Dach darüber an, so daß das Gas im normalen Lauf zwischen Dach u. der oberen Öffnung des Schachts strömt. (F. P. 609 935 vom 25/1. 1926, ausg. 26/8. 1926. D. Prior. 16/7. 1925.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Elektrische Gasreinigung mit Hochspannungsstrom.* Als Stromquelle für den Hochspannungsgleichstrom dient eine dynamoelektr. Maschine, die diesen Strom direkt erzeugt. (F. P. 609 936 vom 25/1. 1926, ausg. 26/8. 1926. D. Prior. 23/7. 1926.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Elektrische Reinigung von Gasen, besonders von Gichtgasen.* Die Abkühlung der Gase auf die notwendige Temp. erfolgt durch ein Kühlmittel (IV. in Röhren). (F. P. 609 985 vom 26/1. 1926, ausg. 27/8. 1926. D. Prior. 23/7. 1926.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Vorrichtung zur gleichmäßigen Verteilung des Gasstromes in den elektrischen Gasreinigungsanlagen.* Es sind Vorr. vorgesehen, die Wirbel vor oder im unteren Teile des Zwischenraumes zwischen den Elektroden erzeugen. (F. P. 609 986 vom 26/1. 1926, ausg. 27/8. 1926. D. Prior. 18/8. 1925.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Einrichtung zum Reinigen der Fällflächen für den Staub in den Anlagen für die elektrische Gasreinigung.* Die Fällflächen sind derart angeordnet u. konstruiert, daß sie den Druckströmungen der die Kammer durchziehenden Gase sich anpassen. (F. P. 609 987 vom 26/1. 1926, ausg. 27/8. 1926. D. Prior. 21/8. 1925.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Elektrische Gasreinigungsanlage.* Es sind ein oder mehrere Sperrstromkreise, von denen jeder aus einer Spule besteht, in den Hochspannungsleiter eingeschaltet. (F. P. 609 989 vom 26/1. 1926, ausg. 27/8. 1926. D. Prior. 8/9. 1926.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Elektrische Reinigungsanlage für heiße, insbesondere feuchte Gase.* Die Anlage hat doppelte Wände, so daß man h. Luft durch die dadurch gebildeten Zwischenräume strömen lassen kann. (F. P. 610 139 vom 27/1. 1926, ausg. 30/8. 1926. D. Prior. 21/9. 1925.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Anlage zur elektrischen Gasreinigung.* Die elektr. Wellen, durch die die unterbrochenen Funken in der Kammer hervorgerufen werden, betätigen Vorr., die zum Anzeigen des Funkendurchganges oder zum Verringern der Elektrodenspannung dienen. (F. P. 610 140 vom 27/1. 1926, ausg. 30/8. 1926. D. Prior. 9/10. 1925.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Elektrische Gasreinigung.* Man läßt vor Beginn u. gegebenenfalls nach der Fällung durch die Reinigungskammer Gase strömen, die den regelmäßigen Gang der Fällung sicher stellen. (F. P. 610 141 vom 27/1. 1926, ausg. 30/8. 1926. D. Prior. 23/10. 1925.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Vorrichtung zum gleichmäßigen Verteilen von Gas in einer Kammer zur elektrischen Gasreinigung.* In der Kammer ist oberhalb der Gaszuführungsöffnung ein Körper (z. B. Dach aus Eisenblech) vorgesehen, der den Gasstrom beim Ansteigen gleichmäßig über den Querschnitt der Kammer verteilt. (F. P. 610 142 vom 27/1. 1926, ausg. 30/8. 1926. D. Prior. 30/10. 1925.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Entionisieren von Gasen.* Die Gase werden vor ihrem Eintritt in den elektr. Gasreiniger mit metall. Körper am Boden in innige Berührung gebracht. (F. P. 610 181 vom 28/1. 1926, ausg. 31/8. 1926. D. Prior. 4/11. 1925.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Anordnung der Elektroden in einer Anlage zur elektrischen Gasreinigung.* Die Sprühelektroden sind am Boden der Anlage angeordnet, während die aufgehängten, isolierten Fäll Elektroden mit der Hochspannungsstromquelle verbunden sind. (F. P. 610 182 vom 28/1. 1926, ausg. 31/8. 1926. D. Prior. 7/11. 1925.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Kammer für die elektrische Gasreinigung mit Fäll Elektroden, die schräg nach unten abgeschnitten sind.* Unter jeder Fäll Elektrode ist ein tropfenförmiger Körper angebracht, welcher den von dieser Elektrode herabfallenden Staub aufnimmt u. ihn herabgleiten läßt in einen Sammler. (F. P. 610 183 vom 28/1. 1926, ausg. 31/8. 1926. D. Prior. 1/4. 1925.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Fäll Elektrode für die elektrische Gasreinigung,* bestehend aus einem Kasten aus dünnem Holz mit aktivem Elektrodenmaterial auf beiden Seiten u. Öffnungen zum Entfernen des Staubes. Die beiden aktiven Elektrodenflächen sind im Innern der Holzform durch eine Zwischen-

wand getrennt. (F. P. 610 184 vom 26/1. 1926, ausg. 31/8. 1926. D. Prior. 15/5. 1925.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Fällelektrode für elektrische Gasreinigungsanlagen*. Die Elektrode besteht aus einer hohlen Holzform u. beide aktiven, parallelen Flächen sind mit Öffnungen versehen, deren aufgebördelte Ränder derart angeordnet sind, daß sie sich ganz oder zum Teil gegen den Gasstrom einstellen. Eine Vorr. ist vorgesehen, die den abgelagerten Staub in das Innere der Elektrode treibt. (F. P. 610 185 vom 26/1. 1926, ausg. 31/8. 1926. D. Prior. 18/12. 1925.) KAUSCH.

Rudolf Karl Eduard Mewes, Deutschland, *Verflüssigung und Trennung von Gasgemischen, insbesondere Luft*. Die ganze zu zerlegende Luft wird in den Trennapp. unter einem Druck von 0—15 Atm. oder weniger eingeführt, während ein besonderer Teil mit hohem Druck im Kreislauf strömt, um die erforderliche Kompensationskälte zu erzeugen. Vorteilhaft verwendet man N₂ in diesem Kreislauf. In einzelnen Fällen verwendet man unter hohem Druck komprimierte Luft. (F. P. 610 024 vom 2/5. 1925, ausg. 28/8. 1926. D. Prior. vom 16/6., 4/7., 15/8., 18/11. 1924 und 16/2. 1925.) KAUSCH.

Hermann Suida, Mödling b. Wien, *Extraktionsverfahren*. (D. R. P. 434 501 Kl. 12c vom 3/3. 1925, ausg. 28/9. 1926. — C. 1926. I. 1000.) KAUSCH.

E. Legeler, Premnitz, *Destillieren von Flüssigkeiten*. (E. P. 238 489 vom 9/4. 1925. Auszug veröff. 7/10. 1925. Prior. 3/9. 1924. — C. 1926. I. 1290.) KAUSCH.

E. Legeler und P. Esselmann, Premnitz, *Reinigung von Schwefelkohlenstoff*. (E. P. 254 676 vom 1/12. 1925, Auszug veröff. 1/9. 1926. Prior. 6/7. 1925. Zus. zu E. P. 238 489; vorst. Ref. — C. 1926. II. 1786.) KAUSCH.

Charles Jautreau und Constant Jautreau, Frankreich, *Destillationsapparat*. Der leicht transportable App. besteht aus einer wagerechten Heizvorr. mit einem (Nach-) Füllreservoir, in deren Inneres die Destillierblase hineinragt. Der App. dient zur Dest. von arom. Pflanzstoffen o. dgl. mittels bei niederem Druck überhitztem Wasserdampf. (F. P. 609 213 vom 23/12. 1925, ausg. 11/8. 1926.) KAUSCH.

Paul Charles Lemale, Frankreich, *Konzentration von Flüssigkeiten durch Verdampfen bei sehr niedrigen Temperaturen*. Man verwendet Heizdampf von weit unter 100° liegender Temp. u. sorgt durch einen Ejektor-Kondensator dafür, daß zwei Vakuumstufen erzeugt werden, deren erste mit einer quer durch den App. sich hinziehende Heizvorr. verbunden ist, während die andere Stufe mit dem Innern des Verdampfers in Verb. steht. (F. P. 609 295 vom 16/4. 1925, ausg. 11/8. 1926.) KAUSCH.

Société des Condenseurs Delas, Frankreich, *Verdampfapparate u. dyl. mit ein oder mehreren Ejektoren*, dad. gek., daß der oder die Zerstäuber ganz oder teilweise mit einer Speisefl. gekühlt werden, damit die Standhaftigkeit der Ejektoren erhöht u. die Überhitzung der Dämpfe verringert wird. (F. P. 609 488 vom 18/1. 1926, ausg. 16/8. 1926.) KAUSCH.

Koppers Co., V. St. A., *Apparat zur Belüftung von Flüssigkeiten*. Der App. besteht aus einem Behälter mit porösem Deckel, der sich bewegen kann u. durch den die Luft in die Fl. dringen kann. (F. P. 609 558 vom 25/5. 1925, ausg. 17/8. 1926. A. Prior. 9/4. 1925.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Katalysatoren*. Um Katalysatoren, die die Red. fördern (insbes. Ni gegebenenfalls in Mischung mit einem Metall der Ag- oder Fe-Gruppe) zu erzeugen, fällt man eine reduzierbare Metallverb. in Ggw. eines Trägers in kristallinischer Form u. red. alsdann das erhaltene Prod. mittels H₂ bei etwa 550°. (E. P. 255 884 vom 22/7. 1926, Auszug veröff. 22/9. 1926. Prior. 22/7. 1925.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Katalysatoren*. Man mischt einen kolloidalen Träger (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) in Form eines Sols oder Gels innig mit den katalyt. Stoffen, worauf das Gemisch gewaschen u. getrocknet wird. (E. P. 255 904 vom 26/7. 1926. Auszug veröff. 22/9. 1926. Prior. 27/7. 1925.) KAUSCH.

III. Elektrotechnik.

—, *Einphasen Elektroofen von 100 000 Amp.* Der Elektroofen von Saint-Julien-de-Maurienne, Savoyen, der seit Juli 1924 in Betrieb ist u. zur Herst. von Carbid, Ferromangan u. Ferrosilicium benutzt wird, wird beschrieben. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. 30. 395—96.) WILKE.

K. Draeger, *Über Alterungserscheinungen an Porzellanisolatoren*. Alterung durch Gefügeänderung findet nicht statt. Alle Beschädigungen, Durchschläge usw. erfolgen durch äußere Einflüsse. Durch geeignete Bindemittel u. Formgebung ließe sich die Lebensdauer der Porzellanisolatoren erhöhen. (Elektrotechn. Ztschr. 47. 1097—1101. Selb i. Bay.) SALMANG.

Mottet, *Graphitelektrode oder amorphe Kohleelektrode*. Es ist vollständig falsch, die amorphe Kohleelektrode gegenüber der Graphitelektrode als minderwertig abzutun. Die Graphitelektrode hat gegenüber der „amorphen“ Elektrode höchstens den Vorzug der besseren Leitfähigkeit, andererseits sind die Kosten bei der amorphen Kohleelektrode geringer, was nachgewiesen wird, so daß die Graphitelektrode wegen ihrer großen Kosten aus einem sparsamen Betrieb ausscheiden müßte. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. 30. 393—94. Baden-Baden.) WILKE.

R. Glocker und **E. Kaupp**, *Oszillographische und spektrographische Untersuchungen an Röntgenröhren*. Vff. untersuchen die Abhängigkeit der Energieverteilung im kontinuierlichen Röntgenspektrum von der Form der Strom- u. Spannungskurven. Die Energieverteilung wird photograph.-photometr. bestimmt. Mittels eines oszillograph. Verf. werden einzelne Stromstöße der Stromkurven aufgenommen, u. durch gleichzeitige Messung der Röntgenstrahlintensität als Funktion der Zeit wird eine Näherung für die Spannungskurve gewonnen. Es ergibt sich kein wesentlicher Unterschied zwischen Induktor- u. Sinusspannung. Bei Ein- u. Ausschaltvorgängen werden Wanderwellen nachgewiesen. Durch Vergleich zweier mit verschiedener Spannungsform aufgenommener Spektren kann das Gesetz der wahren Energieverteilung geprüft werden ohne Bestst. des Reflexionsvermögens, der Antikathodenabsorption u. der Beziehung zwischen absol. Energie u. Ionisation. Auf der Seite des Abfalls gegen λ_{min} läßt sich die bei 160000 Volt gemessene spektrale Energieverteilung befriedigend durch die Behnkensche Formel (Ztschr. f. techn. Physik 2. 153; C. 1922. II. 15) wiedergeben. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 434—44. Röntgenlab. d. Techn. Hochsch. Stuttgart.) LESZYNSKI.

H. Ott, *Eine neue Metallröntgenröhre*. Vf. schildert die Konstruktion einer Glühkathoden-Metallröntgenröhre, die von den bekannten Siegbahn'schen Modellen ausgeht u. mit diesen die Vorteile der hohen Belastbarkeit u. des geringen Abstandes Fenster — Brennfleck gemeinsam hat. Antikathode, Glühkathode, Saugleitung u. Fenster sind kittungslos unter Verwendung einer neuen Hochvakuumdichtung in die Röhre eingeführt u. können in wenigen Min. ausgewechselt werden. (Physikal.Ztschr. 27. 598—99. München, Inst. f. theor. Physik d. Univ.) LESZYNSKI.

J. Cayrel, *Die doppelte Detektion beim Bleiglanz und Chalkosin*. *Allgemeinheit des Phänomens*. Ein Kontakt Metall-Halbleiter gibt immer 2 Detektionen mit entgegengesetztem Sinne. Die Phase α entspricht den starken Stromdichten, die β -Phase den schwachen. Diese beiden sind durch einen Inversionspunkt getrennt, bei welchem der Gleichstrom Null ist. Je nach der Art der Halbleiter herrscht die eine oder die andere der beiden vor. Bei Halbleitern vom unempfindlichen Bleiglanztyp ist die

vorherrschende die β -Phase, beim Chalkosin die α -Phase. Die Art des Metalls hat zweierlei Einfluß. Erstens beeinflußt es den Inversionspunkt derart, daß es ihn beim Au, Pt u. Ni verzögert u. beim Al, Zn, Mg, Ca ihn beschleunigt. Zweitens wird die Intensität der Detektorwrkg. beeinflußt. Die Intensität ist jedoch insofern auch vom Halbleiter abhängig, als ein Metall, welches mit einem Halbleiter vom Typ α einen guten Detektor gibt, mit einem solchen vom Typ β nur mittelmäßige Detektorwrkg. zeigt. Druckerhöhung am Kontakt verzögert die Inversion. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 449—51.)

ENSZLIN.

Charles Horan, New York, V. St. A., *Elektrische Isoliermassen*. Man vermischt 88 Teile Collodium (5 $\frac{0}{10}$ ig. Lsg. von Pyroxylin) mit 10 Teilen Ammoniumphosphat u. 2 Teilen Campher; die Mischung ist nicht entflammbar u. wasserfest. (A. P. 1 594 201 vom 12/2. 1923, ausg. 27/7. 1926.)

FRANZ.

Süddeutsche Telefon-Apparate-, Kabel- und Drahtwerke A.-G., Nürnberg, *Herstellung von Oxydkathoden*, bei welchen eine auf einem Trägerfaden aufgebrachte Metalloberfläche durch Einw. von O_2 in ein Oxyd verwandelt wird, dad. gek., daß eine nur so große Menge O_2 der zu oxydierenden Kathode zugeführt wird, daß sie zur Oxydation der Metalloberfläche ausreicht. — Der Trägerfaden kann sehr gleichmäßig hergestellt werden. (D. R. P. 434 009 Kl. 21g vom 19/4. 1921, ausg. 16/9. 1926.)

KÜHL.

Rütgerswerke A.-G. und Leopold Kahl, Berlin, *Behandlung von Kunstkohlen*, 1. dad. gek., daß man die Kunstkohlen mit Teer, Teerölen oder Pechen unter Anwendung von Vakuum oder Druck tränkt, bei höherer Temp. u. bei gewöhnlichem, vermindertem oder erhöhtem Druck, gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren, namentlich flüchtigen mit O_3 , O_2 oder sauerstoffhaltigen Gasen behandelt u. einem nochmaligen Brennprozeß unterwirft. — 2. dad. gek., daß die Kunstkohlen mit Teeren, Teerölen oder Pechen getränkt werden, die vorher einer Behandlung mit O_3 , O_2 oder sauerstoffhaltigen Gasen bei gewöhnlichem, vermindertem oder erhöhtem Druck, gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren, unterworfen sind, worauf ein nochmaliges Brennen oder Glühen in bekannter Weise stattfindet. — Die Erzeugnisse sind durch geringe Porosität, große Dichte, hohe Leitfähigkeit u. Brenndauer ausgezeichnet. (D. R. P. 434 269 Kl. 21c vom 14/9. 1923, ausg. 21/9. 1926.)

KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvania, übert. von: **John Wesley Marden**, East Orange, V. St. A., *Elektronen aussendende Körper*. Gepulverte Erdalkalioxyde oder Mischungen von solchen, z. B. eine Mischung von BaO u. SrO werden mit gepulvertem Ta, Pt o. dgl. u. einem Binde- oder Verteilungsmittel, wie W., einer Lsg. von Leim in W. oder von Nitrocellulose in Amylacetat innig gemischt u. entweder mit dieser Mischung Fäden aus Pt o. dgl. überzogen oder die Mischung selbst zu Fäden gepreßt u. in beiden Fällen einem Glühverf. ausgesetzt. An Stelle der Metallpulver können auch in der Hitze zersetzliche Verbb. der Metalle, wie $PtCl_4$, verwendet werden. (A. P. 1 591 717 vom 28/9. 1922, ausg. 6/7. 1926.)

KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

J. A. Almquist und E. D. Crittenden, *Aus Gasgemischen, die Wasserstoff enthalten, den Sauerstoff mit Hilfe von Katalysatoren zu entfernen*. Um den als Verunreinigung des zur Ammoniaksynthese verwandten Stickstoffs meistens in geringen Mengen vorkommenden Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser zu vereinigen u. so zu entfernen, erscheint Cu in verschiedener Form als Katalysator sehr geeignet. (Ind. and Engin. Chem. 18. 866—67. Washington [D. C.], Fixed Nitrogen Res. Lab.)

FRIEDMANN.

—, *Kessel für die Sodafabrikation*. (Kruppsche Monatshefte 7. [1926] 159—61. Essen.)

RAECKE.

—, *Gipsstaubsammler*. Beschreibung eines Staubsammlers von SENSEMANN für Gipscalcineröfen der Raymond Bros. Impact Pulverizer Co. (Chem. Metallurg. Engineering 33. 501—02.) JUNG.

J. R. Quain, Westminster, *Ozon*. Der App. zur Erzeugung von O_3 ist in einem Gehäuse untergebracht, weist ein Kieselsäure- oder anderes Diaphragma, zwei Elektroden, u. eine Hochspannungsspule innerhalb einer der Elektroden, einen elektr. Glockenapp. u. einen Kondensator auf. (E. P. 255 764 vom 10/12. 1925, ausg. 19/8. 1926.) KAUSCH.

Friedrich Siemens Aktiengesellschaft, G. m. b. H., Deutschland, (Erfinder: **Hans Bähr**), *Überführung von Schwefelwasserstoff in schweflige Säure*. H_2S wird bei 280—320° mit einem Katalysator, der wenigstens ein sich mit dem S verbindendes Metall (Cu, Ni, Fe) u. ein O_2 übertragendes Metall (Vd, Cr, Mo) enthält, in Berührung gebracht. (F. P. 609 931 vom 25/1. 1926, ausg. 26/8. 1926. D. Prior. 6/8. 1925.) KAU.

Frans Georg Liljenroth, Schweden, *Ammoniakoxydation*. Die Oxydation des NH_3 wird stufenweise unter Kühlung zwischen den Stufen durchgeführt. (F. P. 610 010 vom 26/1. 1926, ausg. 28/8. 1926. Schwed. Prior. 29/1. 1925.) KAUSCH.

Frans Georg Liljenroth, Schweden, *Ammoniakoxydation*. Ein Teil des durch Oxydation des NH_3 erhaltenen u. im wesentlichen aus NO, Wasserdampf u. O_2 bestehenden Gasgemisches wird abgekühlt u. mit NH_3 u. O_2 gemischt, um die Rk. weiter durchzuführen. (F. P. 610 160 vom 27/1. 1926, ausg. 31/8. 1926. Schwed. Prior. 30/1. 1925.) KAUSCH.

Louis Gabriel Patrouilleau, Frankreich, *Selbsttätige Erzeugung diskontinuierlicher Entladungen schwacher Spannung für die Herstellung von Stickoxyden usw.* Es sind Vorr. vorgesehen, die das abwechselnde Entfernen einer der Elektroden im Verhältnis zur anderen bewirken, so daß die in Berührung miteinander befindlichen Elektroden plötzlich auseinandergerissen werden. (F. P. 610 250 vom 29/1. 1926, ausg. 1/9. 1926.) KAUSCH.

Théophile Schloesing, Frankreich, *Direkte Absorption von Stickoxyd*. Man bringt die nitrosen Gase in Ggw. von W. einer festen, nl. oder in W. wenig l. Base ($CaCO_3$) in Berührung. (F. P. 609 264 vom 3/4. 1925, ausg. 11/8. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kieselsäuregel und andere Gele*. Man erhält Gele mit kleinen Poren, wenn die gelatinösen MM. (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 usw.) sehr rasch bei Temp. über 120° nach eventueller vorheriger oder nachheriger Reinigung getrocknet werden. (E. P. 255 863 vom 16/7. 1926. Auszug veröff. 22/9. 1926. Prior. 22/7. 1925.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kieselsäuregel und andere Gele*. Man stellt einen SiO_2 -Nd. her u. preßt diesen dann mit wenigstens 100 at zusammen. Man kann auch auf eine Silicatlg. an Stelle einer Säure ein neutrales oder saures Salz oder ein Gemisch beider einwirken lassen u. erhält alsdann Ndd., die z. B. SiO_2 u. Al, Fe, Cr oder Ni enthalten. Auch kann man SiF_4 mittels W., Alkali, Alkalisilicatlg., Gasen, organ. Fll. oder der Mutterlaugen vom Pressen her hydrolysieren. (E. P. 255 864 vom 19/7. 1926. Auszug veröff. 22/9. 1926. Prior. 23/7. 1925.) KAUSCH.

E. Urbain, Paris, *Entfärbungskohle*. Man behandelt Knochen mit einer Säure (HCl, HCOOH oder CH_3COOH), um das $Ca_3(PO_4)_2$ in CaH_2PO_4 überzuführen, das mit W. ausgewaschen wird, worauf das Prod. geglüht wird. (E. P. 255 816 vom 12/3. 1926. Auszug veröff. 22/9. 1926. Prior. 22/7. 1925. Zus. zu E. P. 249 138; C. 1926. II. 634.) KAUSCH.

Soc. pour l'Exploitation des Procédés E. Urbain, Paris, *Kohle*. Man mahlt aktive Kohle in einer Fl., die am besten eine hohe Oberflächenspannung (W., Öle, KW-stoffe) aufweist, trocknet sie alsdann, am besten im Vakuum, oder verwendet

sie in Pastenform. (E. P. 255 871 vom 21/7. 1926. Auszug veröff. 22/9. 1926. Prior. 25/7. 1925.) KAUSCH.

Jacob Emil Noeggerath, Deutschland, *Druckgefäße für die Durchführung elektrolytischer Reaktionen, insbesondere zur Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff*. Der Raum für den Elektrolyten ist beträchtlich kleiner als die Abteilung in der die Gase auf atmosphär. Druck kommen. Die Elektrolysicrräume sind bezüglich ihrer Länge viele Male größer als eine oder alle Dimensionen ihrer Breite. (F. P. 610 073 vom 19/12. 1925, ausg. 30/8. 1926. D. Prior. 19/12. 1924.) KAUSCH.

„A. P. I. C. E.“ **Societa Anonima Prodotti Italiani Chimici Estrattivi**, Italien, *Unterdrückung der Hygroskopizität des Kochsalzes*. Man behandelt das NaCl oder seine Lsg. mit Na_2CO_3 , K_2CO_3 oder Li_2CO_3 . (F. P. 609 404 vom 13/1. 1926, ausg. 14/8. 1926. It. Prior. 19/1. 1925.) KAUSCH.

Constant Peeters, Belgien, *Konservierung von Ferrosalz enthaltenden Produkten*. Man setzt den Prodd. Glycerin oder andere Poly-Öle, Kaliumnatriumtartrat, einfaches Tartrat, Lactat, Citrat u. dgl. sowie Glucose, Glyoxal oder einen Aldehydalkohol oder eine Aldehydsäure zu. (F. P. 609 160 vom 21/9. 1925, ausg. 10/8. 1926. Belg. Prior. 24/9. 1924.) KAUSCH.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

T. A. Rickard, *Bemerkungen über alle und primitive Bergwerks- und metallurgische Methoden*. II. (I. vgl. S. 2108.) Die Nachrichten von DIODORUS über den Ag-Bergbau der Iberier u. a., das Sn-Schmelzen in Borneo u. in Japan werden auf Grund alter Quellen besprochen. (Engin. Mining Journ. 122. 451—55.) WILKE.

E. Greulich, *Untersuchungen über die Magnetisierbarkeit der beim Erhitzen des Magnetits an der Luft entstehenden Röstprodukte im Vergleich zu ihrer chemischen Zusammensetzung*. Die Magnetisierbarkeit der Röstprodd. ist von dem Gehalt an Fe_2O_3 abhängig. Für die Abnahme der Magnetisierbarkeit beim Rösten gilt dasselbe Exponentialgesetz wie für die Abnahme des Gehalts an Fe_2O_3 . Bereits unter 550° wurde eine Abnahme der Magnetisierbarkeit festgestellt. Oberhalb 1400° ist der Magnetit stabil u. bildet bei Ggw. von Pt über 1450° freies FeO , welches durch magnet. Messungen nachgewiesen wurde. Es besteht keine strenge Proportionalität zwischen der Magnetisierbarkeit u. dem Fe_2O_3 -Gehalt. Das magnet. Verf. eignet sich daher nicht zur strengen quant. Analyse, gibt aber immerhin einige Aufschlüsse über die Aufbereitungsmöglichkeiten des Erzes. Für andere Erze (Pyrit usw.) muß berücksichtigt werden, daß Bedingungen nötig sind, um das Erz zu Fe_2O_3 zu rösten. (Glückauf 62. 1297—1305. Breslau.) ENSZLIN.

W. L. Zeigler, *Konzentrierung der Blei-Silber-Erze des Hecla-Bergwerks*. Auf die ausführliche Beschreibung des Verf. unter besonderer Berücksichtigung der Maschinen kann hier nur hingewiesen werden. (Engin. Mining Journ. 122. 444—50. Hecla Mining Co., Gem, Idaho.) WILKE.

A. D. Wilkinson, *Die Cananeaschmelzerei verbessert die Flammofenpraxis*. Die Cananea Consolidated Copper Co. hat Schmelzverss. mit dem Flammofen angestellt u. dabei sehr gute Ergebnisse erhalten. Diese arbeiten bedeutend wirtschaftlicher, da es nicht nötig ist, die Erze erst zu rösten u. die Konzentrate zu trocknen, wodurch Arbeits- u. Anlagekosten gespart werden. (Engin. Mining Journ. 122. 501. Cananea, Sonora, Mexiko.) ENSZLIN.

O. W. Potter, *Verbesserung der Eigenschaften von Grauguß durch Wärmebehandlung*. (Vgl. S. 2218.) Vf. führte an Graugußproben eine Reihe von Glühverss. aus u. bestimmte den Einfluß dieser Wärmebehandlung auf die Zug-, Schub-, Druckfestigkeit, Volumenänderung u. Härte. (Foundry 54. 678—80. Cleveland [O.]) LÜDER.

Léon Guillet und **Marcel Ballay**, *Die Anlaßsprödigkeit der Stähle*. Während des Anlassens eines gehärteten Stahles beeinflussen zwei einander entgegengesetzte

Umstände die Sprödigkeit: die Rückkehr zum stabilen Zustand bei der Anlaßtemp. (Umwandlung des Martensits in komplexes Ferrit-Zementit) ist von einer Abnahme der Sprödigkeit begleitet; andererseits wird die Sprödigkeit durch ein zu langes Verweilen bei 500° vermehrt. Keinen oder einen nur geringen Einfluß auf die Sprödigkeit üben die Elemente C, Ni, Si, V u. W aus, Mn, Cr u. P erhöhen sie, Mo vermindert sie. Eine Rolle spielt auch die Ofenart, die zu der Stahlerzeugung gedient hat, namentlich ist ein verschiedenes Verh. zwischen den im sauren u. den im bas. Ofen erzeugten Stählen festzustellen. Wird von 650° ab die Abkühlung schnell gehandhabt, so erhält man einen wenig spröden Stahl, bei sehr langsamer Abkühlung dagegen wird der Stahl spröde. Ein längeres Erhitzen in einer Zone um 525° ergibt nach schneller Abkühlung mittelzähe Stähle; erwärmt man oberhalb dieser Zone, so wird der Stahl nicht spröde, erwärmt man unterhalb der Zone, so geht die Umwandlung des zähen in den spröden Zustand sehr langsam vor sich. (Rev. de Metallurgie 23. 507—20.) KALP.

Yoichi Kidani und Rokuro Sasaki, *Über die Veränderung der Temperatur und der magnetischen Induktion von Stahl bei Dehnungs- und Kompressionsversuchen*. VII. geben in Kurven die Ergebnisse von Bestst. der Temp. u. der magnet. Induktion von Stahl während Dehnungs- u. Kompressionsverss. Bei Dehnungsverss. wird am sogenannten Y-Punkt, während des Übergangs vom elast. zum plast. Zustand ein Temp.-Minimum beobachtet. Bei Dehnung vergrößert sich, bei Kompression verringert sich die magnet. Induktion während des elast. Zustands; während des plast. Zustands verringert sie sich in beiden Fällen. Bei Kompression ist die Induktionsänderung nur bei Proben mit permanentem Magnetismus wesentlich. Das Maximum der Induktion wird vor dem Y-Punkt erreicht. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 212—13. Tokyo, Imp. Univ.) LESZYNSKI.

G. F. Comstock, *Die Behandlung des Stahls mit Eisen-Kohlenstoff-Titan*. Fe-C-Ti hat sich als Desoxydationsmittel bewährt. 1—4 lbs. der Legierung werden je t Fe zugesetzt. Dabei wird das Fe nicht wie beim Al unrein. 12 bas. Siemens-Martin-Stähle mit 0,09—0,12% C, 0,28—0,43% Mn, 0,010—0,013% P u. 0,020—0,038% S wurden hergestellt u. verschiedener Wärmebehandlung u. Desoxydation unterworfen, wobei die mit Ti behandelten Stähle am reinsten waren. Es läßt sich zusammenfassend feststellen, daß man in Stahlgießereien mit Ti als letztes Desoxydationsmittel an Stelle von Al die bisher angetroffenen Schwierigkeiten nicht hat. Die Elastizitätsgrenze, wahrscheinlich als Folge des reineren Stahls, ist höher, u. man erhält mit Ti eine federartigere Mikrostruktur beim Guß, so daß die Kornverfeinerung durch Anlassen vollständiger u. leichter auszuführen ist. (Metal Ind. [London] 29. 276—98. Niagara Falls [N. Y.]) WILKE.

Colin G. Fink und C. A. Philippi, *Spannungsuntersuchungen in Kupferaffinationszellen*. Die Polarisation der Anode u. Kathode sowie der Widerstandsfall innerhalb des Cu-Elektrolyten wurden bei verschiedenen Temp., verschiedenem H₂SO₄, CuSO₄- u. Gelatinegehalt untersucht. Die Anode bestand aus 99,433% Cu, 0,214% O₂, 0,252% Ag, 0,064% As, 0,043% Sb, 0,003% S u. 0,025% Au. Die Kathode war ein dünn gewalztes Cu-Blech. Bei den Verss. zeigte sich der bekannte günstige Einfluß der hohen Temp. auf die Erniedrigung des Widerstandsfalls innerhalb der Lsg., aber auch noch die viel größere Wrkg. auf die kathod. u. anod. Polarisation. Vergrößerung des H₂SO₄-Gehaltes übt ebenfalls günstige Wrkg. aus; es ergibt sich, daß der H₂SO₄-Gehalt am besten rund 200 g/l betragen muß. Eine Erhöhung des CuSO₄-Gehaltes wirkt sich verschieden aus — der Widerstandsfall wächst, während die kathod. u. anod. Polarisation fällt. Werden die 3 Faktoren zusammengezogen, so zeigt sich, daß man mit 170 g/l CuSO₄·5 H₂O die günstigsten Ergebnisse erzielt. Gelatine, sogar in kleinen Mengen zugesetzt, vergrößert die kathod. Polarisation stark, während die beiden anderen Faktoren nicht beeinflußt werden. Übersteigt dieser Gelatinezusatz einen bestimmten Betrag, so ist er auch ohne weiteren Einfluß auf die

kathod. Polarisation. (Trans. Amer. Electr. Soc. 50. 6 Seiten. New York City, Columbia Univ.) WILKE.

F. R. Barton, *Fortschritt in der Anwendung des Nickels beim Münzen*. Die geschichtliche Entwicklung der Anwendung des Ni zum Münzen u. die Schwierigkeiten, die man dabei begegnete u. überwand, wird einleitend gegeben. In reiner Form, sowie als Bestandteil binärer Legierungen, ist Ni viel in den letzten Jahren als Münzmetall angewandt worden. Belgien benutzte zuerst die 75:25 Cu-Ni-Legierung. Die Erfahrung zeigte dann, daß reine Ni-Münzen längere Zeit im Umlauf verbleiben als solche aus Ag. (Metal Ind. [London] 29. 265—68. 294—95. London.) WILKE.

