

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II.

Nr. 22.

1. Dezember.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Wilder D. Bancroft, *Das Wassergleichgewicht*. Die Bedeutung des Gleichgewichts $n H_2O \rightleftharpoons (H_2O)_n$ für die Peptisation von Gelatine durch Salze, die Änderung der Dissoziationskonstante von Elektrolyten mit der Konz., die Wrkg. von Neutralsalzen auf die p_H wird besprochen. Die potentiometr. u. mittels Indicatoren bestimmten p_H -Werte hängen beide von dem Potential des H^+ -Ions u. nicht nur von seiner Konz. ab. Vf. lehnt die rein formale Behandlung von Gleichgewichten durch Einführung der Aktivitätskoeffizienten ab. (Journ. Physical Chem. 30. 1194—1201. Cornell Univ.) KRÜGER.

Ernst Jänecke, *Etwas über Phasengleichgewichte bei Sulfaten*. II. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 151. 289; C. 1926. I. 2870.) Vf. hält seine Bedenken gegen die Darst. des Systems $Pb-S-O$ nach SCHENCK (S. 522) aufrecht, da außer Pb auch O im Dampf vernachlässigt sei. Es werden 2 neue Figuren der Dampfdrucke bei ca. 800° bzgl. der Zus. SO_2-SO_3 unter Vernachlässigung von Pb gegeben, wobei beide Annahmen, die von SCHENCK u. die von REINDERS über die Art der Bodenkörper berücksichtigt werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 155. 291—97. Heidelberg.) DERSIN.

Georg-Maria Schwab und **Erich Pietsch**, *Thermische Spaltung von Methan am Glühdraht*. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 430—34. — C. 1926. II. 687.) R. SCHM.

P. L. Robinson und **H. C. Smith**, *Die absolute Dichte und der Ausdehnungskoeffizient von Siliciumtetrachlorid*. Vf. korrigieren ihren Wert für die D. von $SiCl_4$ (vgl. S. 1840), indem sie auch den Ausdehnungskoeffizienten des benutzten Durosilglases berücksichtigen. Es ergibt sich dann für die D. von $SiCl_4$ $1,481461 \pm 0,000020$ u. für den therm. Ausdehnungskoeffizienten $0,0014048 \pm 0,0000022$. (Nature 118. 303. Newcastle-upon-Tyne, Armstrong Coll.) JOSEPHY.

Eligio Perucca, *Oberflächenspannung und Krystallflächen*. Die Theorien von GIBBS-CURIE u. BORN, aus denen eine verschiedene Oberflächenspannung ungleichwertiger Krystallflächen folgt, werden diskutiert. Die Existenz einer amorphen Oberflächenschicht im Sinne von BEILBY könnte, auch bei monomolekularer Dicke, zu konstanten Werten der Oberflächenspannung führen. Die Ggw. einer solchen Schicht müßte mit der DEBYE-SCHERRER-Methode nachweisbar sein. Vf. vergleicht die Oberflächenspannung verschiedener Flächen, indem er photograph. die Kontaktwinkel α bestimmt, die ein aus einem Stalagmometer fallender Hg -Tropfen mit den Oberflächen bildet. Frisch poliertes, einige Tage der Luft ausgesetztes, schwach paraffiniertes oder berußtes Glas gibt hierbei deutliche Unterschiede, ebenso frische u. einige Tage alte Spaltflächen von Orthoklas bzw. Gips u. in gleicher Weise polierte Flächen verschiedener Stahlsorten; an frischen Spaltflächen (0 0 1) u. (0 1 0) von Orthoklas ist dagegen α gleich. (Atti della R. Acad. delle Scienze di Torino 61. 634 bis 650. Torino, R. Scuola d'Ingegneria.) KRÜGER.

W. E. W. Millington und **F. C. Thompson**, *Plastische Verformung von Metalleinkristallen*. Antwort an GOUCHER (Nature 118. 157; C. 1926. II. 2142). (Nature 118. 409—10. Manchester.) LÜDER.

K. Hrynakowski, *Beobachtungen zur rhythmischen Krystallisation von Kalialaun*. (Ztschr. f. Krystallogr. 64. 156—59. Poznan.) ENSZLIN.

Friedrich Rinne, *Thermotaxie als Problem der orientierten Krystallisation*. Unter *Thermotaxie* ist die regelmäßige Anordnung von feinkörnlichen Massenteilchen unter dem Einfluß von Wärmeströmungen zu verstehen. Es handelt sich dabei nicht um den Transport von Massenteilchen, sondern nur um die Fortpflanzung von Bewegungsimpulsen (Energie). Prakt. angewandt wurde dies von STÖBER (Ztschr. f. Krystallogr. **61**. 229; C. 1925. I. 2394) zur Züchtung großer Einkristalle. Auch auf die fertig gebildeten Krystalle wird noch ein richtender Einfluß ausgeübt. Als Beispiel wird ein künstliches MgO-Schmelzprod. angeführt, bei dem die Spaltflächen ungefähr senkrecht zur Abkühlungsfläche gehen. (Ztschr. f. Krystallogr. **64**. 71—75.) ENSZLIN.

Friedrich Rinne, *Orthotropie und im besonderen Thermotropie als Problem der orientierten Krystallisation*. Der Inhalt deckt sich mit dem des vorst. Ref. (Ber. Sächs. Ges. Wiss. Math.-phys. Kl. **78**. 89—92. Leipzig, Univ.) ENSZLIN.

Emil Baur, *Über die Phasen im ternären System Eisenchlorid-Eisenoxyd-Wasser*. Überblick über die von E. STIRNEMANN, Neues Jahrb. für Mineral., Beilage-Bd. **52A**. 334—77 [1925], dargelegten Unterss. betreffend die Erforschung des Systems Eisenchlorid—Wasser über sehr weite Bereiche der Temp. u. des Druckes. Das System ist dadurch ausgezeichnet, daß außer der doppelten Umsetzung des FeCl_3 mit W. noch eine einfache Umsetzung des FeCl_3 mit Fe_2O_3 zu berücksichtigen ist. Das dabei entstehende Rk.-Prod. ist FeOCl . (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 428—30. Zürich, Techn. Hochsch.) R. SCHMIDT.

S. K. Kulkarni Jatkar und **H. E. Watson**, *Die Bildung von Äther durch feste Katalysatoren*. (Vgl. S. 1188.) I. Teil. Umwandlung von Alkohol in Äther. Der verwendete Alkohol war ein 88%ig. Handelsprod. Bei den Vorverss. wurden 50 ccm/Stde. in das elektr. auf 300° erwärmte Katalysatorrohr dest. Einzelheiten der Verss. sind aus den zahlreichen ausführlichen Tabellen des Originals zu erschen. *Tonerde*. Darst. nach SENDERENS (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 229; C. 1909. I. 908), wirkt von 260° ab, die Umwandlung in Ä. erreicht 28% bei 320°. Äthylen tritt nicht auf. Wird der Kat. [= Katalysator] auf 450° erhitzt, so steigt die Wirksamkeit anfänglich, dafür wird das Prod. unrein, bei 310° entsteht *Athylen*. Quantitative Umwandlung von A. in Ä. (SENDERENS, l. c.) ist mit den Verss. der Vff. nicht zu vereinbaren. — Nach dem Bayerverf. dargestellte Tonerde ist unwirksam. — Eine Wiederholung der Verss. von ENGELDER (Journ. Physical Chem. **21**. 676; C. 1921. III. 763), mit auf Bimsstein gefällter Tonerde ergab ebenfalls keine B. von Ä. — *Bas. Aluminiumsulfat* (WILLIAMSON, Journ. Physical Chem. **27**. 284; C. 1923. III. 1596) ist unwirksam. — Wasserfreies *Aluminiumsulfat* wurde mit einer sd. gesätt. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. gemischt, der steife Brei auf 200—220° erhitzt; die harte M. zerkleinert, gesiebt u. der Gries verwendet. Gibt bei 200° 31%, bei 225° 70% Ä., bei 50 ccm/Stde., die Ausbeute geht bei höheren Temp. zurück; Optimum 230—235° bei 100 ccm/Stde. Der gebrauchte Kat. ist dunkel gefärbt. — *Chromalaun*, Darst. ähnlich wie $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, ist weniger wirksam als dieses, wirkt aber besser als Tonerde. — *Magnesiumsulfat* wirkt bis 300° nicht; bei dieser Temp. entstehen Spuren von Ä. — Die meisten Verss. wurden mit *Kaliumalaun* ausgeführt. Die Entwässerung muß bei Temp. unterhalb 250° durchgeführt werden. Verf. (A). Man erhitzt 2 Stdn. auf 200—220°, zerkleinert die Schmelze u. erhitzt nochmals 2 Stdn. auf 200—220°. Entgegen MAILHE u. GODON (Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 565; C. 1920. I. 561) hält Alaun unterhalb 200° auch bei langem Erhitzen $1\text{H}_2\text{O}$ zurück. Das Verf. liefert ein sehr zerreibliches Prod. u. viel Staub. Verf. (B). Der bei (A) abfallende Staub wird mit geschm. Alaunkristallen gemischt 1 Stde. auf 210° erhitzt, zerkleinert u. der Gries nochmals bei 210° entwässert. Verf. (C). Alaun wird mit Kieselgur zusammengemahlen oder Kieselgur zu der sd. Alaunlsg. gesetzt u. das Gemisch auf 200—220° erhitzt. Ebenso wurde Bimsstein angewendet. — Der Alaun-Kat. (A) nimmt bei 200° W. auf u. verliert dadurch seine Wirksamkeit, er wird durch Entwässern regeneriert. Der Kat. (B) gibt in frischem

Zustand bei 200° 73—79% Ä., Überlützen setzt die Wirksamkeit herab wegen Änderung der Korngröße. Vorheriges Erwärmen setzt ebenfalls die Wirksamkeit herab u. zwar um so mehr, je höher die Temp. ist; wird zuvor auf 450—500° erhitzt, so geht die Wirksamkeit ganz verloren. Vff. erklären dies durch die Änderungen der Oberflächenbeschaffenheit. Bei der Rk.-Temp. (200—210°) bleibt die Wirksamkeit konstant; ein Kat., der 2½ Monate auf 200° gehalten wurde, arbeitete dauernd zufriedenstellend, trotz Dunkelfärbung. — Bimsstein- oder Kieselgurzusätze — Kat. (C) — erhöhten die Wirksamkeit nicht. — Der Kat. (B) diente zu den übrigen Verss.

Einfluß der Rk.-Temp.: Die Rk.-Geschwindigkeit steigt von 200—230° mit der Temp., bei 235° geht die Wirksamkeit des Kat. schwach, bei 250° merklich zurück unter dauernder Schädigung des Kat. Temp.-Optimum ist 225—230° mit 75% Umwandlung bei 100 ccm A./Stde. für 100 g Kat. Bis 270° tritt kein Äthylen auf, bei 275° entstehen 20 ccm/min., bei 300° 100 ccm/min., bei höheren Temp. stürm. Entw. Bei 360° wird der Alaun durch A. zers. unter B. von Schwefel u. flüchtigen S-Verbb. Das Rk.-Prod. gibt bei der Dest. eine bei 25—29° sd., mercaptanähnlich riechende Fl. — Bei 190—195° nimmt der Kat. W. auf, die Wirksamkeit kann durch Erhitzen des Rk.-Gefäßes auf 200—210° wieder hergestellt werden. — Einfluß der Alkoholkonz. Bei 225—230° ist das Umwandlungsverhältnis bei geringeren Durchsatzgeschwindigkeiten ziemlich unabhängig von der Konz. des A. (95, 88, 80, 70%). Bei höheren Geschwindigkeiten geht das Umwandlungsverhältnis zurück, aber die Gesamtausbeute steigt. Bei 88%ig. A. ist von 20—130 ccm/Stde. das Umwandlungsverhältnis ca. 75%, die Gesamtausbeute der Geschwindigkeit proportional. Bis 200 ccm/Stde. steigt die Gesamtausbeute; bei weiterer Steigerung geht sie stark zurück. Das Maximum betrug 64 g Ä. für 100 g Kat. Bei Verss. mit A.-Ä.-W.-Gemischen ist das Umwandlungsverhältnis höher als bei Systemen, in denen für Ä die entsprechende Menge W. eingesetzt ist. — Verss. in größerem Maßstab. Mit 2 kg Kat. in einem Gefäß wurden bei 2 l A. pro Stde. 72% umgewandelt, pro Minute entstanden 1—2 ccm Gas (Ätherdampf u. Äthylen). Der gebildete Ä. enthielt keine Verunreinigungen außer W. u. A. Mit 10 kg Kat. erhielten die Vff. aus 10 l A. (88%) pro Stde. 5 l Ä. — Zur Darst. des Kat. für die Großverss. wurde gepulverter Alaun bei 80° bis 30% Gewichtsverlust getrocknet, dann auf 100°, u. unter stetem Rühren auf 160—180° erhitzt; die Krystalle schm. u. geben mit dem wasserfreien Pulver harte Körner, die bis 200° nicht schm.

II. Teil. Gleichgewicht in der Rk. $2C_2H_5OH \rightleftharpoons (C_2H_5)_2O + H_2O$. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante nach dem Nernstschen Wärmetheorem ist nicht möglich wegen Mangel an zuverlässigen Daten. Aus den Verss. über B. von Ä. aus A. durch den Alaunkatalysator u. weiteren Verss. über B. von A. aus Ä. u. H₂O berechnen sich sehr schwankende Werte, z. B. 5,6, 7,0, 8,9, 10,0, 11,1, weil geringe Fehler in der Best. der Zus. des Rk.-Prod. das Resultat sehr verändern. (Journ. of the Indian Inst. of Science Serie A. 9. 71—109 mit 4 Tafeln. Bangalore, Indian Inst. of Sc.)

OSTERTAG.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

W. J. Jackson, *Durch Beschießung mit positiven Ionen hoher Beschleunigungen bedingte Sekundäremission von Metallen.* Ein nach der Methode von KUNSMAN (Journ. Physical Chem. 30. 525; C. 1926. I. 3586) erzeugter K⁺-Ionenstrahl wird in einem Faradayzylinder gesammelt. Eine Antikathode aus Al, Ni oder Mo kann durch eine elektromagnet. Vorr. in den Strahlengang vor der Eintrittsöffnung des Zylinders eingeschoben werden, wodurch sich aus der gemessenen Stromdifferenz die prozentuale sekundäre Elektronenemission ergibt. Eine 0,5% sekundäre Emission ließ sich noch nachweisen. Hitzebehandlung setzt die sekundäre Emission herab. Die niedrigsten meßbaren Werte nach Hitzebehandlung werden bei Al bei einer Geschwindigkeit der positiven Ionen von 200 Volt, bei Ni bei 300 u. bei Mo bei 600 Volt

gefunden. Bei 1000 Volt sind die Werte für Al, Ni u. Mo bezw. 7,0%, 4,2% u. 3,8%. Ohne Hitzebehandlung sind die Werte etwa das Doppelte. Die Geschwindigkeit der Sekundärelektronen ist gering, ein verzögerndes Feld von einem Bruchteil eines Volts genügt, um nahezu alle anzuhalten. Ein transversales magnet. Feld gestattet die Trennung von Sekundärelektronen u. reflektierten positiven Ionen. Bei Al werden keine reflektierten Ionen gefunden, bei Ni u. Mo sind es weniger als 2%. Aus der Abhängigkeit von der Oberflächenvorbehandlung ergibt sich, daß die bei Beschießung mit positiven Ionen als Elektronenemission des Metalls gemessene Emission in Wirklichkeit die der an der Oberfläche absorbierten Gase ist. (Physical Review [2] 28. 524—30. Princeton [N. J.], Palmer Physic. Lab.) LESZYNSKI.

Myron S. Glass, *Temperaturabhängigkeit der Leistungsfähigkeit von oxydbedecktem Platin*. In einer Western Electric VT2-Röhre (mit oxydbedecktem Pt) wird mit einem Plattenpotential von 110 Volt bei 950° der Elektronenstrom gemessen, nachdem die Kathode vorher während 5 Min. auf eine Temp. zwischen 950 u. 1200° erhitzt war. Es ergibt sich ein Maximum bei ca. 1130° mit annähernd s. Abfall nach beiden Seiten. Positive Ionenströme treten erst etwas oberhalb 1130° auf. Die Ergebnisse stehen mit der Theorie in Einklang, daß die thermionische Wirksamkeit des oxydbedeckten Pt durch eine dünne Schicht von metall. Ba oder Sr bedingt ist. (Physical Review [2] 28. 521—23. Univ. of Chicago.) LESZYNSKI.

N. v. Raschevsky, *Zur Theorie des Thermioneneffektes*. II. Mitt. (I. vgl. S. 699.) Vf. stellt fest, daß es mathemat. u. thermodynam. ident. ist, ob man das Problem des *Thermioneneffektes* behandelt, indem man von den Eigenschaften der Elektronen im Innern des Metalls ausgeht, oder ob man die Elektronenemission als Oberflächen-effekt behandelt. Vf. diskutiert die Bedingungen dafür, daß die Konstante *A* in der Richardsonschen Formel universelle Bedeutung hat. Die Zusammenhänge mit der Theorie der metall. Leitung werden erörtert. (Ztschr. f. Physik 39. 159—71. East Pittsburgh [Pa.].) LESZYNSKI.

L. Myssowsky und **L. Tuwim**, *Unregelmäßige Intensitätsschwankungen der Höhenstrahlung in geringer Seehöhe*. (Vgl. S. 862.) Vff. finden bei 8-tägigen Beobachtungen mit dem Kolhörsterschen Elektroskop 102 cm unter der W.-Oberfläche einer 4,7 m tiefen Stelle eines Nawaarmes Schwankungen der Strahlungsintensität, die symmetr. zum Atmosphärendruck verlaufen u. durch die Abhängigkeit der Absorption in der Atmosphäre von Luftdruckschwankungen zu erklären sind. Vff. betonen die Notwendigkeit, bei vielen Verss. über die Höhenstrahlung die Druckschwankungen zu berücksichtigen. (Ztschr. f. Physik 39. 146—50. Leningrad, Radiuminst. d. Akad. d. Wissensch.) LESZYNSKI.