C. J. Smithells, H. P. Rooksby und W. R. Pitkin, *Die Deformation von Wolframkrystallen*. Es wurden W-Stäbe aus Metallpulver hergestellt, die gepreßt u. in der üblichen Weise gesintert wurden. Die Korngröße der Stäbe kann dabei durch die Korngröße des Metallpulvers, durch die vorhandenen Verunreinigungen u. durch die Zeit u. Temp. des Sinterprozesses beeinflußt werden. Es wurden so 3 Stäbe mit sehr verschiedener Korngröße aus chem. reinem Wolframoxyd, das durch H₂ reduziert wurde, hergestellt. Metall A: Aus grobem Oxyd mit 0,2% Na₂O u. 0,6% ThO₂ vor der Red. Feine Struktur (2250 Körner je sq. in). 0,75% ThO₂. Metall B: Aus feinem Oxyd mit 0,1% Na₂O u. 0,5% ThO₂. Sehr große Krystalle, die den ganzen Stab durchsetzen. 0,63% ThO₂. Metall C: Aus feinem Oxyd. Grobe Struktur (650 Körner je sq. in) u. weniger als 0,005% Verunreinigungen. Die Verss. zeigen, daß durch die Schmiedevorgänge dieselbe Art der Strukturänderungen hervorgerufen wird, die bisher an Drähten u. Folien beobachtet worden war. Ein Vergleich der Flächenred., die notwendig ist, um einen bestimmten Grad der Orientierung der Krystalle zu erhalten, zeigt, daß bei feinerem Korn der betreffende Orientierungsgrad schneller erreicht wird als bei grobem. (Metal Ind. [London] 29. 314—15.) WILKE.

Buntaro Ôtani, *Silumin und dessen Struktur*. Die bisherigen Theorien zur Erklärung der Wrkg. des Na auf die Struktur der Si-Al-Legierungen u. die neue des Vs. werden erörtert. Entsprechend dem binären Al-Na-Diagramm von MATTHEWSON sind die beiden Komponenten sogar in der fl. Phase unmischbar u. bestehen aus 2 Phasen. Ein kleiner Teil jeder Komponenten wird jedoch etwas in der anderen fl. Phase l. sein. Das Li-Na-Diagramm ist unbekannt, voraussichtlich werden auch diese Bestandteile nicht mischbar sein. Bei der „Modifizierung“ bildet sich eine 2. Fl. neben den Al- u. Si-Krystallen, die zum größten Teil aus Na besteht. Diese Fl. unterbricht das Wachsen der Krystalle u. bewirkt die B. vieler kleiner Krystalle durch die Beschleunigung der Keimbildung. Bi, Cd usw., die ebenfalls prakt. unl. in diesen Legierungen sind, bewirken auf Zusatz nicht dasselbe wie Na, wofür eine Erklärung angegeben wird. Da bei der Modifizierung nach obiger Theorie nur eine mechan. Unterbrechung des Krystallwachstums vorliegt, müßte man auch mit anderen Mitteln als Na dieselbe Wrkg. erreichen können. Dies wird durch die Tatsache bekräftigt, daß Abschrecken der nicht modifizierten Legierung während der eutekt. Krystallisation ebenfalls diese feine Struktur hervorbringt. (Metal Ind. [London] 29. 292—93.) WILKE.

J. D. Grogan, *Einige mechanische Eigenschaften von Silicium-Aluminium-Legierungen*. Zuerst werden die beiden bekannten Herstellungsverff. der „modifizierten“ Struktur — Natrium u. Salz behandelt. — Die Natriummethode ist sehr wirksam bei der Herst. der Struktur, aber die Gußstücke sind nicht gleich gesund, was bei der Salz-methode (2 Teile NaF, 1 Teil NaCl) nicht in dem Maße zutrifft. Zufügen von Zn (5 bis 10%) erhöht etwas die Zugfestigkeit, erniedrigt aber beträchtlich die Duktilität, auch Mg bewirkt keine Verbesserung der Eigenschaften in den modifizierten Legierungen. (Metal Ind. [London] 29. 269—70. 291—92. Aeronaut. Research. Comm.) WILKE.

N. K. B. Patch, *Wärmebehandlung verbessert die Bronzen*. Die Bedeutung der Wärmebehandlung wird an einer Al-Bronze (10% Al, 1% Fe) gezeigt, sowohl am Schlibbild, wie an den mechan. Eigenschaften:

	Zugfestigkeit	Fließgrenze	Dehnung	Brinellhärte
Sandgegossen	60—75 000	22—26 000	15—25%	90—100
„ u. wärme-				
behandelt	80—93 000	50—60 000	4—10 „	170—200

(Iron Age 118. 841—42. Buffalo, Secretary Lumen Bearing Co.) WILKE.

R. D. Bean, *Die Temperaturbestimmung in der Nichteisengießerei*. Die Anwendung der Pyrometer beim Gießen von Nichteisenmetallen. Die Vorteile auch u. U. der automat. Best. werden an Betriebsbeispielen bei der Herst. von Al, Cu u. Lagermetallen gezeigt. (Metal Ind. [London] 29. 310—12. Philadelphia.) WILKE.

A. A. Grubb, L. H. Marshall und C. V. Nass, *Ein Thermoelementpaar für Gießlöföfeltertemperaturen beim Messing*. Ein besonders hergestelltes Pyrometer, das günstig beim Rotmessing arbeitete, wird beschrieben u. die günstige Arbeitsweise gezeigt. Es wird durch eine Röhre aus hoch Cr-haltigem Fe geschützt, das sich gegen Messing als besonders widerstandsfähig erwiesen hat. (Metal Ind. [London] 29. 312—13. Mansfield [Ohio].) WILKE.

Andrew S. Hall, *Die Temperaturbestimmung in der Nichteisengießerei*. Die Pyrometerkontrolle in der Messinggießerei. Über die Erfolge einer amerikan. Gießerei bei Anwendung der Kontrolle mittels Pyrometer wird berichtet. Opt. Pyrometer haben versagt. Am besten hat sich ein leicht transportierbares Pyrometer bewährt, das aus 2 mit Porzellanröhren umgebenen Fe-Röhren besteht, die in Al-Enden auslaufen. In dem Al sind die Spulen der Thermoelemente angebracht. Zum Gebrauch läßt sich das Pyrometer bis zu 31 cm ausziehen, die Enden werden dann fest zusammengedrückt. (Metal Ind. [London] 29. 309—10. Philadelphia.) WILKE.

H. J. French, *Metalle, die der Korrosion oder hohen Temperaturen widerstehen*. Eine Besprechung einiger der hauptsächlichsten Merkmale u. Anwendungen der in der Industrie benutzten Metalle. Es werden u. a. Al, Cu, Messing, Bronze, Ni u. die Legierungen mit Cu u. Cr, Pb u. Pb-Sb-Legierungen, Sn, Ag, Zn, Fe u. Legierungen, in denen diese Metalle den Hauptbestandteil bilden, besprochen. Der Bericht ist eine Zusammenfassung des bisher Bekannten, wobei prakt. Ergebnissen der Vorzug vor Laboratoriumsvers. gegeben worden ist. (Trans. Amer. Electr. Soc. 50. 34 Seiten. Washington [D. C.], Bureau of Standards.) WILKE.

I. G. Farbenindustrie Akt.Ges., Frankfurt a. M., *Reines Eisen*. Man leitet Eisenacarbonyl in Form von verd. Dampf über erhitzte feste Körper oder läßt es durch erhitzte Fl. oder geschmolzene Körper hindurchgehen. (F. P. 609 204 vom 15/12. 1925, ausg. 11/8. 1926. D. Prior. 15/12. 1924, 23/5. u. 10/6. 1925.) KAUSCH.

Albert Giraud, Frankreich, *Emallereinigungsmittel*, bestehend aus pulverisiertem Bimstein, Na₂CO₃ u. NaHSO₃ in Pulverform. (F. P. 609 690 vom 22/4. 1925, ausg. 19/8. 1926.) KAUSCH.

Cadet Noël, Frankreich, *Emallierung von Metallkörpern u. dgl.* Man behandelt die Metallkörper unter allmählicher Erhitzung der zu emallierenden Stellen bei geeigneter Temp. mit einem Luftstrom o. dgl. (F. P. 609 844 vom 5/5. 1925, ausg. 25/8. 1926.) KAUSCH.

A. P. Munning & Co., New York, übert. von: **Frederick C. Schmutz**, Matawan, N. J., *Reinigen von Metallgegenständen auf elektrolyt. Wege in einer Lsg.*, die eine Seife u. ein keine Ndd. gebendes Reagenz (NaCl) enthält. (A. P. 1 601 511 vom 3/4. 1923, ausg. 28/9. 1926.) KAUSCH.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Egon Elöd, *Zur Theorie der Färbvorgänge*. Ausgehend von dem Gesichtspunkt, daß beim Färben physikalische u. chemische Teilvorgänge gemeinsam eine Rolle spielen u. weitgehend ineinandergreifen, untersucht Vf. die Vorgänge beim Färben von Wolle

mit sauren u. bas. Farbstoffen, insbesondere die Rolle der Wasserstoffionenkonz. der Flotte während des Färbens. Die Einw. von *Krystallviolett* auf Wolle ergab eine Zunahme der Wasserstoffionenkonz. in der Flotte nach dem Färben, die durch Abgabe von H⁺-Ionen von der Wollsubstanz an die Lsg. hervorgerufen wurde; sie ist unabhängig von der Farbstoffkonz. oder der aufgenommenen Farbstoffmenge. Der Anfangswert des p_H ist von der jeweils gewählten Farbstoffkonz. abhängig. Der Endwert der Wasserstoffionenkonz. ist von der angewandten Menge der Wolle ebenso unabhängig wie von der Farbstoffkonz. Andererseits ergaben die Verss., daß die Menge des aus der Flotte aufgenommenen Farbstoffs entgegen den Angaben von BRIGGS u. BULL (Journ. Physical Chem. 26. 845; C. 1923. II. 1252) nicht direkt von der Wasserstoffionenkonz. der Flotte abhängt. — Bei Verss. mit sauren Farbstoffen trat eine Zunahme der Alkalinität der Flotte nach dem Färben ein, doch ließ sich auch hier kein Zusammenhang mit der Menge des aufgenommenen Farbstoffs erkennen. p_H-Messungen bei Einwirkungsverss. von Säure- bzw. Alkalilsgg. auf dieselbe Wollsorte ergaben, daß die Wolle aus Lsgg., die saurer sind als p_H 4,6 entspricht, H⁺-Ionen aufnimmt, an solche mit größerem p_H als 4,6 dagegen H⁺-Ionen abgibt unter gleichzeitigem Abbau der Wollsubstanz. Bei p_H 4,6 ändert sich die H⁺-Ionenkonz. durch Einw. der Lsg. auf Wolle nicht, die auch in diesem Gebiete nicht abgebaut wird. Die Analogie dieser Erscheinung mit dem Verh. der amphoteren Elektrolyte beim isoelekt. Punkt läßt die Annahme zu, daß der Wert p_H 4,6 bei der angewandten Wollsorte als Durchschnittpunkt für die isoelekt. Punkte mehrere die Wollsubstanz aufbauender amphoterer Körper aufzufassen ist. Jedenfalls nimmt die Wolle mit ihrer Substanz aktiv an dem Färbungsvorgang teil u. verhält sich nicht als Adsorbens im Sinne der Definition der klassischen, reversiblen Adsorption; danach erscheint eine rein physikal. Auffassung der Färbeprozesse als unzureichend. (Festschrift 100-jähr. Besteh. Techn. Hochschule zu Karlsruhe 1925. 490—96. Sep.) SIEBERT.

F. H. Thies, *Rationelles Waschen in der modernen Betriebswäscherei*. Ein auf die Verwendung von Cl₂ eingestellter Betrieb kann ohne besondere Schutzmaßnahmen niemals das Waschgut so schonen, wie die Kunden es verlangen können. Wirtschaftlich zu rechtfertigen ist das Verf., mit alter O₂-Flotte vorzuweichen, mit Seifen-Na₂CO₃-Lauge vor- u. mit sehr verd. O₂-Flotte von Persilzus. fertig zu kochen. Die Einführung des Oxygenolverf. wird als erheblicher Fortschritt für die Betriebswäscherei bezeichnet. (Melliands Textilber. 7. 863—68.) SÜVERN.

B. Engelhardt, *Ein neuer Weg für Schlichte und Appretur?* Eine von der Firma Gebr. HAAKE, Medingen b. Dresden, unter dem Namen HAAKES W.-S t ä r k e in den Handel gebrachte u. vom deutschen Forschungsinst. in Dresden als anderen Schlichten überlegen bezeichnete Stärke ist keine l. Stärke, sie hat die Dickfl. der rohen Weizenstärke u. zieht gleich ihr oder noch besser in den Fäden oder das Gewebe ein. (Melliands Textilber. 7. 839—40.) SÜVERN.

W. K. Robbins, *Textilfärberei*. Vf. gibt einen Überblick über die Entw. der Färbeprozesse, der Farbstoffe, der Färbereihilfsmittel, -vorschriften u. -einrichtung u. des Färbens von Kunstseide u. Wolle. (Ind. and Engin. Chem. 18. 927—29. Manchester, N. H.) BRAUNS.

H. Salt, *Das Färben von Leder*. III. (II. vgl. MC CANDLESH u. SALT, Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 9. 520; C. 1926. I. 3186.) Untersucht wurde das Färben von Sämischleder mit Anilinfarbstoffen. Mit sauren Farbstoffen wurden volle Töne erhalten, durch eine Nachbehandlung mit hochbas. Cr-Salzen wird das geringe Durchdringungsvermögen etwas verbessert. Substantive Farbstoffe zeigen keine Affinität zum Sämischleder, auch nicht, wenn es chromiert wird. Bas. Farbstoffe ergaben tiefe gegen k. W. unempfindliche Färbungen, ohne das Leder zu durchdringen, durch Chromieren wurde die Affinität deutlich herab- u. das Durchdringungsvermögen heraufgesetzt. Vf. faßt seine Unterss. über das Färben von Leder folgendermaßen zusammen.

Da Cr-Salze das Aufziehen bas. Farbstoffe verhindern, wird geschlossen, daß Cr-Salze sich mit den gleichen Gruppen der Haut, mit den sauren, vereinigen wie die bas. Farbstoffe. Die Affinität von sauren Farbstoffen zur Haut wird durch vegetabil. Gerbstoffe zum Teil verhindert, hieraus wird gefolgert, daß sich beide mit den bas. Gruppen der Haut vereinigen. Da die Affinität von sauren Farbstoffen zu Sämischeder durch Chromieren nicht beeinflusst wird, wird angenommen, daß beim Behandeln von Sämischedern mit Cr-Salzen, diese sich hier nicht mit den freien bas. Gruppen im Leder vereinigen. Aus der Eigenschaft von substantiven Farbstoffen, chromiertes u. nichtchromiertes Sämischeder u. vegetabil. Leder nicht u. Cr-Leder zu färben, wird geschlossen, daß die Chromsalze die Färbungen nicht beeinflussen, vielmehr noch genügend bas. Gruppen der Haut freilassen, so daß sich die sehr schwachen Säuren der substantiven Farbstoffe mit diesen vereinigen können. (Journ. Internat. Soc. Leather Trades' Chemists 10. 168—71. Leeds, Univ., Leather Industries Department.) LOEWE.

W. Seck und H. Lachmann, *Netzmittel*. Vers., bei denen Rohnesselläppchen in Lsgg. der Netzmittel getaucht u. die aufgenommenen Flüssigkeitsmengen gemessen wurden, ergaben, daß die Prodd. aus Naphthalinsulfosäuren mit Alkylseitenketten die besten Netzwrkkg. haben, danach Avivan, Türkischrotöl, verseift u. unverseift. Tetrakarnit scheint als Netzmittel nicht in Frage zu kommen. Viele Präparate, die Fettlöser enthalten, üben ihre beste Netzwrkkg. schon bei geringer Konz. aus. (Melliands Textilber. 7. 851—54.) SÜVERN.

H. Pomeranz, *Über den Einfluß von Zusätzen zur Indigoküpe und auf die mit derselben hergestellten Färbungen*. (Vgl. HALLER, S. 1339.) Nitrobenzol u. Aktivin wirken in der Küpe chem. auf das Indigoweiß, vermutlich unter B. von Dehydroindigo. (Melliands Textilber. 7. 862—63.) SÜVERN.

H. Pomeranz, *Das Eisenoxydulhydrat als Reduktionsmittel für Küpenfarbstoffe*. Die Vers., die zu dem Verf. des D. R. P. 253 155, Ätzen von Indigoblau durch Aufdrucken von FeSO_4 u. Durchnehmen durch ein Laugenbad, geführt haben, werden besprochen. Eine luftbeständige l. oder unl. FeO-Verb., die, durch h. Lauge zersetzt, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ auf der Faser zu fixieren vermag, gibt es noch nicht. Verschiedene Ausführungsformen der FeSO_4 -Küpe werden kritisch besprochen. Auf die Wichtigkeit der Unters. von Salzen des Indigoweiß wird hingewiesen. (Melliands Textilber. 7. 854—57.) SÜVERN.