Otto Hahn, *Gesetzmäßigkeiten bei der Fällung und Adsorption kleiner Substanzmengen und ihre Beziehung zur radioaktiven Fällungsregel*. (Nach gemeinsam mit **O. Erbacher** und **Frl. N. Feichtinger** ausgeführten Verss.) Die Unters. des Verh. von Radiumelementen bei Fällungsrrk. führte zu Ergebnissen, die mit der Fajansschen Fällungsregel nicht im Einklang stehen. So wurden bei der Fällung von HgJ_2 u. Hg_2Cl_2 in Anwesenheit von *ThB* (Blei) trotz der Schwerlöslichkeit des Bleijodids bezw. -chlorids diese nicht mit dem HgJ_2 u. Hg_2Cl_2 ausgefällt. Gleiche Resultate wurden erhalten bei der Fällung von *Kupferfumarat* bei Anwesenheit von *ThX* (Radium) u. *ThB* sowie von *Uranylsulfat* in Ggw. von *UX* (Thorium). Auch bei Krystallisationsverss. von *Gips* bei Anwesenheit von *ThX* u. *ThB* waren die Krystalle bis auf wenige Prozente frei von $BaSO_4$ bezw. $PbSO_4$. Die Ergebnisse zwingen zu einer Modifizierung der Fällungsregel. Vf. stellt den Satz auf, daß ein Element nur dann aus beliebig großer Verdünnung mit einem krystallisierenden Nd. ausgefällt wird, wenn es in das Krystallgitter des Nd. eingebaut wird, also Mischkrystalle mit den Ionen des krystallisierenden Nd. bildet. Tut es dies nicht, dann bleibt es im Filtrat, auch wenn seine Verb. mit

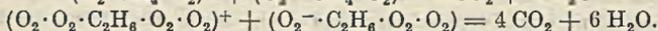
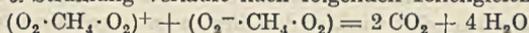
dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters in dem betreffenden Lösungsm. beliebig schwer löslich ist. Die fraktionierte Krystallisation der Radium-Bariumhalogenide beweist, daß bei Substanzen, die zur Mischkrystallbildung befähigt sind, das Radioelement auch mit II. Ndd. ausfällt. Umgekehrt ist anzunehmen, daß auch in solchen Fällen, wo ein Radioelement mit einem sl. Nd. quantitativ ausfällt, der Schluß auf B. von Mischkrystallen gezogen werden kann, auch wenn diese bisher unbekannt sind.

Prinzipiell verschieden hiervon ist die *Adsorption* kleiner Substanzmengen, das Mitreißen löslicher Verb. durch sl. Ndd., wenn diese in oberflächenreicher Form mit entsprechender elektr. Ladung hergestellt werden. Hierbei handelt es sich um reine Oberflächenadsorption, nicht um einen Einbau in das artfremde Gitter. So wird bei der schnellen Fällung von *Gips* in Ggw. von *ThB* durch A. bei Überschuß von SO_4 -Ionen fast das gesamte *ThB* adsorbiert; wird der *Gips* dagegen positiv aufgeladen (Ca-Ionen) so bleibt trotz der oberflächenreichen Form, in der der *Gips* ausfällt, das *ThB* zum größten Teil gelöst. Analoge Resultate erhält man bei der Fällung von *Gips* bei Anwesenheit von *ThX* durch A. Vf. stellt daher den Satz auf: Ein Element wird aus beliebig großer Verdünnung an einem Nd. (Adsorbens) dann adsorbiert, wenn dem Nd. eine der Ladung des zu adsorbierenden Elementes entgegengesetzte Oberflächenladung erteilt worden u. die adsorbierte Verb. in dem vorliegenden Lösungsm. schwer löslich ist. Auch wenn in dem Lösungsm. das Löslichkeitsprodukt des Elementes mit dem entgegengesetzt geladenen Ion des Nd. nicht erreicht ist, so wird nach dieser Auffassung an der Grenzfläche das Löslichkeitsprod. überschritten, u. die Voraussetzungen für die Adsorption sind gegeben. — Bei der Fällung von *AgJ* bei Anwesenheit von *ThB* u. überschüssigem *KJ* wird in analoger Weise ein großer Teil des *ThB* an dem negativ geladenen *AgJ* adsorbiert. Bei stark erhöhter *KJ*-Menge tritt jedoch Umkehrung des Effektes ein. Als Ursache dieser Erscheinung ist anzunehmen, daß durch den großen Überschuß an Jodionen entweder die Ladung des Nd. oder diejenige des Bleis in der Lsg. umgekehrt wird, so daß diese negativ geladene komplexe Pb-Ionen enthält, die an dem negativ geladenen *AgJ* nicht mehr adsorbiert werden können. Fällungsverss. von *AgJ* u. *AgCl* in Ggw. von *ThB* bei Überschuß von Ag-Ionen nahmen den erwarteten Verlauf; es trat keine Adsorption ein. — Wesentlich kompliziertere Verhältnisse treten auf bei der Anwendung der Adsorptionsregel auf die Ausfällung der *Hydroxyde*. Es traten Erscheinungen auf, die mit den von PANETH (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 121. 2193 [1912]; 122. 1079 [1913].) beobachteten in Beziehung stehen, wonach Radioelemente, wie *ThC*, *Po* u. *ThB* in NH_4OH -Lsg. in eine Art kolloiden Zustand überzugehen scheinen. Das *ThB* wird bei der unvollständigen Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mit NH_4OH in unkontrollierbarem Betrage niedergeschlagen, selbst wenn es ursprünglich von dem Eisenhydroxyd nicht adsorbiert worden ist u. obgleich das gefällte Hydroxyd positive Ladung hat. Auch daß das $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bei der Fällung mit *NaOH* das *ThB* vollständig adsorbiert, trotz seiner starken positiven Ladung, läßt den Schluß auf die Wirksamkeit besonderer Oberflächenkräfte bei den Hydroxyden zu. Auch bei der Fällung *ThB*-haltiger Eisenlsg. mittels überschüssiger *NaOH* geht das *ThB* immer u. quantitativ in den Nd. Die Vorgänge bei der Adsorption an den oberflächenreichen Hydroxyden lassen im Gegensatz zu den Ergebnissen bei den oberflächenreichen Salzen bisher noch keine eindeutige Erklärung zu. Die allgemeine Gültigkeit der ausgesprochenen Gesetzmäßigkeiten bei der Fällung u. Adsorption kleiner Substanzmengen wird durch eine Reihe von Literaturangaben im Original erwiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2014—25. Dahlem.) SIEBERT.

Hans Fränzl, *Die Emissionsrichtung sekundärer β -Strahlen*. Vf. benutzt die Geigersche Zählmethode zur Unters. der sekundären β -Strahlung, die an *Kohle* u. *Pb* von den harten γ -Strahlen des *Ra C* ($\lambda = 0,02 \text{ \AA}$) ausgelöst wird. Trotzdem es sich nicht vermeiden ließ, daß der Nulleffekt im allgemeinen größer war als der zu

messende Effekt, konnte durch Zählung von 2000—6000 oder noch mehr Elektronen der mittlere Meßfehler auf 5—10% herabgedrückt werden. Es wurde zum Teil mit feststehendem Sekundärstrahler gearbeitet, zum Teil wurde dieser so mitgedreht, daß er stets senkrecht zur jeweiligen Beobachtungsrichtung stand. Die Richtungsverteilungskurven zeigen, daß bei Kohle nur Rückstoßelektronen auftreten, während bei Pb Photoelektronen vorhanden sind, die auch durch Absorptionsmessungen nachgewiesen werden. Für Pb ist die Asymmetrie (das Verhältnis der Austrittsstrahlung zur Einfallsstrahlung) = 2,1. Die nach der Ionisationsmethode hierfür erhaltenen niedrigeren Werte erklären sich daraus, daß das gemessene differentielle Ionisationsvermögen für die langsamere Einfallsstrahlung größer ist als für die Austrittsstrahlung. Die Ergebnisse stehen mit den bestehenden theoret. Vorstellungen in Übereinstimmung. (Ztschr. f. Physik 39. 92—105. Charlottenburg, Physik.-Techn. Reichsanst.) LESZ.