W. A. Simader, *Weißerde in der Farbenindustrie (Kieselsäureanhydrid)*. Das V., die Zus. der Weißerde, die Herst. von Farben nach dem Trocken- u. Naßverf., die geringere Lichtechtheit derselben, die sich durch Zusatz von Tannin erhöhen läßt, u. ihre Verwendung zusammen mit Grünerde werden besprochen. (Farbe u. Lack 1926. 485—86. Gunzenhausen.) BRAUNS.

H. A. Nelson und S. Werthan, *Verkehrsmittelfarben*. Vf. bespricht die Eigenschaften, wie Konsistenz, das Trocknen, die Deckkraft, die Farbe u. Farbkraft u. besonders Vers. über die Sichtbarkeit von Farben bei Tag u. Nacht. Um diese zu bestimmen, werden die Farben auf Glasplatten aufgetragen u. in einem eigens dazu konstruiertem App. der Reflektionskoeffizient bestimmt u. mit einer Standardplatte verglichen. An inerten Pigmenten werden Baryt, CaCO_3 , SiO_2 , Talk u. Asbestine verschiedener Korngröße u. in Mischung mit diesen bas. PbCO_3 , bas. Pb-Acetat, ZnO , Titanweiß u. Lithopone untersucht. Die besten Resultate wurden mit faserigem Talk u. Asbestine erhalten. Zum Schluß wird noch die Wetterbeständigkeit u. Dauerhaftigkeit gegen Abnutzung solcher Farben behandelt. (Ind. and Engin. Chem. 18. 965—70. Palmerton, Pa.) BRAUNS.

E. Orlow und M. Katschurin, *Zur Methodik der Darstellung von blauen Hydronfarbstoffen*. Vf. haben nach den Patentbeschreibungen mehrere Hydronfarbstoffe synthetisiert u. teilen die Darstellungsbedingungen u. die färber. Eigenschaften der-

selben mit. — Zum Schluß wird die Analyse von Na_2S nach PODRESCHETNIKOW geschildert. Ihre Grundrkk.:

$\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{NaHS}$ u. $\text{NaHS} + \text{HCH:O} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SH}$; das in den beiden Stadien entstehende NaOH wird mit HCl in Ggw. von Phenolphthalein titriert. (Journ. Chimique de l'Ukraine 2. Techn. Teil. 65—73. Charkow, Technol. Inst.) BIKERMAN.

Hans Hadert, *Rote Druckfarben*. Vf. schildert die Herst. der Grundfarben, wie Pb- u. Fe-Mennige (Englisch- u. Indischrot) Chrom-, Cadmiumrot, Zinnober, der Kochenillefarben u. der verschiedenen Krapp- u. anderen Farblacke, die Verwendung der einzelnen Farben als Glanz- Scheck- u. Reagens-, Blech-, Celluloid- u. keram. Druckfarben u. bringt zum Schluß noch Prüfungsverf. für die gebräuchlichsten roten Farben. (Farbe u. Lack 1926. 457—65. 475.) BRAUNS.

Heinrich Rosenberg, *Die Verwendung von Asbestine (Mikroasbest) in der Farbenindustrie*. Das V. der Asbestine, ihre Zus., Faserlänge, Deckkraft, ihr Absorptionsvermögen, ihre Verarbeitung zu Kalkfarben u. Verwendung zur Herst. feuer- u. säurebeständiger Anstriche werden beschrieben. (Farben-Ztg. 31. 2936.) BRAUNS.

Hermann Vollmann, *Einiges über das Benetzungsvermögen und das Verdunstungsverhalten von Lösungsmitteln*. Verss. über das Benetzungsvermögen von Glas- u. Messingplatten durch Bzl., Toluol, Xylol, Hexan, Benzin, Krystallöl, Deutsches Balsam-Terpentinöl, Essigester u. A. u. ihr Verh. beim Verdunsten. (Farben-Ztg. 31. 2932—34. Meiningen.) BRAUNS.

P. Fuchs, *Anstrich von Wärmeisulierungen*. Je heller der Anstrich, desto bessere Isolierung; glänzende Anstriche isolieren besser als stumpfe. (Chem.-Ztg. 50. 746. Leipzig.) JUNG.

Fini G. A. Enna, *Bemerkungen zur Analyse von Preußisch-Blau*. (Vgl. Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 9. 74; C. 1926. I. 1056.) Nach einer krit. Besprechung der Analysenmethoden von COFFIGNER (Bull. Soc. Chim. de France 27. 696; C. 1902. II. 488) u. von DITTRICH u. HASSEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1903. 1929; C. 1903. II. 220) gibt Vf. folgendes an. Die Feuchtigkeit wird durch Trocknen bei 105—110° ermittelt. Zur Best. des Gesamt-Fe werden 0,25 g Substanz mit konz. H_2SO_4 erst in der Kälte u. dann in der Wärme bis zur Farblosigkeit behandelt. Nach Verdünnen wird filtriert, u. das Unl. durch Trocknen bei 110° ermittelt. Das Fe wird in der Lsg. durch Titration mit KMnO_4 ermittelt. 1 g der pulverisierten Substanz wird mit einer 5%ig. HCl -Lsg. in der Wärme behandelt. Im Filtrat bestimmt man das Fe durch Titration mit KMnO_4 . Die Differenz beider Fe-Bestst. ergibt das vorhandene Preußischblau. (Journ. Internat. Soc. Leather Trades' Chemists 10. 172—74.) LOEWE.

Aug. Noll, *Farbstoffprüfung*. Für die *Farbstärkebest.* von Auraminen wird die Abscheidung des Ketons durch Kochen mit HCl , für Indigosole die Abscheidung des Indigos oder substituierten Indigos durch angesäuerte NaNO_2 -Lsg. empfohlen. (Papierfabr. 24. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 593—95. Tilsit.) Stü.

R. B. Forster und **T. H. Hanson**, *Die Identifizierung von naphthalinartigen Reduktionsprodukten von Azofarbstoffen*. In gleicher Weise wie A. G. GREEN (Analyse von Farbstoffen) zersetzen Vff. Azofarbstoffe durch Red. mit SnCl_2 oder Hydrosulfit, isolieren die entstandene Aminosulfosäure durch Wasserdampfdest. oder Extraktion mit Bzl., gießen die 1%ig. ammoniakal. Lsg. auf Filtrierpapier u. betupfen sie einmal feucht u. einmal nach dem Trocknen mit einer 1%ig. VdCl_3 -Lsg., einer 5% CuSO_4 enthaltenden Schweitzerschen Lsg., einer 5%ig. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -, NiCl_2 -, UCl_4 -, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -, $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ -, CuSO_4 -, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ -, CoNO_3 - u. AgNO_3 -Lsg. u. erhalten damit für die einzelnen Aminosäuren charakterist. Farbrkk. In einer Tabelle (vgl. Original) sind die Resultate zusammengestellt. (Journ. Soc. Dyers Colourists 42. 272—75. Leeds, Univ.) BRAUNS.

Mathieson Alkali Works, übert. von: **James H. Mac Mahon**, Niagara Falls, N. Y., *Bleichlösungen*. Man chloriert Alkalilsg., indem man eine Menge der Lsg. aufrechterhält, diese zum Teil zu einer Zirkulationspumpe u. zurückführt, fl. Cl₂ zu der nach der Pumpe strömenden Fl. hinzufügt, die vollständige Verdampfung des Cl₂ durchführt u. das Cl₂ in die Hauptmenge der Lsg. leitet. (Can. P. 261 156 vom 2/7. 1925, ausg. 25/3. 1926.) KAUSCH.

Jeanne Marie Claire Ernestine Lambert, Frankreich, *Dekoration von Geweben u. dgl.* Man mischt Typographentinte u. Kautschuklsg. u. gegebenenfalls ein Sikkativ u. Terpentinol u. erzeugt damit auf Geweben Bilder. (F. P. 609 314 vom 18/4. 1925, ausg. 12/8. 1926.) KAUSCH.

Chr. Hostmann-Steinberg'sche Farbenfabriken G. m. b. H., Celle, Hannover, *Verfahren zum Drucken von Bronzedruckfarben*, 1. dad. gek., daß auf dem Stein einer Steindruckpresse beiderseits der Druckfläche eine Laufleiste, bestehend aus einem Streifen von Fl. von hoher Viscosität, angeordnet ist, die sich auf dem Farbtisch fortsetzt; 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß die Breite des Steins u. des Farbtisches so groß ist, daß die viscose Fl. neben der Druckfläche unmittelbar auf den Stein aufgebracht werden kann; 3. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß neben dem Stein u. gegebenenfalls dem Farbtisch Leisten aus Holz oder dergl. von gleicher Höhe wie der Stein angebracht sind, auf die die viscose Fl. aufgebracht wird. — Durch die viscose Fl. wird die fehlende Adhäsion der Bronzefarbe ausgeglichen u. ein glattes Abrollen der Walzen auf dem Farbtisch u. dem Stein erzielt, wodurch die Bronzedruckfarbe gleichmäßig in dünner Schicht aufgetragen wird; das Verf. ermöglicht das Drucken von Bronzedruckfarben in der Steindruckschnellpresse. (D. R. P. 432 858 Kl. 15k vom 31/10. 1925, ausg. 11/8. 1926.) FRANZ.

W. J. Mc Givern, Lower Bebington Cheshire, *Bituminöse Anstrichmittel*. Man mahlt einen Pigmentfarbstoff in ein Lösungsm. (A., Terpin, Terpen, Naphtha, Aceton, Methylaceton, Methyläthylketon, Methylacetat, Amylacetat, Butylalkohol, CCl₄, C₂H₂Cl₄ usw.) u. rührt die Lsg. in eine caseinfreie bituminöse Emulsion (mit 50% Bitumen). (E. P. 255 684 vom 1/10. 1925, ausg. 19/8. 1926.) KAUSCH.

W. E. Billingham, London, *Emulsionen und Anstriche*. Man emulgiert zusammen Bitumen, bituminöses Material, Teer, Creosot, Schweröl, Petroleum usw. oder zwei oder mehr dieser Stoffe u. einen oder mehrere Pigmentfarbstoffe am besten in einer alkal. Casein-, Bluteiweiß- oder einer anderen Eiweißlsg. (E. P. 255 911 vom 23/1. 1925, ausg. 26/8. 1926.) KAUSCH.

Lucien Baillard, Frankreich, *Anstrichfarbe* aus BaCO₃, Naphthaöl (Petrol-naphtha), ZnO u. Leinöl. (F. P. 609 303 vom 17/4. 1925, ausg. 12/8. 1926.) KAUSCH.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

J. R. Katz, *Ist die Synthese des Kautschuks schon gelungen?* Natürlicher Kautschuk zeigt bei röntgenspektrograph. Unters. nach der Dehnung eine parallel orientierte Faserstruktur, die man beim synthet. nicht beobachten kann. Die typ. „Kristallinterferenzen“ fehlen auch beim besten synthet. Kautschuk. Dieser Unterschied ist ein prinzipieller, so daß die Kautschuksynthese als ungel. zu betrachten ist, solange nicht Polyprenne dargestellt werden können, die in gedehntem Zustande ein dem natürlichen Kautschuk ähnliches Faserdiagramm zeigen. (Kolloidchem. Beihefte 23. 344—48. Amsterdam.) WURSTER.

Fritz Evers, *Kautschukformel und Kautschukozonid*. Die neuen physikal. Unters.-Ergebnisse werden im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Spaltung des Kautschuks mit Ozon besprochen. Die Harriessche Kautschukformel wird als wahrscheinlichster Ausdruck für das Elementarteilchen des Kautschuks vorgeschlagen. (Kautschuk 1926. 204—06.) EVERS.

E. Lindmayer, *Weitere Einführung in die Theorie des nadelförmigen Kautschukmoleküls*. (Vgl. S. 1341.) Auf Grund der Annahme eines nadelförmigen Moleküls diskutiert Vf. die Erscheinungen der Vulkanisation, Alterung u. Oxydation des Kautschuks. (Gummi-Ztg. 40. 2805—07. Buenos-Aires.) EVERS.

C. Heusser, *Drei kurze Mitteilungen betreffend Hevea brasiliensis*. A) Über Fasciationen bei *Hevea brasiliensis*. Es wird festgestellt, daß hereditäre Veranlagung bei derartig abnormalem Wachstum eine wesentliche Rolle spielt. — B. Extraflorale Nectarien bei *Hevea*. In den jungen Blättern von *Hevea* wurden nectarspendende Drüsen gefunden. Diese Feststellung gestattet möglicherweise eine weitere Nachprüfung der Liebig'schen Theorie. — C. Heveabäume mit grüner Rinde. Das Auftreten von *Hevea* mit grüner Rinde wird studiert u. gefunden, daß die Ursache nicht, wie bisher angenommen, auf einer eigenen Species beruht, sondern auf bestimmte Ameisen zurückzuführen ist, welche des Nachts in großen Scharen die Korklage der Rinde abnagen, ohne jedoch hierbei lebende Rindenpartien zu beschädigen. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 10. 355—63. [364—68.]) HAUSER.

H. N. Blommendaal, *Die Bereitung von smoked sheet*. Beschreibung von Latexgewinnung, Koagulation, Räucherung des Kautschuks u. der Walzmaschinen. (India Rubber Journ. 72. 429—34. 464—66.) EVERS.

—, *Versuche über künstliches Altern von Plantagenkautschuk*. Bericht eines Ausschusses über solche Verss. an *Ceylonkautschuk* nach früher (Bull. Imperial Inst. Lond. 23) gegebener Vorschrift. (Bull. Imperial Inst. Lond. 24. 209—19.) RÜHLE.

William B. Wiegand, *Gibt es einen Ersatz für amerikanisches Kohlenschwarz?* Von den untersuchten Proben Kohlenschwarz hat der aus Naturgas durch partielle Verbrennung hergestellte Gasruß die besten Eigenschaften. Lampenschwarz, aus mehr oder weniger leichten Ölen erzeugt, ist um so unwirksamer, je größer die Teilchen sind. Untersucht wurden die Zugdehnungskurven u. der Widerstand gegen Abreibung verschiedener Vulkanisate. (India Rubber Journ. 72. 385—88.) EVERS.

Werner Esch, *Hitzefeste Kautschukvulkanisate*. Rezepte für Kautschukwaren, die längere Zeit höhere Temp. aushalten müssen. (Gummi-Ztg. 40. 2862—63. Hamburg-Uhlenhorst.) EVERS.

Walter Jaekel, *Elektrische Temperaturmessung in Vulkanisierkesseln*. (Kautschuk 1926. 214—16.) EVERS.

W. Greinert und **J. Behre**, *Schwankungen von Plastizität, Nerv und Vulkanisationsgeschwindigkeit in Rohgummi*. Vf. definieren 1. als Nerv des Kautschuks den Zusammenhalt der einzelnen Kautschukpartikel, 2. als Plastizität die Verschieblichkeit dieser Partikel gegeneinander. — Sie messen die Plastizität von Rohkautschuk nach der Methode der Gelbildungszeit, nach MARSETTI u. nach WILLIAMS u. finden, daß die erhaltenen Werte stark schwanken. Selbst Proben aus einer Sendung ergeben keine übereinstimmenden Zahlen. (Kautschuk 1926. 207—09.) EVERS.

H. Brandt, *Über die Biegefestigkeit von Hartgummi*. Vf. stellt eine Reihe Hartgummiprobstücke her u. bestimmt die Biegefestigkeit. Es zeigt sich, daß eine Erhöhung der Temp. eine Verminderung der Biegefestigkeit bewirkt. Die Bruchfestigkeit wird durch kreuzweises Dublieren ebenfalls vermindert. Die Verss. sind mit reiner ungefüllter Hartgummimischung ausgeführt. (Kautschuk 1926. 213—14.) EVERS.

—, *Die mechanische Technologie von Hartgummi*. Beschreibung der Auskleidung von Hohlgefäßen mit Hartgummiüberzügen. (India Rubber Journ. 72. 424—26. 495 bis 496. 531—32.) EVERS.

Werner Esch, *Beobachtungen an gummierten Regenmänteln und Kautschuk-Kleblösungen*. Zusammenstellung verschiedener Beobachtungen über die gummi-schädigenden Stoffe bei der Stoffgummierung. Als besonders schädlich sind erkannt: Fe- u. Mn-Salze, sowie freie H₂SO₄ resp. MgSO₄. (Gummi-Ztg. 40. 2697—99. Hamburg-Uhlenhorst.) EVERS.

Kelly-Springfield Tire Co., übert. von: **Albert F. Hardman**, Cumberland, Maryland, V. St. A., *Beschleunigen der Vulkanisation von Kautschuk*. Man vermischt Kautschuk mit Thiocarbanilid oder einem anderen substituierten Thioharnstoff u. einem Überschuß von Metalloxyd, ZnO, die Mischung wird dann in dünnen Schichten der Einw. von gasförmigem NH₃ unter Druck ausgesetzt, hierbei wird das Thiocarbanilid in das entsprechende Guanidin, *Diphenylguanidin*, übergeführt; das so erhaltene Gemisch wird als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet. (A. P. 1 589 757 vom 24/6. 1925, ausg. 22/6. 1926.) FRANZ.

Goodyear Tire & Rubber Company, übert. von: **Lorin B. Sebrell**, Akron, Ohio, *Beschleunigen der Vulkanisation von Kautschuk*. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man Alkyl- oder Aryl-2-mercaptothiazole, wie *2-Mercapto-4-methyl- oder -4-phenylthiazol*. (A. P. 1 591 441 vom 5/11. 1923, ausg. 6/7. 1926.) FRANZ.

Albert C. Burrage, Boston, Massachusetts, übert. von: **Ralph V. Heuser**, Portsmouth, New Hampshire, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man Diarylguanidine mit ungleich substituierten Arylresten, wie *Phenyl-o-tolylguanidin*, weißer nicht hygroskopischer Körper, F. 130,3°. (A. P. 1 597 233 vom 27. 2. 1923, ausg. 24/8. 1926.) FRANZ.

Goodyear Tire & Rubber Co., übert. von: **Clarence M. Carson**, Akron, Ohio, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Man vermischt Kautschuk mit Schwefel u. einem *Aminothiophenol*, *Diaminodiphenyldisulfid* oder einem Metallsalz eines Amino-thiophenols u. erwärmt. (Can. P. 255 152 vom 16/1. 1925, ausg. 3/11. 1925.) FRANZ.

Goodyear Tire & Rubber Company, übert. von: **Lorin B. Sebrell**, Akron, Ohio, V. St. A., *Triarylguanidine*. Man mischt bas. Pb-Carbonat u. PbO mit einem Arylthioharnstoff, gibt ein Arylamin dazu u. erhitzt. — Die Prodd. finden als *Vulkanisationsbeschleuniger* Verwendung. (Can. P. 260 246 vom 14/7. 1925, ausg. 27/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Oskar Fischer, Wien, *Herstellung von Kautschukmischungen mit anorganischen und organischen Vulkanisationsbeschleunigern*. Man stellt zwei Mischungen her, von denen die eine Kautschuk u. Schwefel, die andere Kautschuk u. den Vulkanisationsbeschleuniger enthält, hierauf werden die Teilmischungen einer Vorr. zugeführt, in der die Durchmischung zu einer einzigen Mischung in sehr kurzer Zeit erfolgt, man erhält eine homogene Mischung, ohne daß eine vorzeitige Vulkanisation eintritt. (Oe. P. 103 903 vom 17/12. 1924, ausg. 10/8. 1926.) FRANZ.

Cyrus Field Willard, San Diego, California, *Entvulkanisieren von Kautschuk*. Altkautschukabfälle mit einem Gehalt an pflanzlicher Faser werden mit einer kolloidalen Lsg. von Teer, Pech, Harz, Balsam usw. gekocht, hierauf versetzt man die Mischung mit einer 10—20%ig. Lsg. von NaOH, läßt 3—5 Stdn. stehen, versetzt dann mit CS₂ u. läßt unter Rühren im geschlossenen Gefäß längere Zeit stehen; die Mischung wird von der Fl. getrennt, getrocknet u. gewalzt; das Prod. kann zur Herst. von Weich- u. Hartkautschuk verwendet werden. (A. P. 1 598 470 vom 4/1. 1926, ausg. 31/8. 1926.) FRANZ.

Goodyear Tire & Rubber Co., übert. von: **Paul Beebe**, Akron, Ohio, V. St. A., *Faserhaltige Kautschukmassen*. Man suspendiert fein verteilten Kautschuk in einer Fl., vermischt sie mit einer Faser, wie Hanf, Jute, Leinen, Baumwolle, Wolle, Leder, Asbest, u. trennt die mit Kautschuk überzogene Faser von der Fl. durch ein Sieb, so daß die Fasern eine Matte bilden, die gewaschen u. getrocknet wird; man vermischt 77 Teile einer Lsg. von Kautschuk in Toluol mit 23 Teilen A., der aus- verschiedene Kautschuk kann erforderlichenfalls mit SO₂ u. H₂S vulkanisiert werden, hierauf bringt man die Faser in die Fl. (A. P. 1 595 374 vom 31/7. 1922, ausg. 10/8. 1926.) FRANZ.

Frank T. Lahey, Akron, Ohio, *Kautschukmassen*. Zerkleinerte Abfälle von vulkanisiertem Kautschuk werden gereinigt u. auf Mischwalzen mit Kautschukmilch

innig vermischt, zu der so erhaltenen Mischung kann man noch Fette, Öle oder Öl-emulsionen, Phenolformaldehydkondensationsprodd. usw. zugeben; die Mischung kann vulkanisiert werden, sie eignet sich zur Herst. von Fußbodenbelag, Wandbekleidung usw. (A. P. 1 597 808 vom 18/10. 1923, ausg. 31/8. 1926.) FRANZ.

Goodyear Tire & Rubber Co., übert. von: **Clarence Mc Kinley Carson**, Akron, Ohio, V. St. A., *Kautschukmischungen*. Man vermischt einen Teil des Kautschuks mit einer Fl. u. einen anderen Teil Kautschuk mit einer anderen Fl., die mit der ersteren unter B. eines Vulkanisationsbeschleunigers reagiert; man vermischt z. B. einen Teil des Kautschuks mit einer mit NH₃ gesätt. akt. Kohle u. den anderen Teil mit einer CH₂O gesätt. akt. Kohle; beim Vermischen dieser beiden Teile entsteht das als Vulkanisationsbeschleuniger wirkende Hexamethylentetramin. (Can. P. 259 405 vom 14/5. 1924, ausg. 30/3. 1926.) FRANZ.

W. B. Wiegand, Kitchener, Ontario, Canada, *Kautschukmischungen*. Man vermischt natürliche oder konz. Kautschukmilch mit fein zerkleinerten Füllstoffen, die erhaltene Paste kann getrocknet oder durch Zusatz von Säuren koaguliert werden. Die Kautschukmilch kann vorher mit einem die Koagulation verhütenden Mittel, NH₃, u. einem Stabilisierungsmittel, Cascin, Leim, Gelatine, Seife usw. vermischt werden; die Füllstoffe, Ton, Bentonit, MgCO₃, ZnO, Talkum, Kohle usw. werden zweckmäßig in Form feiner Emulsionen zugesetzt; den Mischungen kann man noch Schwefel u. Vulkanisationsbeschleuniger zusetzen. (E. P. 250 279 vom 29/9. 1924, ausg. 6/5. 1926.) FRANZ.

Soc. Anon. des Pneumatiques Dunlop, Paris, *Ausbessern von Kautschukgegenständen*. Enthält der auszubessernde Gegenstand freien Schwefel, so verwendet man einen Kautschukflicken, der an der Berührungsfläche aus Kautschuk u. einem stark wirkenden Vulkanisationsbeschleuniger, aber ohne Schwefel, besteht; man kann auch auf den auszubessernden Gegenstand eine Klebschicht aufbringen u. dann den Flecken auflegen. Eine geeignete Lsg. besteht aus 90 Teilen Rohkautschuk, 6 Teilen ZnO u. 4 Teilen Zinkisopropylxanthogenat in Bzl., die Klebschicht besteht aus einem Gemisch von 82 Teilen Rohkautschuk, 5 Teilen ZnO, 3 Teilen eines Beschleunigers u. 10 Teilen keinen freien Schwefel enthaltendem Antimonrot. (E. P. 248 374 vom 24/2. 1926, Auszug veröff. 28/4. 1926. Prior. 27/2. 1925.) FRANZ.

H. H. Ward, London, *Ruß zum Füllen von Gummigegegenständen* erhält man durch Verbrennen eines Gemisches von Torf, Kork, Kohleenteer, Pech u. Paraffin oder Torf, Kork u. Paraffin. (E. P. 255 164 vom 20/4. 1925, ausg. 12/8. 1926.) KAUSCH.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

Martin Szamatolski, *Die Entwicklung der Riechstoffindustrie von 1876—1926*. Kurzer Überblick. (Ind. and Engin. Chem. 18. 933. Delawanna, N. J.) BRAUNS.

Ernesto Puxeddu, *Untersuchungen über ätherische Öle von sardinischen aromatischen Pflanzen*. III. Ätherische Öle von *Thymus herba barona* und *Thymus capitatus*. (II. Mitt. vgl. Annali Chim. Appl. 15. 170; C. 1925. II. 1816.) 1. *Thymus herba barona*. Die Ausbeute an frischen Zweigen u. Blättern betrug 1—1,36%. An Kennzahlen wurden ermittelt:

	D ₁₆	α _D ¹⁵	n _D ²⁰	Löslichkeit in 80° A.	SZ.	VZ.	EZ.	VZ. nach dem Acetylieren
Rohöl	0,9304	—	1,4925	1 : 1,5	7,35	11,22	3,80	183,46
rektifiziertes Öl .	0,9232	-4,83°	1,4970	1 : 1,4	9,90	15,90	6,00	187,26

Das Öl gibt keine Farbrk. mit 5%ig. Lsg. von Jod in Ä., mit 5%ig. Br-Lsg. eine violettrote, mit konz. H₂SO₄ eine rote Färbung. Von wohldefinierten Verbb. ließ sich bisher nur Carvacrol eindeutig nachweisen. Amylverbb. ließen sich nicht nachweisen, obwohl

(Sobrerolbildung) u. ihre Beziehung zu den beim Trocknen von terpeninöhlhaltigen Anstrichen sich abspielenden Vorgängen. (Farbe u. Lack 1926. 487—88.) BRAUNS.

Lautier Fils, *Bericht über das Eichenmoos*. Es werden Gewinnung u. Eigenschaften der aus den Flechtensorten *Evernica*, *Ramalina* u. *Usnea* mit A. erhaltenen Extrakte beschrieben. (Riechstoffindustrie 1926. 143—45. Grasse.) HESSE.

J. Pritzker und Rob. Jungkunz, *Beitrag zur Prüfung von Terpeninöl auf Reinheit*. Besprechung der Methoden, Beschreibung eines einfachen Terpeninölprüfers, Tabellen. (Pharm. Acta Helvetiae 1. 169—76. Basel.) ROJAHN.

L. Guy Radcliffe und Edward Chadderton, *Geraniol und seine quantitative Bestimmung*. Beschrieben wird die Unters. einer Anzahl von Ölen, wobei die verschiedenen Methoden zur Best. von Geraniol u. Citronellol verwendet u. besprochen werden. (Perfumery Essent. Oil Record 17. 254—64. 350—55. Manchester, Coll. of Techn.) HESSE.

Ludwig Kalb, München, *Behandlung von Sulfatterpeninöl*. (D. R. P. 433 193 Kl. 23a vom 31/8. 1921, ausg. 20/8. 1926.—C. 1926.II. 1699. [N. P. 40 360.] OELKER.

Gontran Huet, Frankreich (Seine), *Festes Parfüm*. Man erhitzt A. im Wasserbade auf 60—70°, gibt 20% Harzseifenpulver hinzu, vermischt die Fl. mit einem beliebigen äther. Öl u. 1% Menthol, gießt die Mischung in Formen u. läßt sie an der Luft erkalten. (F. P. 608 160 vom 27/3. 1925, ausg. 22/7. 1926.) OELKER.

Soc. du Gaz de Paris, Frankreich, *Bestimmung der Geruchstärke flüchtiger Stoffe*. Abgemessene oder abgewogene Mengen der riechenden Stoffe werden in abgemessenen Mengen reiner Luft verteilt u. die geringsten Mengen der Stoffe bestimmt, welche noch eine wahrnehmbare Geruchsempfindung auslösen. (F. P. 607 612 vom 9/12. 1925, ausg. 6/7. 1926.) KÜHLING.

XV. Gärungsgewerbe.

Karl Heim, C. J. Lintner †. Lebensbild des am 2/10. 1855 geborenen, am 9/4. 1926 verstorbenen bekannten Stärke- u. Gärungsschemikers. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1113—15. München.) JUNG.

J. Fuchs, *Über Verwandtschaftsbeziehungen von Hefen zu anderen Pilzen und zueinander*. Kurze Zusammenfassung der bisherigen Erkenntnisse bei Gelegenheit eines Vortrages. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 66. 1459. München.) RÜHLE.

Fred M. Maynard, *Der „Kohlensäurerest“-Malzvorgang*. Der Malzvorgang zerfällt nach WINDISCH in zwei Teile: 1. den biolog. Teil, in dem durch Wachstum u. Atmung in Ggw. von O₂ die Enzyme gebildet werden, u. 2. in den chem. Teil, in dem die Umwandlung vor sich geht unter möglicher Einschränkung von Wachstum u. Atmung. Solche Einschränkung kann durch CO₂ erreicht werden, die die Wirksamkeit der Enzyme nicht behindert, während sie die Atmung beeinträchtigt. Der hiernach durch KROPFF techn. aufgebaute Malzvorgang wird an Hand von Abbildungen der verwendeten Anlagen erörtert. (Brewers Journ. 62. 368—70. 418.) RÜHLE.

Staiger, *Ist es nach den derzeitig geltenden gesetzlichen Bestimmungen zulässig, eine Mischung, hergestellt aus aromastarkem und aromaschwachem Kornbranntwein als „Kornbranntwein“ zu bezeichnen?* Die Frage wird bejaht. (Brennereiztg. 43. 157. Berlin.) RÜHLE.

Joh. Dehnicke und W. Kilp, *Versuche über die Verwendbarkeit von aldehydarmem und aldehydreichem Brennspiritus für Beleuchtungszwecke*. Bei gleichzeitiger Ggw. von Acetaldehyd u. Pyridin in größeren Mengen bilden sich beim Verdampfen von Brennspiritus harzartige klebrige Rückstände, die den Docht u. die Düsenzuführung einer Spirituslampe verstopfen können. Für Brenn- u. Leuchtzwecke eignet sich somit ein mit Pyridin vergällter Spiritus nur, wenn er einen geringen Aldehydgehalt hat.

Auch ein höherer Säuregehalt ist schädlich, da er zur B. gel. Metallsalze beitragen kann, die auch den Docht verstopfen können. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 49. 280 bis 281.) RÜHLE.

Wanderscheck, *Über Verfärbungserscheinungen des Bieres während der Hauptgärung*. Vf. erörtert eingehend an Hand von Verss. die verschiedenen Umstände, die die eigentümlichen Zufärbungserscheinungen des Bieres während der Hauptgärung verursachen u., wenn sie das Bier auch nicht geschmacklich beeinflussen, doch Störungen in der Herst. eines gleichmäßigen Farbentypus vom Pilsner Bier auslösen. Es ergibt sich, daß man, um diesen Erscheinungen zu begegnen, der Auswahl der Hefenstämme, der Anzahl der Führungen der Hefen im Betriebe, der Reinigung der Anstellhefen, dem Reinigungsverf. u. der Auswahl der Gersten oder Malze, erhöhte Aufmerksamkeit schenken muß. (Wchschr. f. Brauerei 43. 391—95. 403—08.) RÜHLE.

L. Semichon und Flanzky, *Über die Pektine der Weinbeeren und die Vollmundigkeit der Weine (mouelleux des vins)*. Die Pektine werden in reinem Zustande erhalten, wenn man vor ihrer Fällung mit A. 1% des Mostes oder Weines an HCl zugibt. Der Nd. wird dann in W. gel. u. daraus die Pektinsäure nach dem ein wenig abgeänderten Verf. von CARRÉ u. HAYNES abgetrennt. Im Filtrate werden Gummistoffe mit A. wieder gefällt. Die Unters. vieler Moste u. Weine hat gezeigt, daß Most von Weinbeeren nur Pektine enthält, Wein nur Gummistoffe oder ein Gemisch von Pektin- u. Gummistoffen. Das Pektin des Weinmostes ist der Methyläther der Pektinsäure in Verb. mit einigen anderen organ. Verb. u. mit Mineralstoffen; ein Grenachemost gab z. B. an (%): Methylalkohol 12,86, Pektinsäure 69,60, organ. Verb. 11,83, Mineralstoffe 5,71. Die Pektose oder das unl. Protopektin scheinen in der Weinbeere durch Zers. celluloseartiger Gewebe der Schale zu entstehen. Zu große Säure des Mostes verhindert die B. l. Pektins aus der Pektose; diese geht erst gegen Ende der Reife, besonders bei der Überreife u. dem Trocknen der Weinbeeren in der Sonne vor sich. Die Gummistoffe stammen nicht von einer Zers. der Pektine, sondern sind anscheinend Abfallstoffe der vegetat. Tätigkeit der Hefen. An dem V. der Pektine kann man die natürlichen Likörweine, die durch Überreifen u. Trocknen der Weinbeeren erhalten werden, von den künstlich konz. Likörweinen unterscheiden, an den Gummistoffen die zum Teil vergorenen Likörweine von den Mistellen oder mit A. versetzten, unvergorenen, weinähnlichen Erzeugnissen. Die Menge der Pektine schwankt je nach der Art des Weinstockes; gut trocknende Weinbeeren (Grenache, Muscat, Malvasier etc.) geben an Pektinen reiche Moste u. vollmundige Weine. Schlecht oder schwierig trocknende Weinbeeren geben an Pektinen arme Moste (Clairette u. a.) u. trocken, nicht vollmundige Weine. Das Dextran, das auf den Weinbeeren von Sauternes durch Botrytis cinerea entsteht, hat eine von der des Pektins verschiedene Konstitution u. andere Eigenschaften. Die Vollmundigkeit steht im Zusammenhang mit der B. des Bukettes, die durch die Dissoziation des Pektinmethyläthers begünstigt zu werden scheint, in Verb. mit den anderen Estern, Ölen u. Harzstoffen, die die Weinbeere enthält. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 394—96.) RÜHLE.