S. C. Lind und D. C. Bardwell, *Die chemische Wirkung von durch α -Teilchen erzeugten Gasionen*. IX. *Gesättigte Kohlenwasserstoffe*. (VIII. vgl. S. 981.) Vff. setzten ihre Unterss. über die Wrkg. von α -Teilchen auf gesätt. KW-stoffe unter Verwendung des früher beschriebenen Verf. fort. Es ergab sich, daß bei Äthan, Propan u. Butan eine Abspaltung von Wasserstoff u. Methan (ca. 5 H₂: 1 CH₄) u. eine Kondensation unter B. gasförmiger, fl. oder fester höherer KW-stoffe stattfindet, die der gesätt. u. ungesätt. Reihe angehören. Bei Methan wird nur Wasserstoff abgespalten. Je höher das Mol.-Gew. des Ausgangs-KW-stoffs ist, je rascher werden fl. oder feste Materialien erhalten, sofern die Fil. genügend bestrahlt werden. Die Analyse der gasförmigen Prodd. ergab die Ggw. von gesätt. Gliedern, die höheres oder niedrigeres Mol.-Gew. als der Ausgangs-KW-stoff hatten. Ungesätt. Verbb. wurden nicht gefunden, was darauf hindeutet, daß sich ungesätt. KW-stoffe in statu nascendi kondensieren, da die erhaltenen Fil. zu einem erheblichen Prozentsatz aus ungesätt. KW-stoffen bestehen. Die Oxydation von Methan u. Äthan durch Sauerstoff unter dem Einfluß von α -Strahlung verläuft nach folgenden Ionengleichungen:



Experimentell wurde beim Methan 1,5 CO₂ u. 3 H₂O u. beim Äthan 3 CO₂ u. 4,5 H₂O gefunden, also in jedem Falle 75% der berechneten Werte. Die Oxydation von Propan u. Butan ist nicht vollständig, denn es treten fl. Oxydationsprodd. außer W. auf. Bei einem Vers., bei dem ein Überschuß an Methan gegenüber Sauerstoff vorhanden war, schien es, als ob der Überschuß an Methan mit der gebildeten CO₂ reagiert. Ein mit 1 CH₄: 1 CO₂ vorgenommener Vers. bestätigte diese Annahme: Es traten Fl.-Tröpfchen, die nicht W. zu sein schienen, u. später eine wachsartige M. auf. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2335—51. Washington [D. C.])

KINDSCHER.

Jacques Errera und Victor Henri, *Studie über einige chemische Reaktionen, hervorgerufen durch Einwirkung der β - und γ -Strahlen des Radiums auf Körper im Dampfzustand*. In eine evakuierte Röhre, in der sich 500 mg Ra-Bromid in Glasröhren befinden, wird der Dampf verschiedener Substanzen (u. evtl. durch eine zweite Zuführung H₂ oder O₂) unter einem bestimmten Druck eingeführt. Die Einw. der β - u. γ -Strahlen auf den Dampf wird durch Photographieren des ultravioletten Absorptionsspektrums von Zeit zu Zeit kontrolliert. Das der jeweils erhaltenen Linienstärke entsprechende Gewicht der verschwindenden bzw. neu gebildeten Verbb. ist aus Kontrollverss. bekannt. Versuchsergebnisse: Die Bestrahlung bleibt auch bei längerer Dauer ohne Einw. auf C₆H₆ allein u. bei Ggw. von Pt, ferner auf ein Gemisch von C₆H₆ u. H₂, ein Gemisch von N₂ u. O₂ u. auf C₆H₅OH. Bei C₆H₅Cl u. bei einem Gemisch von C₆H₆ u. H₂ bei Ggw. von Pt ist eine geringe Einw. feststellbar, ohne Bestrahlung nicht. Bei Einw. auf ein Gemisch von C₆H₅Cl u. H₂ sind nach 22 Stdn. ca. 15% in C₆H₁₂ (nicht C₆H₆) verwandelt, Ggw. von Pt wirkt beschleunigend. Die neu entstehende gesätt. Verb. gibt keine Linien im ultravioletten

Absorptionsspektrum. Bei Einw. auf ein Gemisch von C_6H_6 u. Luft oder O_2 bildet sich C_6H_5OH , mit O_2 nach 72 Stdn. 0,1 mg Phenol aus 4,6 mg Bzl. Die Zahl der sich bildenden Moleküle ist hierbei ca. 60-mal höher als die Zahl der dieser Zeit erzeugten Ionen. Bei Einw. auf Nitrobenzol entsteht kein Bzl. (Journ. de Physique et le Radium [6] 7. 225—29.)

ERBACHER.

R. C. Gibbs und H. E. White, *Rubidium- und Caesiumartige Dubletts von „entblößten“ Atomen (Atomrümpfen)*. Im Anschluß an eine frühere Mitteilung über die K-artigen Dubletts von Atomrümpfen (vgl. S. 1826) suchen Vff. die sogenannten Regeln der regulären u. irregulären Dubletts in den auf Rb u. Cs folgenden Horizontalreihen des period. Systems nachzuprüfen. Es gelingt mittels dieser Regeln, die Lage der ($5s - 5p_2$), ($5s - 5p_2$) Dubletts von Rb_I , Sr_{II} , Yt_{III} u. Zr_{IV} , sowie der ($6s - 6p_2$), ($6s - 6p_2$) Dubletts von Cs_I , Ba_{II} , La_{III} , Ce_{IV} u. Pr_V vorauszuberrechnen u. diese mit den betreffenden, experimentell gefundenen Linien zu identifizieren, wie sie im Funktionsspektrum der betreffenden, weitgehend ionisierten Elemente auftreten. Die lineare Abhängigkeit der zu den einzelnen Dubletts gehörenden Schwingungszahlen von der Ordnungszahl gestattet einen Rückschluß auf die Größe der für obige Elemente geltenden „Abschirmungskonstanten“; letztere ergeben sich für die Reihe $Rb_I - Zr_{IV}$ zu 29,96 bis 21,95, für die Reihe $Cs_I - Pr_V$ zu 40,77—33,81. Die Ähnlichkeit der Differenzen für die Energieniveaus dieser „entblößten“ (d. h. der äußersten Elektronenschale beraubten) Atome läßt darauf schließen, daß deren Struktur in allen Fällen sich ähnelt, gleichviel, ob die bei der Ionisierung abgegebenen Elektronen den äußersten oder den nächsttieferen Quantenbahnen entstammen. (Proc. National Acad. Sc. Washington 12. 551—55. Cornell Univ.)

FRANKENBURGER.

W. Kuhn, *Breite der Absorptionslinien in bestrahltem Na-Dampf*. Es wird untersucht, ob das Aussehen der D-Linie von Na in Absorption eine Veränderung erleidet, wenn der Na-Dampf gleichzeitig mit Licht bestrahlt wird, das stark dispergiert aber noch nicht absorbiert wird. Es konnte weder eine Verbreiterung noch eine Verschiebung der Absorptionslinie beobachtet werden. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit der Folgerung aus dem Korrespondenzprinzip, die ergibt, daß bei Bestrahlung mit erreichbarer Intensität kein meßbarer Effekt zu erwarten ist, falls man die Störung durch die einfallende Lichtwelle nach der Störungstheorie in Analogie zum Quadrat. Starkeffekt berechnet. Das durch das einfallende Licht erzwungene Mitschwingen der Atome führt also keine Veränderung des Normalzustandes des absorbierenden Atoms herbei. (Ztschr. f. Physik 38. 440—42.)

STEINER.

J. B. van Milaan, *Intensitätsmessungen im Eisenspektrum*. II. (I. vgl. S. 5.) Nach der Intensitätsmessungsmethode von BURGER u. DORGELO werden die Multipletts $f' - d^2$, $\bar{d} - d$, $p' - d^2$, $f' - f^2$ u. $d' - f'$ ausgemessen. Während bei $f' - d^2$, $p' - d^2$ u. $f' - d^2$ die Summenregel gut erfüllt ist, treten bei $\bar{d} - d$ u. $f' - f$ Abweichungen auf. Die Intensitäten der gemessenen Multipletts nebst den dazwischenliegenden Fe-Linien sind in Abhängigkeit von der Stromstärke des Bogens in einer Tabelle verzeichnet. (Ztschr. f. Physik 38. 427—36.)

STEINER.

W. F. Meggers, *Multipletts im Spektrum des ionisierten Vanadiums*. II. Mitt. (I. vgl. Ztschr. f. Physik 33. 509; C. 1925. II. 1931.) Es werden neue Terme in den Quintett- u. Triplettssystemen des V^+ angegeben. Der Grundterm ist entgegen der früheren Annahme (l. c.) ein 5D -Term. Vf. zeigt an Beispielen, daß bei Rückschlüssen von den empir. gefundenen raies ultimes auf den Grundterm eines Spektrums äußerste Vorsicht geboten ist. (Ztschr. f. Physik 39. 114—22. Washington, D. C.)

LE.

J. Errera, *Optische Eigenschaften der Isomeren von Äthylenderivaten; quantitative Untersuchung der ultravioletten Absorptionsspektren der Dihalogenide des Äthylens*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 2049. 181. 548; C. 1926. I. 311. 1962.) Vf. untersucht die ultravioletten Absorptionsspektren der trans- u. cis-Verb. von α, β -Dichlor-

äthylen, α,β -Dibromäthylen, α,β -Dijodäthylen, α -Chlor- β -brom- u. α -Chlor- β -jodäthylen. Die Absorption der trans-Verbb. ist größer als die der cis-Verbb.; die Differenz steigt mit abnehmender Wellenlänge. Vf. schließt daraus, daß die Absorption am größten ist, wenn die Halogene am weitesten voneinander entfernt sind. Bei den Jodverb. kehrt sich das Absorptionsvermögen oberhalb 3000 Å um, so daß die Kurven für die trans- u. cis-Verbb. sich dort überschneiden, analog zu dem Verh. der para- u. ortho-Verb. von Dijodbenzol. (Journ. de Physique et le Radium [6] 7. 215—16.) STEINER.