Paul Hassak, *Die Feststellung untrüglicher Ziffern über die Leistungsfähigkeit einer Spritessigfabrik und der tatsächlichen Säureausbeute aus dem aufgewandten Alkohol in der Praxis*. Betriebstechn. Ausführungen hierüber. (Dtsch. Essigind. 30. 369—70. Gars a. Kamp-Wechawken [N. J.]) RÜHLE.

Deutsche Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und Chemische Industrie, *Mit einem Beschickungsgefäß verbundene Essigbildnerhaube*. Der beanspruchte Schutz (Gebrauchsmuster Nr. 950 974, Kl. 6e, vom 3. 6. 1926) wird an Hand einer Abbildung erläutert. (Dtsch. Essigind. 30. 322. Friedrichfeld i. B.) RÜHLE.

Max Lehmann, *Doppeldeckel mit schräggeteiltem Mittelverschluß für Essigbildner*. Der beanspruchte Schutz (Gebrauchsmuster Nr. 951 546, Kl. 6e, bekannt gemacht

10. 6. 1926) wird an Hand einer Abbildung erläutert. (Dtsch. Essigind. 30. 322. Werdau i. S.) RÜHLE.

Josef Fuchs, *Serodiagnostische Prüfung der Verwandtschaft von Hefen untereinander und von Hefen mit Endomyceten und Mucor*. I. Teil. Vf. erörtert die Grundlagen des auf Hefen angewandten serolog. Verf. u. die Beschaffung des Versuchsmaterials. (Vgl. nachf. Ref.). (Wechschr. f. Brauerei 43. 435—37.) RÜHLE.

F. Ottensooser, *Serologische Differenzierung von Hefen, auch gegenüber Mucor und Endomyceten*. II. Teil. (I. Teil vgl. vorst. Ref.) Vf. berichtet über die Impfung der Versuchstiere (Kaninchen) u. die erhaltenen serolog. Rkk. Das Ergebnis der Verss. ist, daß die Feststellung der Verwandtschaften von Hefegattungen grundsätzlich mit der Präcipitinrk. gelingt. (Wechschr. f. Brauerei 43. 437—39.) RÜHLE.

E. Ehrlich, *Die Beziehungen zwischen dem Extraktgehalte von Gerste und Malz*. Bei der Malzunters. bezeichnet man die nach dem vereinbarten Verf. (Kongreßverf.) gefundene Laboratoriumsfeinmehlausbeute als den Extraktgehalt des Malzes. Die hier hinterbleibenden Treber enthalten aber immer noch unverzuckerte Stärke. Der wirkliche Extraktgehalt, den man nach dem Kochverf. erhält, übersteigt jenen um etwa 0,4 bis 2,3%, im Mittel zahlreicher Verss. des Vf. etwa 1%. Zur Extraktbest. in Gerste ist noch kein Einheitsverf. ausgearbeitet. Vf. verwendet das Verf. von PAWLOWSKI (Eismischen des Gerstenmehls mit k. Malzauszug) u. sein eigenes Dampfdrucktopfverf. (wie bei PAWLOWSKI u. Nachbehandlung im Dampfdrucktopf bei 0,4—0,5 at Überdruck während 1 Stde.). Vf. erhält nach seinem Verf. völlige Verzuckerung; z. B. war die Extraktausbeute bei einer Gerste nach PAWLOWSKI 79,3%, nach Vf. 81,1%. Der Extraktgehalt der Gerste erfährt bei der Keimung einen Zuwachs, der schwankt, aber mehrere % beträgt. Die Größe dieses Extraktzuwachses ist von Bedeutung, denn von ihr hängt die Zunahme des Extraktgehaltes des Malzes ab. Vf. erörtert an Hand von Verss. diese Verhältnisse. (Allg. Brauer- u. Hopfentzgt. 66. 1385—88. Worms a. Rh.) RÜHLE.

Karl Geys, *Über Schaummessungen beim Bier und Faktoren, die den Bierschaum beeinflussen*. Vf. berichtet zunächst über Schaummessungen mit dem von LÜERS angegebenen App. u. weist nach, daß das Entkohlensäuern für den Zweck der Schaumbest. nachteilig ist, indem feinere Unterschiede verwischt werden. Weiter zeigt sich, daß die Temp. bei der Gärführung u. die Hefemenge beim Lagern für das Schäumen eine entscheidende Rolle spielen. Die Frage der Schaumhaltigkeit von Bier liegt auf kolloidchem. Gebiete, insofern abnehmende [H⁺] zur Peptisation, zunehmende [H⁺] zur Koagulation der Teilchen führt; jene führt zur Schaumlosigkeit, diese fördert den Schaum. Die Ergebnisse der Arbeit deuten darauf hin, daß das Humulon u. seine Zustandsänderungen bei veränderter [H⁺] das beherrschende Prinzip bei der Schaumbildung sind. (Wechschr. f. Brauerei 43. 439—44. München.) RÜHLE.

Marcel Duboux, *Physikalisch-chemische Bestimmungen durch Fällungen bei Gegenwart von Impfstoffen; Anwendungen auf die Kalkbestimmung in den Wässern und die Weinsäurebestimmung im Wein*. Das besonders bei potentiometr. Bestst. häufig sehr langsame Eintreten des Nd. läßt sich durch Impfen z. B. mit geeigneten Stoffen, z. B. in W. aufgeschwemmtem BaSO₄, Ca-Oxalat usw. außerordentlich beschleunigen, so daß man in sehr verd. Lsgg. arbeiten kann u. dadurch reine Ndd. erhält. Die Ca-Best. neben viel Mg mit Oxalat ist ungenau, genau mit racem. Tartrat. Die rechtsdrehende Weinsäure im Wein wird nach KLING quantitativ durch Linkstartrat + Ca-Acetat gefällt, ohne daß Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure usw. stören, Beschleunigung durch Impfen wie oben. Da aber ein Teil des Ca mit dem Überschuß an Linkstartrat Nd. bildet, verläuft die Fällungskurve etwas abweichend. Notwendige Korrekturen in der Quelle. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 8. 257—64. Lausanne, Univ.) GROSZFELD.

James H. Mackintosh, Jersey City, N. J., V. St. A., *Konservieren und Trocknen von Hefe*. Man vermischt Preßhefe mit Melasse o. dgl. u. erhitzt die Mischung auf 60° oder darüber, jedoch nicht so hoch, daß die Vitamine zerstört werden. Es tritt dabei eine plötzliche Gärung u. infolgedessen eine starke Gasentw. ein, die ein schnelles Trocknen der Hefe zur Folge hat. (A. P. 1596 983 vom 5/12. 1923, ausg. 24/8. 1926.) OELKER.

Erwin Klein, New York, *Behandlung von Hefe behufs Qualitätserhöhung*. Die Hefe wird zweckmäßig unter Lüftung in einer freien Säure, vorzugsweise Milchsäure, u. Zucker enthaltenden Fl. behandelt, wobei die Menge der freien Säure das zur Hintanhaltung von Infektion notwendige Maß weitaus übersteigt u. die Behandlung unter Bedingungen erfolgt, daß die freie Säure als Nährquelle nicht oder nur in geringem Maße herangezogen wird. (Oe. P. 103 908 vom 28/2. 1925, ausg. 10/8. 1926. A. Prior. 30/12. 1924.) OELKER.

Gustave T. Reich, Anaheim, Calif., V. St. A., *Gewinnung von Alkohol, organischen Säuren und Düngemitteln aus vergorenen Flüssigkeiten*. Man neutralisiert die Fl. mit einem l. Carbonat, entfernt den Nd., verdampft dann die Fl. u. fängt dabei eine Fraktion auf, welche die Hauptmenge des A. enthält, calciniert den Rückstand, entzieht diesem die organ. Säuren u. verarbeitet den Rest zu Kunstdünger. (A. P. 1599 185 vom 15/6. 1925, ausg. 7/9. 1926.) OELKER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

C. S. Engel, *Über ein Verfahren zur besseren Ausnutzung der cellulosereichen pflanzlichen Nahrungsmitteln*. Durch Behandeln von Leguminosenmehlen, auch Kleie, mit beliebigen Pflanzenölen u. Fetten u. Erhitzen des Gemisches bei verschiedenen Temp. können gut ausnutzbare, eiweißreiche Nahrungsmittel hergestellt werden, die selbst dem Fleisch gegenüber gewisse Vorzüge besitzen. Der fade Geschmack der Leguminosenmehle wird durch das entstehende Röstaroma beseitigt. Behandelt man die Mehle mit Lebertran, so erhält auch dieser nach dem Erhitzen einen leichten Röstgeschmack, der den unangenehmen Lebertrangeschmack erheblich verdeckt. Durch Bestrahlen mit ultraviolettem Licht können die durch das starke Erhitzen geschädigten Vitamine wieder angereichert werden. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 1682—84. Berlin.) FRANK.

Raoul Lecoq, *Einfluß des Kochens und des Malzzusatzes (dumalstage) auf die Verdaulichkeit der Leguminosenstärken*. Ungekochte Mehle werden durch Amylasen schwer angegriffen. Durch Zusatz von Malz wird gekochtes Linsen- u. Getreidemehl leichter verdaulich als durch die Amylase des Pankreassaftes. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 3. 12—15.) ROJAHN.

—, *Die Kontrolle der Milchsäurefermente*. Bericht über Milchfermentierungsvers. mit 19 Fermenten des Handels. Bestimmt wurden Fermentierungsdauer bei 30 u. 37°, mkr. Bild des Trockenprod. u. der frischen Kulturen. Instruktive Tabellen im Original. (Boll. Chim. Farm. 65. 486—90.) GRIMME.

W. L. Gaines, *Erklärung der Laktationskurve*. Die Änderung der Milchproduktion im Verlauf der Laktationszeit hängt, wie die Betrachtung zahlreicher Laktationskurven ergibt, nicht von monomol. Umwandlung einer bestimmten Substanz ab, die die Milchproduktion beeinflusst, sondern von Umständen, die mit der Ernährung der Kühe zusammenhängen. (Journ. Gen. Physiol. 10. 27—31. Urbana, Univ. of Ill.) F. MÜ.

Kellogg Co., Battle Creek, V. St. A., *Herstellung eines vitaminhaltigen, in garem Zustande befindlichen Nährmittels aus Getreide*. (D. R. P. 434 158 Kl. 53k vom 14/3. 1923, ausg. 20/9. 1926. — C. 1926. I. 2157.) OELKER.

Johannes van Loon, Holland, *Behandlung von Mehl und anderen Müllereiprodukten*. Man setzt dem Mehl o. dgl. ein Gemenge von Perverb. (Persalzen, Per-

oxyden, Perozoniden etc.) mit krystallin. Körpern, z. B. Quarz, Calciumphosphat o. dgl. zu. — Die bekannte Wrkg. der Perverbb. auf die Mehle soll durch die Mitverwendung der krystall. Körper erhöht werden. (F. P. 609 057 vom 8/1. 1926, ausg. 7/8. 1926. D. Prior. 10/1. 1925.) OELKER.

The People of the United States, übert. von: **William R. Barger** und **Lou A. Hawkins**, Washington, Col., V. St. A., *Verhinderung des Faulens und Schimmeligwerdens von Früchten, insbesondere Citrusfrüchten*. Man behandelt die Früchte mit einer Lsg., welche 8 Teile eines Gemenges von Borax u. Borsäure in 100 Teilen W. enthält. Das Mengenverhältnis von Borax zu Borsäure wird dabei wie 1 : 2 gewählt. (A. P. 1 598 697 vom 25/1. 1926, ausg. 7/9. 1926.) OELKER.

Lena B. Sackett, Winters, Calif., V. St. A., *Behandlung von getrockneten Pflaumen*. Man kocht die Pflaumen etwa 8 Min. in einer Lsg. von 1 Teil Weinessig in 32 Teilen W. u. trocknet sie hierauf. — Die so behandelten trockenen Pflaumen lassen sich ohne vorheriges längeres Einweichen in kurzer Zeit weich kochen. (A. P. 1 598 883 vom 8/12. 1925, ausg. 7/9. 1926.) OELKER.

L'auvergne Laitière, Frankreich, (Cantal), *Herstellung von Käse von unveränderlichem Geschmack und langer Haltbarkeit*. Nicht gekochter Käse wird eine gewisse Zeit auf eine Temp. von 75° erhitzt, worauf man die dadurch fl. gewordene M. in Formen gießt u. erkalten läßt. Um die Verflüssigung des Käses zu befördern, setzt man ihm eine kleine Menge eines Salzes einer schwachen Säure zu, z. B. 2% Natriumtartrat. (F. PP. 608 615 u. 608 616 vom 2/4. 1925, ausg. 30/7. 1926.) OELKER.

Swift & Co., Chicago, übert. von: **William D. Richardson**, Chicago, Ill., V. St. A., *Futtermittel*, welches in der Weise hergestellt wird, daß man ein Gemisch von Blut u. einem Kohlenhydrat (Stärke, Glucose, Rohrzucker) oder einem kohlenhydrathaltigem Material der Einw. von Milchsäurebakterien unterwirft u. es nach fast völliger Vergärung trocknet u. mahlt. (A. P. 1 599 030 vom 4/8. 1925, ausg. 7/9. 1926.) OELKER.

Swift & Co., Chicago, übert. von: **Kenneth K. Jones**, Chicago, Ill., V. St. A., *Futtermittel*. Man versetzt eine Mischung von Blut u. Kohlenhydraten mit Gärungserregern, insbesondere Hefe, u. trocknet das durch die Vergärung erhaltene Prod. (A. P. 1 599 031 vom 4/8. 1925, ausg. 7/9. 1926.) OELKER.

Robert Schomann, Malchin, Mecklbg., *Herstellung von Futtermitteln in Brikket- oder ähnlicher Preßform aus Trockenschnitzeln und Melasse*, dad. gek., daß vor dem Pressen ein Zusatz von Kartoffelmalmzehl gemacht wird. — Dieser Zusatz gestattet, die Pressung besonders weit zu führen, wodurch Brikketts von großer Festigkeit erhalten werden. (D. R. P. 434 051 Kl. 53g vom 10/3. 1925, ausg. 17/9. 1926.) OELKER.

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

G. F. New und **A. L. Gregson**, *Das Verhalten von Flachsgarnen bei wiederholter mechanischer Beanspruchung*. Die Zugfestigkeit wird durch wiederholte mechan. Beanspruchungen nur zu einem geringen Prozentsatz geändert, der Widerstand gegen solche Beanspruchungen nimmt mit fortschreitender Beanspruchung ab, was auf anderen Veränderungen beruht als der der Zugfestigkeit. Fortschreitender Zerfall der Faser macht sie bei weiterer Beanspruchung angreifbarer. (Journ. Textile Inst. 17. T 437—52.) SÜVERN.

John B. Speakman, *Die Gelstruktur der Wollfaser*. Die Dehnung der Wolle ändert sich wesentlich oberhalb einer Belastung von $4,0 \times 10^5$ g auf den Quadratcentimeter, die Wolle bleibt nach der Dehnung dauernd dehnbarer bei niedriger Spannung. Die Ansicht SHORTERS über den inneren Mechanismus von Fasern (Journ. Soc. Dyers Colourists 41. 207; C. 1925. II. 1234) muß geändert werden. Die Wollfaser hat nicht die übliche Zweiphasenstruktur von Gelen, nämlich eine Fibrillarstruktur u. ein darin

eingeschlossenes viscoses Medium in physikal. Gleichgewicht miteinander, sondern sie besteht aus 2 Gelen, die sozusagen parallel gelagert sind. Das erste mag als „versteinertes Gel“ bezeichnet werden u. umfaßt eine elast. Zellwand, die eine Fibrillarstruktur einschließt, die nicht im physikal. Gleichgewicht mit einer viscosen Phase steht. Das zweite Gel, das die Zwischenräume des versteinerten Gels ausfüllt, ist gelatinös u. befähigt zu reversibler Lsg. in u. Abscheidung aus W. Gerinnung tritt bei 0° in W. u. bei gewöhnlicher Temp. in ungesättigter Luft ein, u. unter diesen Bedingungen besitzt das Medium die übliche Zweiphasenstruktur von Gelen. (Journ. Textile Inst. 17. 457—71.) SÜVERN.

John B. Speakman, *Die Dehnung von Wollfasern unter konstantem Zug*. Nicht nur bei einer Belastung von $4,0 \times 10^5$ g auf den Quadratzentimeter (vgl. vorst. Ref.) ändert sich das Verhalten der Wollfaser, die Kurve zeigt eine nochmalige Knickung bei 8×10^5 g. Die für die Dehnung von Metalldrähten unter konstantem Zug aufgestellten Gesetzmäßigkeiten gelten auch für Wollfasern. (Journ. Textile Inst. 17. 472—81.) SÜVERN.

P. Heermann, *Die Seidenschwemmung in ihrer Beziehung zur Faserschwemmung*. Die Faserschwemmung der Seide durch die Erschwerung verläuft bei gleichartiger Charge geradlinig, d. h. die Faserschwemmung ist bei zunehmender Erschwerung stetig. Einer bestimmten Charge entspricht immer wieder die gleiche Dickenzunahme der Faser. Zur Abscisse konkav oder konvex verlaufende Kurven, krit. Punkte usw. wurden nicht beobachtet. Die Dickenzunahme der Faser beträgt nach der graph. Interpolation auf je 50% Charge je 25% Dickenzunahme u. entsprechende Volumenzunahme. Dicken- u. Volumenzunahmen sind bei allen in Betracht gezogenen Erschwerungen für die Einheit der Erschwerung gleich groß, d. h. die mineral. u. mineral-pflanzliche Erschwerung verursacht pro Einheit der Gewichtszunahme auch die gleiche Faserdickenzunahme. Das bezieht sich nur auf die geprüften Gesamterschwerungen, einige Teilerschwerungen verhalten sich anders. Vielleicht läßt sich aus der Faserdickenzunahme die Erschwerungshöhe ableiten. (Seide 31. 391—93. Berlin.) SÜVERN.

—, *Rotierendes Filter*. Das Trommelfilter von MOUNT ist zum Waschen von Papiermasse konstruiert u. ermöglicht das Aufbringen in unverd. Zustand, so daß vermehrte Pumpenleistung vermieden wird. (Chem. Metallurg. Engineering 33. 502.) JUNG.

—, *Holländer und Papiermaschine*. Wirtschaftlich-techn. Betrachtungen. Großraum-Horizontalholländer u. breite Papiermaschinen bilden das rationelle Rüstzeug für die moderne Feinpapierfabrikation. (Wchbl. f. Papierfabr. 57. 1104—06.) BRAUNS.

W. Weltzien, *Über mechanische Eigenschaften der Kunstseiden. I. Die Bedeutung der Dehnungskurve und eine einfache Methode zu ihrer Festlegung*. Bei dem Schopperschen App. zur Prüfung von Einzelfasern, dessen Hebel auf Schneiden gelagert sind, lassen sich geringe Belastungszunahmen pro Sekunde bei Verwendung des hydraul. Antriebs ermöglichen. Die genaue Regelung der Luftfeuchtigkeit bei der Unters. wird beschrieben. Viscoseseide, der vorher eine bleibende Dehnung von 7,7% erteilt war, nahm in ihrer Dehnbarkeit gegenüber nicht vorbehandelter erheblich ab. Bei boldrigem Gewebe wurde festgestellt, daß die lockeren Fäden des boldernden Stückes mit dem n. übereinstimmen, es ist in diesem Falle vollständig ausgeschlossen, daß irgend eine Verschiedenheit der unverarbeiteten Kunstseide den Fehler verursacht, dieser liegt nur in der mechan. Verarbeitung. Aus der Dehnungskurve u. ihrer Gestalt in Kombination mit anderen Eigenschaften können weittragende Schlüsse gezogen werden. (Seide 31. 387—90.) SÜVERN.

S. G. Barker und **J. J. Hedges**, *Notizen über die Bestimmung des Trockengewichts von Wolle*. Verschiedene Bestimmungsmethoden mit u. ohne Durchleiten von Luft während des Erhitzens werden besprochen. (Journ. Textile Inst. 17. T. 453—56.) SÜVERN.

James Bookes Beveridge, übert. von: **James Beveridge**, Richmond, Virginia, *Aufarbeitung von Sulfitzellstoffablaugen*. Von der Behandlung von Holz u. dgl. mit Lsgg. von NaHSO₃ entstehende Ablaugen werden eingedampft, dann der Rückstand verascht, geschmolzen, mit Ca(OH)₂ in W. gelöst, gerührt u. in einem Kaustifizierapp. gekocht. (Can. P. 255 039 vom 13/11. 1924, ausg. 27/10. 1925.) KAUSCH.

Ernest Cadgene, V. St. A., *Beschwerte Kunstseide*. Man behandelt die Celluloseacetatseide mit einem gelatinierenden Mittel (konz. wss. Lsgg. von HCOOH oder CH₃COOH), einem Schwermetallsalz u. dann mit einer SnCl₂-Lsg. (F. P. 609 764 vom 22/1. 1926, ausg. 24/8. 1926. A. Prior. 15/10. 1925.) KAUSCH.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

G. Franke, *Neuere Fortschritte und Betriebsergebnisse bei der elektrischen Entstaubung von Braunkohlenbrikettfabriken*. Die Fortschritte in der elektr. Brascentstaubung u. die mit elektr. „Innentstaubung“ sich ergebenden Schwierigkeiten u. deren Überwindung werden dargelegt; es eröffnen sich für die Entstaubung von Schneckenbetrieben u. mit Einschränkung auch für die Preßstempelentstaubung mehr oder weniger günstige Aussichten auf weitere Einführung der elektr. Staubabscheidung. (Braunkohle 25. 249—55. 270—76. Berlin.) FRIEDMANN.

N. Dănăila und **I. Blum**, *Die rationelle Ausnützung der rumänischen Lignite; die Tieftemperaturteergewinnung*. Die bis zu 500° dest. rumän. Lignite geben einen leicht entzündbaren rauchlos verbrennenden Koks. Die auf die Trockensubstanz der Lignite bezogene Teerausbeute beträgt 6 u. 8—9%, man erhält 50—130 cbm Gas von 3335—9094 W.-E. pro 1 cbm. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 28. 35—75.) FRIE.

W. R. Chapman, *Der Parrprozeß der Tieftemperaturverkokung der Kohle*. PARRS Verf. gründet sich auf die Beobachtung, daß die Verkokung begünstigt wird durch eine Vorerhitzung auf eine unter dem Erweichungspunkt der Kohle liegende Temp. zur Austreibung des W. u. des O-Gehalts in Form von Oxyden des C u. darauffolgende, rasch einsetzende Erhöhung der Temp. über die Plastizitätsgrenze. In horizontal gelagerten, von außen geheizten u. rotierenden Retorten wird die zerkleinerte Kohle langsam bis 100°, dann möglichst rasch auf 300° erhitzt, wobei fast nur O-haltige Gase entweichen, dann noch h. in vorerhitzte senkrechte zylindr. Stahlretorten übergeführt, in denen sie bei ca. 750° verkocht wird. So wird ein sehr brauchbarer, rauchlos brennender Halbkoks erzeugt. (Fuel 5. 355—61. Sheffield.) BÖRNSTEIN.

A. Thau, *Die Verschmelzung von Kohlenstaub*. Die Ausführungen beziehen sich auf die Verarbeitung vorher vermahlener Kohlen u. nicht auf die in Staubform anfallenden, welche letztere gewöhnlich zur Verschmelzung gelangen. — Staubverschmelzung mit Wasserbeheizung, das Cramptonverf., der Staubschmelofen von LEWES, Staubverschmelzung mit Innenbeheizung, das Mc Ewen-Rungeverf. werden beschrieben. Zum Schluß wird auf die Beschaffenheit des im Gasstrom verschmelzen Kohlenstaubes eingegangen u. die für die leichte Entzündbarkeit u. Verbrennlichkeit günstige Oberflächenbildung der Staubteilchen besprochen. (Glückauf 62. 896—901. Halle, Saale.) FRIEDMANN.

P. Oberhoffer und **E. Piwowarsky**, *Über den Einfluß der Feuchtigkeit bei Verbrennungsvorgängen, insbesondere bei der Verbrennung von Koks*. Um die Einw. eines geringeren oder größeren Feuchtigkeitsgehalts auf die Verbrennung zu studieren, untersuchten Vff. die Vorgänge an einem mit Koks beschickten Versuchsschachtofen, der die zugeführten Luft- u. W.-Mengen genau zu dosieren, die Gaszus. u. Temp. in verschiedenen Höhen zu verfolgen erlaubte. Aus 24 Verbrennungsverss. leiten sie ab, daß ein zunehmender Feuchtigkeitsgehalt des Windes: a) in den untersten Feuchtigkeitsbereichen, 1. eine Erhöhung der Höchstwerte der Verbrennungstemp., 2. eine tiefere Lage der Temp.- u. CO₂-Höchstwerte, 3. einen höheren Anteil der abziehenden Gichtgase an CO verursacht; b) in den mittleren Feuchtigkeitsbereichen nur noch die

unter a 3 aufgeführte Beobachtung zutrifft, während die Temp.- u. CO₂-Höchstwerte der Lage nach kaum beeinflußt, die höchst erreichte Ofentemp. jedoch merklich beeinträchtigt wird; c) bei höheren Feuchtigkeitsgehalten, 1. die Ofentemp. stark sinken, 2. die Temp.- u. vor allem die CO₂-Höchstwerte der Lage nach wieder ansteigen, 3. die Gichtgase CO₂-reicher fallen, während d) bei höchsten Feuchtigkeitsgehalten die unter c 1 u. c 2 aufgeführten Beobachtungen in noch verstärktem Maße auftreten, wobei ferner 1. der CO₂-Gehalt prozentual stark zurückgeht, 2. größere Mengen von CO bereits auftreten, bevor der Luft-O völlig verbraucht ist, 3. in der Zone höchster Temp. die bei 21 Raumteilen (bezogen auf den zugeführten Wind-O) liegende Kennlinie überschritten wird, 4. die Gichtgase wieder CO-reicher ausfallen; e) für die Beurteilung des Feuchtigkeitseinflusses die Beziehung zugeführte Feuchtigkeit je Zeiteinheit zutreffender ist, als die Berücksichtigung der Feuchtigkeit in g/cbm Wind; f) sich die in Form von W. in die Düsen eingeführte Nässe günstiger auswirkte als eine ursprünglich im Winde vorhandene Feuchtigkeit, indem u. a. 1. die Verbrennungstemp. um 50—65° erhöht wurde, 2. die Geschwindigkeit der C-Vergasung (Koks) um 1,5—14,5% sich steigerte. Eine Erhöhung der dem Versuchsofen zugeführten Windmenge von 25 auf 45 cbm/Stde., sowie eine Windvorwärmung auf etwa 400° beeinflusste die Verbrennungsverhältnisse zwar ausgeprägter, aber in gleichem Sinne wie eine Feuchtigkeitserhöhung gemäß a 1—3 (diesseits des Feuchtigkeitsbestwertes) oder die W.-Einspritzung. Einen wesentlichen Grund für den bemerkenswerten Einfluß kleiner W.-Dampfmengen bei der Koksverbrennung glauben Vff. unbeschadet der Möglichkeit chem.-katalyt. Einw. oder oberflächenreaktiver Gasadsorptionsvorgänge in der erhöhten Strahlungsfähigkeit der W.-Dampf führenden Gasphase zu sehen, mit der Rückwrkg. auf den Wärmeübergang u. somit auf die schnellere Ausbreitung der Zündung. (Stahl u. Eisen 46. 1311—20. Aachen.)

BÖRNSTEIN.

Berthold Rassow und Ram Chandra Bhattacheryya, *Zur Kenntnis der indischen Steinkohlen*. Vff. geben zunächst eine Übersicht über VV. der ind. Steinkohlen, sowie über die bisher ausgeführten Unterss. dieser Kohlen u. berichten dann über von ihnen erhaltene Resultate bei der Tieftemp.-Verkokung von Kohlenproben von CHUSIK, KALITHAN-SURATER, BHAGABAND u. EKRA. Danach sind die ind. Steinkohlen von den europäischen nicht sehr verschieden; obgleich sie geolog. jünger sind, besitzen sie den Charakter von Steinkohlen, darunter typ. Mager-, Flamm- u. Sinterkohlen. Die bis 60° sd. Urteeranteile enthalten nur KW-stoffe der Methanreihe; in den höheren Fraktionen wurden u. a. *Tetrahydrobenzol* u. dessen höhere Homologe gefunden, jedoch kein einziger echter aromat. KW-stoff. (Brennstoffchemie 7. 250—53. 264—68.) BIEL.

A. E. Wood, A. R. Greene und R. W. Provine, *Entschwefelnde Wirkung von Natriumhypochlorit auf Naphthalösungen, die organische Schwefelverbindungen enthalten*. Die Ergebnisse der mit verschiedenen Mercaptanen, CS₂, Thiophen usw. angestellten Verss. zeigen, daß die Entschwefelungswrkg. von dem Typ u. dem Mol.-Gew. der anwesenden Schwefelverb. von dem freien Alkaligehalt, von der verfügbaren Chlormenge in der Hypochloritlg., von der Zeit u. von der Intensität des Durchrührens abhängig ist. (Ind. and Engin. Chem. 18. 823—26. Clinton [Miss.], Mississippi Coll.)

FRIEDMANN.

G. Müller, *Aktive Kohle zur Gasolिंगgewinnung*. Vf. beleuchtet die Wirkungsweise des direkten Wasserdampfes bei früheren Laboratoriumverss. u. weist auf die, infolge des „Spüleffektes“ vollkommen abweichenden Ergebnisse des prakt. Betriebes hin. Die Kompressionsverdampfung, als Mittel zur weiteren Verminderung des Frischdampfverbrauchs u. automat. Regelung des Spüldampfes, wird erläutert hinsichtlich Schaltung, Aufbau u. Betrieb. (Petroleum 22. 1043—47. Frankfurt a. M.) REI.

Fred W. Padgett, Dana G. Hefley und Alfred Henriksen, *Paraffinkristallisation*. Vorläuf. Mitt. Die Unters. bezweckt, an Hand von Mikrophographien die Frage zu

klären, unter welchen Umständen das Paraffin amorph. bezw. krystallin. ausgeschieden wird. (Ind. and Engin. Chem. 18. 832—35. Norman [Okla], Univ.) FRIEDMANN.

Hans Becker, *Über die Erhöhung der Viscosität von Ölen unter dem Einfluß der stillen Entladung*. Die bei der Einw. von stillen Entladungen auf *Minerale* eintretende Viscositäts-erhöhung ist so zu erklären, daß aus den Kohlenwasserstoffmolekülen ein vielleicht auch mehrere Wasserstoffatome abgespalten werden, die sich zu molekularem H₂ vereinigen, u. daß mindestens zwei solche durch Wasserstoffabspaltung entstandenen Molekülreste zu einem neuen größeren Molekül zusammenreten. (Wissensch. Veröffentlich. aus. d. Siemens-Konzern 5. 160—66.) FRIEDMANN.

Charles F. Mabery, *Zusammensetzung des Midcontinentalöles*. Die für diese Unters. verbesserte Methode des fraktionierten Lösens wird erklärt. Die meisten Schmieröle lassen sich im Vakuum ohne stärkere Zers. dest. Die Öle der verschiedenen Felder unterscheiden sich wesentlich bzgl. ihres C- u. H-Gehaltes u. ihrer Refraktion. Die schmierfähigsten KW-stoffe haben die Zus. C_nH_{2n-4} u. C_nH_{2n-8}. Je mehr sich die KW-stoffe mit noch geringerem H-Gehalt den asphalt. nähern, desto geringer wird ihre Beständigkeit. (Ind. and Engin. Chem. 18. 814—19. Cleveland [Ohio], Case School of appl. Science.) FRIEDMANN.

R. Kattwinkel, *Untersuchung und Wertbestimmung von Koks-kohlen*. Vf. bespricht die Methoden der Unters. von Koks-kohlen, die Tiegelprobe, das Verh. bei der Dest. u. die Verkokungsfähigkeit; ferner die Prüfung des Koks auf Dichte, Porosität u. Zerreiblichkeit. Die Methode von MEURICE zur Untersuchung einer unter Sandbeimischung erhaltenen Koksprobe auf ihre Druckfestigkeit wird mit einer Verbesserung des Druckmeßapp. beschrieben. Aus dem Gewicht *a* in kg, das zum Zerdrücken des Koks-Sandkuchens erfordert wird, u. dem Gewicht *b* in g der nicht zusammengebackenen Koksteile leitet Vf. eine „Verkokungszahl“ $B = 10 a/b$ ab. Eine andere für die Kohlen-sorten charakteristische Zahl bildet der Quotient des Prozentgehalts der aschenfreien Kohle an Bzl. in den Prozent-Gehalt derselben an flüchtiger Substanz. Dieser Quotient „die charakteristische Verhältniszahl“, liegt für Backkohlen um 30, für Sinterkohle um 45, für backende Sinterkohlen zwischen 30 u. 45 u. für Sandkohlen über 45. Alle diese Untersuchungen werden an einer Anzahl westfälischer Kohlen-sorten mit Beispielen belegt; aber Vf. hebt hervor, daß diese Kohlenklassifikation keinen genügenden Anhalt für die Koksproduktion im großen bietet. Auch F. FISCHERS Bitumentheorie stützt sich auf Tigelverkokung u. ist nicht ohne weiteres auf techn. Verhältnisse übertragbar. (Fuel 5. 347—55.) BÖRNSTEIN.

Karl d'Huart, *Der Schmelzpunkt der Kohlenaschen*. Beleuchtung der verschiedenen Umstände u. Rkk., die für F.-Best. von Kohlenaschen in Betracht kommen. (Zentralbl. d. Hütten- u. Walzw. 30. 401—05. Berlin.) BÖRNSTEIN.