G. B. Bonino, *Spektrochemische Studien im Ultrarot. X. Über den Einfluß intermolekularer Wirkungen auf die Form der ultraroten Absorptionsbanden in Flüssigkeiten.* (IX. vgl. Gazz. chim. ital. 55. 576; C. 1926. I. 587.) Vf. behandelt mathemat. den Einfluß intermolekularer Wrkgg. auf das ultrarote Absorptionsspektrum organ. Verb. im fl. Zustand, indem er die Bewegung des Elektronensystems, daß die C-H-Bindung herstellt, unter dem Einfluß der Kernladungen von C u. H u. des variablen elektr. Feldes der intermolekularen Wrkgg. auf die CH-Gruppe auf Grundlage der Quantentheorie berechnet. Es ergibt sich die Möglichkeit einer Bandenverbreiterung. (Gazz. chim. ital. 56. 278—86.) KRÜGER.

G. B. Bonino, *Spektrochemische Studien im Ultrarot. XI. Über die Doppelbande der Alkohole bei 3,0—3,4 μ .* (X. vgl. vorst. Ref.) Messungen zum Vergleich zwischen Absorptionsvermögen u. Zus. einer Verb. im fl. Zustand müssen nicht wie bei RANSOHOFF (Dissertation Berlin 1896) auf die Einheit der Schichtdicke, sondern auf die in der Schicht enthaltene Molekelzahl des absorbierenden Stoffes bezogen werden. In diesem Falle ergeben die Verss. von RANSOHOFF an *A.*, *n*-Propylalkohol, Äthylenglykol, *n*-Propylenglykol u. Glycerin, daß bei gleicher Zahl von C-Atomen die Intensität des von der OH-Gruppe herrührenden Maximums bei 3 μ mit der Einführung neuer OH-Gruppen wächst, während die maximalen Absorptionskoeffizienten der Bande bei 3,4 μ (CH-Bindung) abnehmen. Eine kleine Abweichung von dieser Regel bei *n*-Propylenglykol u. Glycerin erklärt sich wahrscheinlich durch ungenügende Reinheit des ersteren. (Gazz. chim. ital. 56. 286—91.) KRÜGER.

G. B. Bonino, *Spektrochemische Studien im Ultrarot. XII. Über die Form der Banden der Alkohole in Beziehung zur Zahl und Stellung der Hydroxyle in der Molekel.* (XI. vgl. vorst. Ref.) Vergleich der Breite der 3 μ -Bande (Differenz zwischen den Wellenlängen, die einem Absorptionskoeffizienten von halber Größe des maximalen entsprechen) bei *A.* u. Äthylenglykol einerseits, *n*-Propylalkohol, *n*-Propylenglykol u. Glycerin andererseits ergibt, daß die Einführung einer OH-Gruppe in ein primäres C-Atom bei Verb. mit 2 C-Atomen eine Bandenverbreiterung von 0,17 μ , bei Verb. mit 3 C-Atomen eine solche von 0,145 μ zur Folge hat, während die Einführung eines OH in die sekundäre C-Gruppe des Propylenglykols keinen merklichen Effekt hervorbringt. Bei gleicher Zahl von OH-Gruppen in der Molekel (Äthylen- u. Propylenglykol) ist die Bande breiter, wenn die OH benachbart sind. (Gazz. chim. ital. 56. 292—95.) KRÜGER.

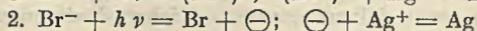
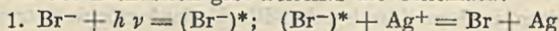
G. B. Bonino und **I. Ragazzi**, *Spektrochemische Studien im Ultrarot. XIII. Über den Gang der Absorptionskoeffizienten, die sich auf die CH-Gruppe beziehen, in den Banden der Alkohole.* (XII. vgl. vorst. Ref.) Messungen an reinem *n*-Propylenglykol (eigenes Präparat, Kp. 214°, D.¹⁸ 1,052 u. Präparat von KAHLBAUM) lieferten von denjenigen von RANSOHOFF (Dissertation Berlin 1896) abweichende Ergebnisse u. bestätigen die in der XI. Mitt. angegebene Regel. (Gazz. chim. ital. 56. 296—300. Bologna, Univ.) KRÜGER.

Max Bodenstern und **Fritz Lieneweg**, *Die Zersetzung des Jodwasserstoffs im Licht. Unabhängigkeit der Zersetzung des Jodwasserstoffs im Licht von Aggregatzustand und Temperatur und Versuche zur Deutung des Mechanismus des Vorgangs.* Die Geschwindigkeit des photochem. Jodwasserstoffzerfalls erweist sich

von 150 bis 175° als unabhängig von der Temp. Die Ausbeute bei der fl. Substanz wird zu 1,84 Molekeln je Quant ermittelt, innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmend mit WARBURGS Zahl 2 für den Gaszustand. — Für den Mechanismus des Vorganges wurde folgendes festgestellt: Eine der Rk.-Wärme der HJ-Dissoziation von 60 000 cal. entsprechende Schwelle kann nicht nachgewiesen werden, weil in diesem Spektralgebiet die Absorption prakt. Null ist. — Zusatz von Stickstoff hat nicht den geringsten Einfluß, Jod sensibilisiert den HJ-Zerfall nicht. Die Frage, ob die Umsetzung auf dem Wege $HJ + h\nu = H + J$, $H + HJ = H_2 + J$, $J + J = J_2$ oder über $HJ + h\nu = HJ^*$, $HJ^* + HJ = H_2 + J_2$ vor sich geht, kann erst durch neue Verss. im einfarbigen Licht entschieden werden, bei denen Umsatz u. Absorption sowohl im HJ wie im J_2 ermittelt werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 119. 123—38. Berlin, Univ.)

CASSEL.

J. Eggert, *Zusammenfassender Bericht über die Vorgänge bei der Belichtung der Silberhalogenide.* (Vgl. EGGERT u. NODDACK (Ztschr. f. Physik 20. 299. 31. 922; C. 1924. I. 855. 1925. II. 631), MEIDINGER (Ztschr. f. physik. Ch. 114. 89; C. 1925. I. 1835), SCHEFFERS (Ztschr. f. Physik 20. 109; C. 1924. I. 1475), LESZYNSKI [Diss.], ARENS (Ztschr. f. physik. Ch. 114. 337; C. 1925. II. 630.) Vf. formuliert die Photolyse des AgBr folgendermaßen: Primärvorgang, Absorption eines Lichtquants durch ein Bromion des Gitters unter B. eines angeregten (*) Bromions [$Br^- + h\nu = (Br^-)^*$]. Sekundärvorgänge a) Abspaltung eines Elektrons von diesem [$(Br^-)^* = Br + \ominus$]; b) Anlagerung des Elektrons an ein Silberion [$\ominus + Ag^+ = Ag$]. Der Vorgang besteht also — physikal. betrachtet — in einem *inneren Photoeffekt*. Zur Prüfung der Frage, ob die Gesamtrk. sich im Sinne der Quantentheorie vollzieht, wird die Quantenausbeute φ bestimmt. Bei Belichtung von AgBr im Gebiete von 460 m μ nach kürzeren Wellen ergibt sich für φ nahezu 1. Nach zwei verschiedenen Methoden folgt, daß für AgBr die aktive Absorption etwa bei $\lambda = 460\text{ m}\mu$ einsetzt. AgBr u. AgCl erhalten ihre merkliche photograph. Empfindlichkeit an der Stelle, an der ihre Absorption einsetzt. Quantenmäßig betrachtet ist die Grünempfindlichkeit etwa 300-mal u. die Rotempfindlichkeit 150 000-mal kleiner als die Blauempfindlichkeit. Durch die Sensibilisation mit Erythrosin für grünes, mit Pinachromviolett für rotes Licht vergrößert sich die Grünempfindlichkeit gegenüber der unsensibilisierten Platte um den Faktor 30, die Rotempfindlichkeit um den Faktor 400. Die Unters. der von BEQUEREL entdeckten Empfindlichkeit belichteter AgCl-Schichten für langwellige Strahlen ergibt, daß das ausgeschiedene Silber hinsichtlich der Quantität seiner Wrkg. mit den Farbstoffsensibilisatoren auf eine Stufe gestellt werden darf. — Zur Erklärung der beobachteten Tiefenwrkg. der Sensibilisation wird angenommen, daß das primär aus Br^- — nicht aus Erythrosin — frei gemachte Elektron eine gewisse Wegstrecke in das Krystallinnere eindringt u. erst in einiger Entfernung ein Ag-Atom bildet. Der zeitliche Verlauf der Photolyse zeigt, daß die Silbermenge mit wachsender Zeit zunächst proportional ansteigt, bald aber hinter dem proportionalen Wert zurückbleibt, indem bei längerer Belichtung das freigemachte Elektron nicht nur ein Ag-Ion entlädt, sondern bereits gebildete Br-Atome ionisiert. — Die B. von Ag-Zentren bei der Verfolgung der *direkten Belichtung* (MANKENBERG, Diss.) von AgBr-Körnern u. Mk. wird durch die Annahme eines Koagulationsvorganges erklärt. Zum Schluß erörtert Vf. den Einfluß der Verteilungsform des photolyt. gebildeten Silbers für die Erscheinungen der *Solarisation* u. der *Desensibilisation* u. für die Entstehung des Schwarzschild- u. Herscheleffekts. In der Diskussion gibt FAJANS die Schemata:



für die Photolyse von AgBr. Nach seiner Ansicht — in Übereinstimmung mit FRANKENBURGER — erleidet bei der Sensibilisierung das Farbstoffsilber u. nicht das Bromsilber die primäre Zers. — LUTHER erörtert die Frage, ob bei den von WEIL früher

ausgeführten Verss. größer als 1 ist, oder ob EGGERT u. NODDACK die inaktive Absorption zu hoch eingeschätzt haben. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 491—501.) EISNER.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Wolfgang Ostwald, *Zur Theorie des Röntgeneffektes gespannter Gele, im besonderen des Kautschuks*. Vf. hat versucht, in vorliegender Arbeit einen theoret. Beitrag zur Entstehung der Röntgeninterferenzen gespannter Gele, im besonderen des Kautschuks zu geben, da die bisher bekannt gewordenen experimentellen Arbeiten keine theoret. Erklärungsverss. dieser Erscheinungen gebracht haben. Vf. nimmt an, daß dem Rohkautschuk typ. zelluläre Struktur zukommt, wobei die Zelle von den noch erhaltenen Latextröpfchen gebildet wird. Die verschmolzenen Membranen bestehen aus hochpolymerisiertem KW-stoff, während der Zellinhalt ein Netzwerk stäbchenförmiger Polymolekeln darstellt. Die Dehnung des Kautschuks setzt sich zusammen aus spindelförmiger bis zylindr. Deformation der Zellen u. entsprechender Ordnung des Molekularnetzes. Auf diese Art u. Weise werden die Grundbedingungen für das Zustandekommen eines Krystallgitters erfüllt. (Kolloid-Ztschr. 40. 58—73.) HAUSER.

Pierre Thomas und Marie Sibi, *Beitrag zum Studium der Struktur der Gele. Organogele des Benzacetals des Sorbits*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 314; C. 1926. I. 2305.) Das Benzacetal des Sorbits ist auch in vielen organ. Lösungsm. l. u. gibt mit diesen Gele, welche mehr oder weniger opaleszierend sind. U. Mkr. sind sie isotrop, enthalten aber kleine anisotrope Partikelchen. Beim Rühren schwimmen kleine Flocken auf der Fl. herum, welche in A. u. Aceton nach einiger Zeit ein neues Gel bilden. Krystalle wie bei den wss. Lsgg. konnten nicht erhalten werden. An einem Gel mit A. wurde die Diffusion von Farbstoffen untersucht u. gefunden, daß alle angewandten Farbstoffe im Gegensatz zu wasserhaltigen Gelen, in denen Congo-rot u. Nachtblau nur sehr wenig diffundieren, gleiche Diffusionsgeschwindigkeit besitzen. Mit kochendem W. behandelt, scheidet sich das Gel in zwei Fraktionen, in eine unl. u. eine andere, welche beim Erkalten ein Hydrogel gibt. Diese unterscheiden sich wiederum durch ihre Löslichkeit in A. u. Aceton. Die zweite ist beim Kochen mit A. doppelt so leicht l., wie die erste. Gegen Aceton verhalten sie sich gerade umgekehrt. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um zwei verschiedene Isomere. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 282—84.) ENSZLIN.

A. Fodor und M. Frankel, *Synthetische Methoden zur Darstellung von Aminosäureadsorbaten*. I. u. II. Mitt. I. *Die Einwirkung von Aluminiumamalgam auf Formylglykokoll*. Mit Hilfe des aktiven Al im Al-Amalgam gelang es Vf., nach der Rk. $\text{COOH}\cdot\text{CHR}\cdot\text{NH}\cdot\text{CHO} + \text{HOH} = \text{H}\cdot\text{COOH} + \text{COOH}\cdot\text{CHR}\cdot\text{NH}_2$ Adsorbate von freien Aminosäuren an Aluminiumhydroxydsol herzustellen. Hierzu wurde *N-Formylglykokoll*, F. 151—152°, 12—13 Stdn. mit Al-Amalgam in W. gekocht u. abfiltriert. Die Lsg. ist hellgelb von stark opalescentem Aussehen u. erinnert an eine Gummiarabicum-Lsg. Sie zeigt sehr starkes Tyndallphänomen u. wandert im kataphoret. Felde deutlich kathodisch. Von dem klass. Bilde kolloider Lsgg. weicht sie insofern ab, als das Sol je nach der Porengröße oder sonstigen Beschaffenheit der Membranen nach u. nach durchdiffundiert. Die üblichen Mittel ergeben keine Ausflockung, NH₃ u. Laugen liefern als faßbares Prod. nur Al(OH)₃. Die Lsg. enthält erhebliche Mengen Al u. zeigt durch sehr starke Ninhydrinrk. die Ggw. von viel freiem Glykokoll an. Auf verschiedene Art u. Weise ließ sich darin das V. von Ameisensäure sicherstellen. Obige Rk. erfolgt aber nicht quantitativ, es wird die Formylgruppe nur zu 60—70% abgespalten u. fernerhin ist der Rk.-Verlauf stöchiometr. nicht erfaßbar, weil mit gleichen Ausgangsmaterialien u. unter gleichen Bedingungen dargestellte Prodd. verschiedenen Gehalt an Al wie auch verschiedene Zus. aufweisen. Den Hauptbeweis dafür, daß die Aminosäure als Bestandteil des kolloiden Systems aufzufassen ist, liefert die Tatsache, daß bei der Ultradialyse das zurückbleibende Kolloid eine

Zunahme des nach VAN SLYKE bestimmten Amino-N (u. also auch eine Zunahme des Gehalts an freier Aminosäure) von 64% auf 69% des Gesamt-N erfährt. — Auf Zusatz von A. zum wss. Sol bildet sich eine stark opalescente Fl. von milchigem Charakter, deren Ultrafiltratrückstand auch nach besonders gründlichem Waschen noch deutliche Ninhydrinrk. zeigte, solange noch Al vorhanden war. — Besondere Verss. ergaben, daß zwar Ameisensäure u. Formylglykokoll, nicht aber Glykokoll die Fähigkeit zur Salzbildung mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ aufweisen.

II. Die Einwirkung von Aluminiumamalgam auf *d,l*-Formylleucin. In noch schlüssigerer Form ließ sich das Vorliegen der Aminosäure in adsorptiver Form bei der Rk. von *d,l*-*N*-Formylleucin, F. 112—114°, mit Al-Amalgam in A. + etwas W. (Wasserbad, 5—6 Stdn.) erbringen. Das erhaltene, sehr beständige Sol zeigt neben Ameisensäure die Al-Rk. u. deutliche blaue Ninhydrinrk. auf freies *d,l*-Leucin u. kann mit NH_3 oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ausgeflockt werden. Es scheint aber das konz. alkoh.-wss. Medium für die Abspaltung der Formylgruppe weniger geeignet zu sein als das wss., denn die Amino-N-Best. nach VAN SLYKE, die auf Umwegen nach Abdunsten des A. ausgeführt werden mußte, ergab nur etwa 8—10% Amino-N. Deshalb wurde hier der *Ninhydrinrk.*, die das Vorhandensein freier Aminogruppen durch rein blaue, höchstens unbedeutend rotstichige Färbungen anzeigt, während die durch acylierte Aminosäuren hervorgerufenen Färbungen viel schwächer sind u. die des Formylleucins ausgesprochen rotstichig ist, erhöhte Beweiskraft beigelegt. — Das alkoh. Sol zeigt starkes Tyndallphänomen, diffundiert aber im Gegensatz zum aus Formylglykokoll erhaltenen wss. Sol nicht durch Membranen. Eingießen in viel W. ergibt ein trübes Sol vom Aussehen abgerahmter Milch, das sich dialysieren läßt u. vom Ultrafilter zurückgehalten wird. Die Milch gibt mit sd. wss. Ninhydrinlsg. keine, mit alkoh. Ninhydrinlsg. der Verd. entsprechende Blaufärbung: Die Aminosäure scheint also hier in einer weniger oberflächenaktiven Form von geringerem Dispersitätsgrad vorzuliegen. Aus dem wss.-alkoh. milchigen Sol entstehen spontan oder durch Erwärmen oder Reiben mit einem Glasstab Ndd., die sich normal filtrieren lassen, die Ninhydrinrk. geben u. also auch die freie, an sich in W. l. Aminosäure in adsorptiver Form enthalten. Gleich nach der Entstehung sind sie wieder auflösbar in A. u. werden durch W. gefällt, nach einiger Zeit werden sie unl. in A. u. auch durch Eg. nur in der Hitze gel. (Ztschr. f. physiol. Ch. 159. 133—49. 150—62. Jerusalem, Univ.) BEHRLE.