A. W. Francis, *Maßstab für die in Erdölprodukten vorhandenen ungesättigten Anteile*. Vf. schlägt vor, z. B. *Gasolin*, ohne es in organ. Lösungsm. zu lösen, direkt mit 1/2-n. Bromid-Bromat-Lsg., unter Zugabe von 10% ig. H₂SO₄ bis zur schwachen Gelbfärbung zu versetzen u. das dann zuzugebende Jodkalium unter starkem Schütteln mit 1/5-n. Thiosulfatlsg. zu titrieren. Die so erhaltenen Bromzahlen der verschiedenen *Gasoline* reichen als Vergleichswerte aus. (Ind. and Engin. Chem. 18. 821—22. Los Angeles [Calif.], Univ.) FRIEDMANN.

A. B. Helbig, *Die Prüfung der Rauchgasanalyse*. Der neue Begriff der „Stickstoffzahl“ der Verbrennung ergibt einen einfachen Weg zur raschen Feststellung des C- u. H₂-Verlustes einer Verbrennung, dabei wird die Stickstoffzahl wie folgt festgelegt: „Die Stickstoffzahl ist der Quotient der bei der Verbrennung entwickelten N₂-Menge, dividiert durch die entstandenen C-O-Verbb.“ Für jüngere Brennstoffe, wie Torf, erdige Braunkohle u. auch für Anthracit beträgt die Stickstoffzahl der unvollkommenen Verbrennung 2,33, der vollkommenen Verbrennung 4,2, entsprechend für deutsche Steinkohlen 2,48 resp. 4,38. Werden nun diese Stickstoffzahlen mit den

zugehörigen Prozentzahlen der Gasmengen multipliziert, also der CO-Gehalt mit der Stickstoffzahl der unvollkommenen Verbrennung, der CO₂-Gehalt mit der Stickstoffzahl der vollkommenen Verbrennung, der O₂-Gehalt mit der Stickstoffluftzahl 3,762, so ist die Summe dieser Prodd. gleich der bei der Verbrennung entwickelten N₂-Menge, sobald alles Brennbare des Brennstoffes restlos verbrannt ist. Ist die Summe kleiner, so fällt ein Teil des C unverbrannt aus, ist sie größer, so entweicht ein Teil des H₂ als reiner H₂ oder als W. unverbrannt. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. 30. 421—23. Berlin.)

WILKE.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

John Arthur Wilson, Gerberei 1876—1926. Fortschritte im Äschern, Beizen, Gerben, Fetten u. Färben in den letzten 50 Jahren werden angeführt. (Ind. and Engin. Chem. 18. 934—36. Milwaukee, Wis.)

BRAUNS.

John Arthur Wilson und Guido Daub, Die Eigenschaften von Schuhledern. I. Mikroskopische Struktur. Vff. geben eine vergleichende Zusammenstellung u. Beschreibung von verschiedenen Cr-garen u. vegetabil. gegerbten Ober-, Futter- u. Sohllederarten für die Schuhfabrikation. (18 Mikrophotographien.) Die mkr. Präparate wurden auf folgende Weise bereitet. Die Proben wurden 24 Stdn. in Cedernholzöl gebräutet, mit Xylol gewaschen, in Paraffin eingebettet u. dann Schnitte hergestellt. Die Schnitte wurden mit einer Kollodiumhaut überzogen, mit Sandelholzöl durchtränkt, mehrere Stdn. liegen gelassen, mit Xylol gewaschen u. dann eingebettet. Bei Sohlledern wurde die Lederprobe mit Ä. gewaschen, eine Woche in Kollodiumlsg. belassen, dann 12 Stdn. in Chf. u. 2 Tage in ein Xylol-Ricinusölgemisch gebracht. Schließlich wurde in Paraffin eingebettet u. geschnitten. Die 40 μ dicken Schnitte wurden wie oben weiterbehandelt. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 21. 193—98. Milwaukee, Wis. A. F. GALLUN a. Sons Co.)

LOEWE.

John Arthur Wilson und George O. Lines, Die Eigenschaften von Schuhledern. II. Chemische Zusammensetzung. (I. vgl. vorst. Ref.) Die mkr. untersuchten Leder wurden von den Vff. gemäß den Methoden der A. L. C. A. analysiert (18 Tabellen). Der W.-Gehalt der Leder bezieht sich auf ein Gleichgewicht mit einer relativen Feuchtigkeit von 50%. An Stelle des zur Fettextraktion vorgeschriebenen Petroläthers wurde Chf. verwendet. Bei Lackledern wurde nach der Fettextraktion eine solche mit Ä. u. Aceton zur Analyse des Lackes vorgenommen. H₂SO₄ wurde gemäß der vorläufigen Methode der A. L. C. A. bestimmt. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 20. 357; C. 1926. I. 1347.) (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 21. 198—206. Milwaukee, Wis. A. F. GALLUN a. Sons Co.)

LOEWE.

J. W. Lamb, Das Gerben, Färben und die Zurichtung von Formaldehydledern und Fellen. Zu 100 kg Blöße in 225—270 l W. von 35° fügt man in 4 Anteilen alle $\frac{1}{4}$ Stdn. 7,2 kg Na₂CO₃ u. 4,5 l CH₂O (40%ig.) in 36 l W. Bei leichten Häuten ist die Gerbung in 3—6 Stdn. u. bei schweren in $\frac{1}{2}$ —2 Tagen beendet; die Temp. läßt man gegen Ende der Gerbung auf 50° ansteigen. Man behandelt dann mit einer 1%ig. Lsg. von (NH₄)₂SO₄ bei 50°, schlägt über den Bock u. behandelt im Faß mit einer Lsg. von 2,25 kg weicher u. neutraler Seife u. 2,25 kg NaCl im l bei 50° 2—3 Stdn. bei leichten u. längere Zeit bei schweren Ledern. Man kann auch eine Emulsion von Tran oder Olivenöl mit Seife verwenden, man gibt dann die NaCl-Lsg. getrennt nach. Vf. ist der Ansicht, daß Alkalizusatz die Gerbung verlangsamt, u. daß ein Überschuß an CH₂O der sorgfältig entfernt werden muß, für die Brüchigkeit von Formaldehydledern verantwortlich zu machen ist. Zum Färben mit bas. Farbstoffen wird das Leder mit bas. Cr-Alaun nachgegerbt (6% Cr-Alaun + 0,75% Na₂CO₃ auf Trockengewicht). Man färbt unter Zusatz von Na₂CO₃ u. gibt 5—10% NaCl bzw. Na₂SO₄ nach. Ebenfalls mit Cr-Alaun wird nachgegerbt beim Färben mit Cr-Farbstoffen; zu der erschöpften Cr-Brühe fügt man in Portionen die Farbstofflsg. u. setzt NaHSO₄ nach. Beim Färben mit S-Farbstoffen

färbt man im Faß oder mit der Bürste unter Zusatz von Seife u. CH_2O zur Farbstofflg. Bei tieferen Färbungen setzt man NaCl nach. Zur Erhöhung der Waschechtheit wird mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CuSO_4 , u. Essigsäure nachgebeizt, nachdem die Färbungen kurze Zeit gelegen haben. Nichtfixierter Farbstoff wird durch Spülen u. Seifen entfernt. Für das Färben mit Säurefarbstoffen empfiehlt sich eine vorherige Behandlung mit Ammoniumacetat oder -formiat. (Halle aux cuirs 1926. 6—16.) LOEWE.

Robert Henry Marriott, *Eine kritische Untersuchung alter und neuer Theorien des Beizvorganges*. Vf. sieht in folgenden Funktionen der Beize die Ursache für die besondere Weichheit von Ledern aus gebeizten Blößen: in der Reinigung der Fibrillen u. Fasern von interfibrillärer Substanz u. durch den Äscher entstandenen $\text{abgebautem Kollagen}$, ferner in der Entfernung des CaO , der Herabsetzung der Quellung u. in der Entfernung des Schmutzes (Kurze Haare, Haarstümpfe, Epidermisreste, Fette u. Fettseifen). Die Entfernung bzw. den Abbau des *Elastins* sieht er nicht als wesentlich an. Er findet, daß eine Ziegenhaut, die 60 Tage in einem reinen Kalkächer gelegen hatte, mit Essigsäure entkalkt wurde u. auf $\text{pH} = 4,7$ gebracht wurde, zwar verfallen war, jedoch nicht die für gebeizte Blöße charakterist. Schlaffheit u. den charakterist. seidigen Glanz des Narbens aufwies, obwohl fast alles Elastin entfernt worden war. Die Theorie, daß die Entfernung von abgebautem Kollagen eine wesentliche Funktion der Beize ist, stützt Vf. auf einige Verss. So wurde gefunden, daß die Kollagenfasern eines Kalbfelles mit zunehmender Äscherdauer in steigendem Maße von Weigertsfärbung, die wohl zu Gelatine, aber kaum zu Kollagen Affinität hat, gefärbt wurden, bei der Beize wurde die Anfärbbarkeit wieder erheblich herabgesetzt. Wurde eine Blöße mit HCl entkalkt u. dann gebeizt, so resultierte zwar ein härteres Leder als bei einer normalen Enzymbeize, jedoch ein weicheres als bei einer Entkalkung mit HCl allein. Wurden entkalkte Blößen mit einer 1%ig. Pepsinlg. 1 Stde. bei 37° behandelt u. dann gegerbt, so erhielt man ein horniges Leder, wurde dagegen nach der Pepsinbehandlung noch gebeizt, so war das entstehende Leder durch besondere Weichheit ausgezeichnet. (Journ. Internat. Soc. Leather Trades' Chemists 10. 132 bis 142.) LOEWE.

Max Bergmann, Dresden, *Verfahren zum Enthaaren von Häuten und Fellen*. Man behandelt die Häute oder Felle mit einem Gemisch aus $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ oder anderen NH_4 -Verbb. schwacher Säuren u. Si Silicaten. — Das fertige $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ kann auch durch Mischungen von Na_2S u. NH_4 -Salzen, wie NH_4Cl , ersetzt werden. — Diese Äscherfl. enthaaren die Häute u. Felle binnen weniger Stdn. vollständig, ohne die Hautsubstanz u. die Haare zu schädigen. Z. B. werden *Schaffelle* vollständig von einer Äscherfl. bedeckt, die in 1 cbm W. 50 l Wasserglaslg. des Handels mit 30—35% SiO_2 u. 20 l einer $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lsg. mit 25—30% $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ enthält. Nach mehrmaligem Bewegen der Felle während 5—6 Stdn. lassen sich die Wollhaare leicht entfernen. Die Enthaarung läßt sich noch verbessern, wenn man die Fl. 1—2 Tage einwirken läßt. Der Narben wird in keiner Weise geschädigt, sondern wird in sehr reinem Zustande gewonnen. Die Wolle ist von bemerkenswerter Weichheit u. gutem Griff u. enthält das Elastin in unveränderter Form. (E. P. 236 543 vom 25/6. 1925, ausg. 26/8. 1926. D. Prior. 2/7. 1924. F. P. 600 139 vom 27/6. 1925, ausg. 30/1. 1926. D. Prior. 2/7. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Max Bergmann, Eugen Immendorfer und Alice Immendorfer, Dresden, *Verfahren zum Enthaaren von Häuten und Fellen*. (A. P. 1 599 358 vom 13/9. 1924, ausg. 7/9. 1926. D. Prior. 19/9. 1923. — C. 1926. II. 1719 u. vorst. Ref.) SCHOTTL.

Johannes Hell, Esslingen, Württemberg, *Behandeln von Häuten oder Fellen vor dem Gerben*. Die Häute oder Felle werden mit Sulfitcelluloseablauge oder den aus ihr erhältlichen Prodd. behandelt. — Z. B. werden *Rohhäute*, nachdem sie von dem außen anhaftenden Schmutz befreit sind, in mit W. verd. Sulfitcelluloseablauge ca. 2 Stdn.

geweicht, hierauf in reinem W. gespült, dann in üblicher Weise enthaart, entfleischt, geschwellt, gebeizt, gegerbt u. zugerichtet. Die Weichfl. kann mit baktericiden Stoffen, wie Lysol, oder mit Salzen, wie $ZnCl_2$, versetzt werden. Bei Verwendung von roher Sulfitcelluloseablauge wird diese mit CH_3CO_2H , HCO_2H oder Milchsäure bis zur deutlich sauren Rk. versetzt. Die Ablauge dringt gleichmäßig in die Rohhaut ein, weicht sie schnell, verhindert den Verlust an wertvoller Hautsubstanz u. erleichtert die Lockerung u. Entfernung der Haare beim Äschern. Sie kann auch mit HCO_2H , CH_3CO_2H , Milchsäure oder Oxalsäure gemischt zum Entkalken der geäscherten Häute Verwendung finden. (E. P. 255 566 vom 1/5. 1925, ausg. 19/8. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gerbmittel* nach D. R. P. 420 647, 1. dad. gek., daß in diesen die aus fossilen Stoffen pflanzlicher Herkunft durch Behandlung mit Oxydationsmitteln, wie HNO_3 oder nitrosen Gasen, erhaltlichen Oxydationsprodd. durch die aus verkohlten pflanzlichen Stoffen durch Behandlung mit Oxydationsmitteln darstellbaren Oxydationsprodd. ersetzt sind. — 2. dad. gek., daß in diesen die CH_2O -Kondensationsprodd. von Naphthalinsulfosäuren oder deren Salze ganz oder teilweise durch andere synthet. Gerbstoffe mit einer oder mehreren Sulfogruppen im Mol. oder deren Salze ersetzt sind. — Z. B. wird das trockene, durch Oxydation von *Holzkohle* mit HNO_3 gewonnene *Oxydationsprod.* mit dem *Na-Salz* des CH_2O -Kondensationsprod. von *Naphthalinsulfosäure* innig vermischt. Das Gemisch gibt ein *hellrotbraunes Leder* von guter Fülle. — Helle Leder erhält man auch bei teilweisem oder vollständigem Ersatz der CH_2O -Kondensationsprodd. der Naphthalinsulfosäuren in den Gemischen mit *Holzkohle*-, *Braunkohle*-, *Steinkohle*- oder *Torfoxydationsprodd.* durch die *Kondensationsprodd.* aus: *Naphthalinsulfosäure* u. *S*, — *Naphthalinsulfosäure*, *S* u. *Phenol*, — *Naphthalinsulfosäure* u. *Glykolsäure*, — oder aus *Kresolsulfosäure* u. CH_2O , wobei das Gerbbad zweckmäßig bis zu einem geeigneten Säuregrad anneutralisiert wird. Z. B. gibt ein Gemisch aus gleichen Teilen einer 20%ig. Lsg. des durch Oxydation von *Braunkohle* mit HNO_3 gewonnenen *Gerbstoffes* u. einer konz. Lsg. des *Kondensationsprod.* von *Kresolsulfosäure* mit CH_2O nach Verd. mit W. ein gut gefülltes *Leder* von *hellbrauner Außenfarbe*. (D. R. P. 433 163 Kl. 28a vom 26/8. 1924, ausg. 20/8. 1926. Zus. zu D. R. P. 420 647; B. 1926. I. 2279 [Bad. Anilin- & Soda-Fabr.]) SCHOTTLÄNDER.

Robert Meyer, Hannover, Deutschland, *Verbinden von Leder mit Kautschuk*. Man trocknet das zerkleinerte Leder etwa 24 Stdn. auf etwa 50° u. vermischt es dann unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit einer dünnfl. Kautschuklsg. Nach dem Vermischen mit Schwefel wird vulkanisiert, die Mischung dient zur Herst. von Schuhsohlen usw. (A. P. 1 598 246 vom 19/10. 1925, ausg. 31/8. 1926. D. Prior. 1/8. 1923.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung gerbender Stoffe* aus fossilen u. recenten Stoffen pflanzlicher Herkunft (wie *Steinkohle*, *Braunkohle*, *Humuskohle* oder *Torf*) u. Oxydationsmitteln, insbesondere HNO_3 oder nitrosen Gasen, dad. gek., daß man die kohlehaltigen Rohstoffe vor der Oxydation von ihrem Fe-Gehalt ganz oder weitgehend befreit. — Z. B. wird feingepulverte Fe-haltige *Braunkohle* mit ca. 20%ig. H_2SO_4 unter Rühren bei erhöhter Temp. so lange erwärmt, bis eine Probe sich nach dem Filtrieren u. Waschen als nahezu Fe-frei erweist. Man filtriert, wäscht mit W. nach u. verarbeitet den Rückstand feucht oder getrocknet, auf *Gerbstoff* weiter. Die Entfernung des Fe hat einerseits den Vorteil, daß die Ausbeute an Gerbstoff bei der Oxydation erheblich erhöht wird, u. daß die Gerbstoffe, auch in Kombination mit pflanzlichen Gerbextrakten, wie *Eichenholzextrakt*, wesentlich hellere Leder liefern als die nicht vom Fe befreiten Gerbstoffe. (D. R. P. 433 162 Kl. 28a vom 29/6. 1924, ausg. 20/8. 1926.) SCHOTTLÄNDER.