Frank Maurice Cray, Die Farbenänderung von Kongorot in angesäuerten Aceton-Wasserslösungen. (Vgl. Trans. Faraday Soc. 21. 326; C. 1926. I. 3258.) Wird zu einer Lsg. von Kongorot in wss. Aceton HCl zugesetzt, so geht die rote Farbe allmählich in Blau über, u. schließlich fällt die blaue Form aus. Vf. untersucht die Zeit t zwischen dem Säurezusatz u. der Einstellung eines bestimmten blauen Farbtons in Abhängigkeit von der $[\text{H}^+]$, der Zus. des Lösungsm. u. der Kongorotkonz. Eine Zeitrk. ist noch in Lösungsmm. mit 85% W. merklich, aber nicht mehr exakt meßbar. Wird bei konstanter Kongorotkonz. t gegen $[\text{H}^+]$ aufgetragen, so zeigt sich, daß t bei hohen $[\text{H}^+]$ einen Grenzwert erreicht u. daß andererseits unterhalb einer gewissen $[\text{H}^+]$ keine Farbenänderung mehr eintritt; Vergleich der Kurve mit den Flockungskurven von Au-Solen durch Elektrolyte spricht für die Behauptung von OSTWALD, daß auch der Farbumschlag des Kongorots kolloidchem. Natur ist. Die $[\text{H}^+]$, die erforderlich ist, um den Umschlag in einer gegebenen Zeit hervorzubringen, hat für das Lösungsm. mit 35 Vol.-% W. ein Maximum; wahrscheinlich ist hier der Dispersionsgrad des Kongorots am größten. (Journ. Physical Chem. 30. 1276—82. Woolwich, Roy. Arsenal.) KRÜ.

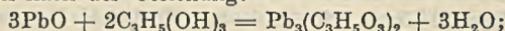
W. J. Schmidt, Über pleochroitische Fettfäden auf den Nadeln gespießter Insekten. Bei Insekten mit gut entwickeltem Fettkörper, die auf verzinnte Messingnadeln gespießt u. trocken aufgehoben werden, entstehen nahe bei den Einstichstellen unter Korrosion der Nadeln grüne, z. T. gelbbraunliche Fettausschwitzungen in Form mehrerer cm langer, radial nach außen verlaufender Fäden (Dicke 5—60 μ) oder lamellöser Gebilde

aus dicht aneinandergereihten Fäden. Die grüne Farbe beruht auf der Ggw. einer in Bzl. u. anderen organ. Lösungsm. l. komplexen *Cu-Feltverb.*, welche in submkr. Zerteilung geordnet den Fettfäden eingelagert ist, die braune, in organ. Lösungsm. unl. Substanz ist wahrscheinlich ein Zersetzungsprod. der grünen (Cu oder CuO). Die grünen Fäden sind doppelbrechend u. zeigen Pleochroismus hellgrün-blaugrün, nach dem Ausziehen der Cu-Verb. mit Bzl. farblos u. nicht dichroit. Der bräunliche Körper verursacht keinen Pleochroismus. Werden die grünen Fettfäden durch Erwärmen geschmolzen u. die isotope M. nach dem Erkalten ausgestrichen, so wird sie negativ doppelbrechend in bezug auf die Streichrichtung u. schwächer, aber in gleicher Art pleochroit. wie die Fäden. (Kolloidchem. Beihefte 23. 51—63. Gießen, Zool. Inst.) KRÜ.

Raphael Ed. Liesegang, *Die Permeabilität der Kollodiummembranen*. Durch Eintrocknen an der Luft in gespanntem Zustande (auf poröser Unterlage, z. B. keram. Material oder Filtrierpapier) hergestellte Kollodiummembranen haben eine der Größenordnung nach durchaus verschiedene Durchlässigkeit wie die frei eingetrockneten Membranen (vgl. MICHAELIS u. FUJITA, Biochem. Ztschr. 164. 23; C. 1926. I. 1379.) Die ersteren sind sowohl für Anionen wie für Kationen durchlässig. (Biochem. Ztschr. 177. 239—42. Frankfurt, Univ.) LOHMANN.

M. Volmer und G. Adhikari, *Nachweis und Messung der Diffusion von adsorbierten Molekeln in Oberflächen fester Körper*. Für die zuerst von VOLMER ausgesprochene Erkenntnis, daß die an einer festen Oberfläche adsorbierten Moll. innerhalb der Adsorptionsschicht längs der Oberfläche frei beweglich sind, wird ein neuer experimenteller Beleg erbracht. Man läßt fl. *Benzophenon* auf einer sauberen Glasfläche erstarren u. stellt durch Weglösen des Benzophenons mit Hg einen freien Glasrand von einigen $\frac{1}{100}$ mm Breite her. Darauf bespült man die gesäuberte Glaskante mit fortgesetzt abtropfendem reinem Hg. Die auf dem Glas adsorbierten Benzophenonmoleküle werden dadurch nicht nur von der Berührungsstelle mit den Hg-Tropfen weggenommen, sondern folgen dem durch die Störung des Adsorptionsgleichgewichtes bewirkten Gefälle der Flächendichte. Der Gewichtsverlust an Benzophenon wird nach mehreren Stdn. mit der Mikrowage gemessen, der durch Verdampfen verursachte Fehler in Abzug gebracht. Zur Berechnung der Diffusionsgeschwindigkeit der adsorbierten Molekeln ist noch die Kenntnis des zweidimensionalen Druckgefäßes erforderlich. Am Benzophenon wird die Flächendichte angenommen, die bei der Versuchstemp. im Gleichgewicht mit festem Benzophenon auf Glas herrscht. Zur Ermittlung derselben dient eine besondere Apparatur. Am Glasrande wird die Flächendichte Null angenommen. Der Reibungswiderstand des adsorbierten Benzophenons auf dem Glase ergibt sich pro Mol. etwa 100-mal kleiner als der gleich großer Molekeln in wss. Lsg. (Ztschr. f. physik. Ch. 119. 46—52. Berlin, Techn. Hochsch.) CASSEL.

Harvey A. Neville, *Adsorption und Reaktion*. II. *Das Abbinden von Bleiglätte-Glycerin-Kitt*. (I. vgl. S. 1839.) Die Rk. zwischen PbO u. Glycerin wird thermometr. verfolgt. Das Abbinden verläuft in 2 Stufen: Adsorption der fl. durch die feste Phase unter Volumenabnahme u. exotherme chem. Rk. zwischen adsorbierter Fl. u. Adsorbens. Käufliches, braungelbes PbO bindet schneller ab, als das durch Erhitzen gewonnene hellgelbe Pulver; rotes, krystallines PbO reagiert sehr wenig. W., Alkalien u. Salze mit alkal. Rk. beschleunigen das Abbinden, Säuren u. Salze mit neutraler oder saurer Rk. verhindern oder verlangsamen es. Die Umsetzung zwischen Glycerin u. PbO verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung:



Gemische der Zus. 3: 2 geben beim Abbinden die größte Wärmeentw. Das Reaktionsprod. liefert beim Kochen mit W. PbO u. Glycerin, beim Erhitzen an der Luft Oxydationsprodd. des Glycerins u. ein Gemisch von kohligten Rückständen mit Pb, beim Erhitzen unter Luftabschluß unterhalb des F. von Pb pyrophores Pb. (Journ. Physical Chem. 30. 1181—84. Univ. of Ill.) KRÜGER.

Elroy J. Miller, *Adsorption aus Lösungen durch aschefreie Adsorptionskohle. II. Eigenschaften des gereinigten Adsorbens.* (I. vgl. S. 1837.) Nach dem in der 1. Mitt. beschriebenen Verf. gereinigte *Adsorptionskohlen* tier. u. pflanzlichen Ursprungs zeigen untereinander u. mit denjenigen reiner aktivierter Zuckerkohle übereinstimmende Adsorptionseigenschaften. Säuren werden stark u. stets in der gleichen Reihenfolge, anorgan. Basen nicht adsorbiert, *Methylenblau*, *Eosinammonium* u. anorgan. Neutral-salze wie *KCl* unter hydrolyt. Spaltung. Das Adsorptionsvermögen für *Benzoesäure* wird durch die Reinigung nicht verändert. Vf. empfiehlt, Adsorptionskohlen in folgender Weise zu prüfen: Best. des Adsorptionsvermögens für *Benzoesäure*, Prüfung auf adsorbierte Säuren u. alkal. anorgan. Bestandteile durch Behandlung mit einer bekannten Menge $\frac{1}{50}$ -n. HCl bezw. $\frac{1}{50}$ -n. NaOH u. quantitative Entfernung u. Best. der HCl bezw. der NaOH. (Journ. Physical Chem. **30**. 1162—69. East Lansing [Mich.]) KRÜ.

A. Fodor und Kurt Mayer, *Spektrophotometrische und kataphoretische Versuche über das Adsorptionsvermögen der Proteine für Methylenblauchlorid.* Vf. suchen am Beispiel von Proteinen durch Kataphorese zu ermitteln, ob von 2 Ionen eines Elektrolyten Anion oder Kation auf ein Kolloid aufladend gewirkt haben, u. ebenso durch Spektrophotometrie, ob *Lyosorption*, d. h. mechanisches Eindringen des adsorbierten Stoffes in die anhydron. Hülle, oder *Chemosorption* vorliegt. Untersucht wurden *Albumin*, *Caseosol* (vgl. Kolloid-Ztschr. **32**. 103; C. **1923**. III. 936), *Hefephosphorprotein* u. *Globulin* auf ihr Adsorptionsvermögen für *Methylenblauchlorid*. Phosphorprotein u. Globulin wandern zusammen mit dem Farbstoff anod., dabei wurde durch potentiometr. Messungen der Chlorionenkonzz. des Methylenblauchlorids mit u. ohne Zusatz des betreffenden Proteins direkt ein Verschwinden, also eine Adsorption von Cl-Ionen festgestellt. Auch die spektrometr. ausführlich wiedergegebenen Einzelergebnisse zeigen positive Adsorption. Beim *Caseosol* ist das Resultat der potentiometr. u. spektrophotometr. Unters. übereinstimmend negativ. Albumin wandert gemeinsam mit dem Farbstoff zur Kathode, während der opt. Vers. scheinbar negative Resultate gibt. Dies erklären Vf. damit, daß die opt. Brechungsverhältnisse infolge ungenügender Differenzierung in Teilchen, Hydrathüllen u. freies Dispersionsmittel bei der Albumin-lsg. besonders ungünstig sind, also der Unterschied des Albumins gegenüber den anderen Proteinen lediglich in seiner Kolloidstruktur liegt. Größeres Albumin zeigt auch spektrophotometr. schwache Anzeichen von positiver Adsorption. Die Auszählung unter dem Ultramikroskop ergab eine Adsorption von 0,007—0,0114 g Methylenblauchlorid für 1 g Phosphorprotein, woraus sich für dieses in geflocktem Zustande ein Äquivalentgewicht von ca. 28 000—34 000 ergeben würde. Die Teilchengröße berechnet sich zu $R = \text{ca. } 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$, also an der Grenze des Kolloidzustandes liegend. (Kolloid-Ztschr. **40**. 41—51.) WURSTER.

A. Fodor und Chasuwa Epstein, *Die Reversibilität der Säuregelatine bei der Dialyse.* *Säuregelatine* kann durch Dialyse im Wegelinschen App. vollständig reversibel von der zugesetzten Säure befreit werden, was experimentell durch viscosimetr. Bestst. während der Dialyse bewiesen wird. Diese Beobachtung spricht nach Ansicht der Vf. auch bei Säureproteinen gegen die Entstehung von salzartigen Molekülen, aber für reversible Adsorbate von Säure, bezw. Alkali an Eiweiß. (Kolloid-Ztschr. **40**. 51—53. Jerusalem, Univ.) WURSTER.

G. Rossi und B. Cecchetti, *Der Schutz von Suspensionskolloiden.* (Vgl. ROSSI, Gazz. chim. ital. **54**. I. 227; C. **1924**. II. 1568.) Vf. nimmt an, daß Suspensionskolloide prakt. ausschließlich durch adsorbierte Ionen, Emulsionskolloide außerdem durch Adsorption von Moll. des Lösungsm. stabilisiert werden, während in den durch Emulsionskolloide geschützten Lsgg. von Suspensionskolloiden die Teilchen beiden Arten der Stabilisation unterliegen. Diese Lsgg. verhalten sich wie diejenigen von Emulsionskolloiden. Wird bei konstantem Verhältnis der Menge des Suspensoids zu der des Emulsionskolloids

die Konz. des ersteren erhöht, so sinkt die Stabilität gegen Elektrolyte, d. h. es muß bei einer bestimmten Konz. die Stabilität des geschützten u. ungeschützten Sols gleich sein. Verss. an As_2S_3 -Solen, mit u. ohne *Gelatinezusatz* unter Koagulation durch KJ , KCl , $MgCl_2$ u. $BaCl_2$ bestätigen im wesentlichen diese Annahme. (Gazz. chim. ital. 55. 900—08. 1925. Bologna, Univ.)

KRÜGER.

W. Galloway, *Äußere Capillarwirkung*. Vf. beschreibt eine Erscheinung von äußerer Capillaritätswirkg. Wenn ein Glasrohr von 6,5 mm äußerem u. 5 mm innerem Durchmesser, dessen eines Ende capillar (1 mm Durchmesser) zu einem Kegel mit einer ganz kleinen Öffnung ausgezogen ist, mit W., das 1% kaust. Soda enthält, gefüllt ist u. unter 35° geneigt gehalten wird, so krieucht ein kleiner Flüssigkeitsstrom aus der Öffnung u. steigt in Form ganz kleiner Kugeln außen an der Capillaren 33 mm hoch. Diese Kügelchen vereinigen sich dann zu einem Tropfen an einer Stelle, wo der Durchmesser des Kegels ca. 2 mm beträgt. Der Tropfen umkreist den Kegel symmetr., wenn das Rohr vertikal gehalten wird, u. hängt an der unteren Seite, wenn das Rohr unter einem spitzen Winkel gehalten wird. Abbildungen veranschaulichen die Beschreibung im Original. (Nature 118. 300—301. Cardiff.)

JOSEPHY.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

J. J. P. Valetton, *Bemerkungen zur Arbeit von K. F. Herzfeld und A. Hettich: Die Symmetrie von Sylvin und die Natur der Ätzfiguren*. HERZFELD u. HETTICH (S. 1523) nehmen an, Sylvin sei holoedr. u. die asymmetr. Ätzfiguren desselben seien nur durch Adsorption organ. Verunreinigungen hervorgerufen. Diese Hypothese ist sehr unwahrscheinlich u. nicht nötig, wenn man wie bisher den Sylvin als plagiedr. hemiedr. betrachtet. Die Ätzfiguren holoedr. Symmetrie müßten in ihrer allgemeinsten Lage achteckige Gestalt haben. Es ist wohl möglich, daß die Gestalt des Krystalls u. der Ätzfiguren durch das Lösungsm. variiert wird, nicht aber der Symmetriegrad. (Ztschr. f. Physik 39. 69—74.)

ENSZLIN.

Gerald U. Greene, *Die Löslichkeit der Zinnmineralien*. Zur Frage der Löslichkeit von Zinnmineralien in W. u. verd. Säuren u. der Entstehung der Zinnsteinlagerstätten wurden verschiedene Mineralien längere Zeit mit entsprechenden Agentien behandelt u. die Löslichkeit bestimmt. Zu diesem Zweck wurden sie mit h. 33%ig. HCl behandelt. Es lösten sich dabei in % des Zinngehalts des Minerals bei *Cassiterit* 0,20, bei *Stannit* 26,08, bei *Teallit* 74,29, bei *Frankeit* 100,00 u. bei *Cylindrit* 100,00. Cassiterit (SnO_2) wurde längere Zeit (6 Monate) mit verd. HCl behandelt. Die Gewichtsabnahme betrug 3,8 mg für einen 4,9792 g schweren Krystall. — Die sekundären Zinnlager werden folgendermaßen erklärt. Oxydation des Pyrits unter B. von H_2SO_4 , Einw. der H_2SO_4 auf Phosphate. Einw. der H_3PO_4 u. des $Fe_2(SO_4)_3$ auf die Zinnmineralien, Lösen des primären Cassiterits u. Ausfällung dieser Lsgg. durch langsame Neutralisation. (Engin. Mining Journ. 122. 417—19.)

ENSZLIN.

F. L. Stillwell, *Über die Natur des Berthierits*. *Berthierit* unterscheidet sich vom *Stilbnit* durch sein Verh. beim Ätzen mit HNO_3 u. KOH . Während letzterer mit HNO_3 (1:1) ausbleicht, wird *Berthierit* nur wenig angegriffen. Mit KOH wird *Stilbnit* sofort mit einer gelben Kruste überzogen, während *Berthierit* dunkel wird. Er hat die Zus. $FeS \cdot Sb_2S_3$. (Mineral. Magazine 21. 83—86.)

ENSZLIN.

B. Goßner, *Der Wassergehalt von Olivin*. Der Wassergehalt wurde an Olivinen verschiedenster Herkunft, welche alle durchaus homogen waren, durch direkte Wägung des beim Glühen mit Na_2CO_3 ausgetriebenen u. in H_2SO_4 aufgefangenen W. bestimmt. Er beträgt ungefähr 0,7% u. schwankt zwischen 0,58 u. 0,85%. Das W. ist also in bestimmten Grenzen im Krystallbau der Silicate möglich, ohne daß Störungen der Homogenität eintreten. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1926. 307—13. München.)

ENSZLIN.

L. J. Spencer, *Sperrylitkrystalle von Transvaal*. Bei Tweefontein Farm, bei Potgietersrust, wurde ein 1,294 g schwerer Sperrylitkrystall (PtAs_2) gefunden. D.^{14,5}, 10,58. Er hat metall. Glanz, ist silberweiß. (Mineral. Magazine 21. 94—97.) ENSZ.

Fr. Ulrich, *Notiz über die optischen Verhältnisse der Vivianitgruppe*. (Ztschr. f. Krystallogr. 64. 143—49. Prag.) ENSZLIN.

S. Tomkejew, *Über einige mit den kohlehaltigen Basaltgesteinen von Derbyshire vergesellschaftete Chloritminerale*. Es werden bestimmt als primärer Chlorit *Palagonit*, ein Chlorit der postvulkan. Phase u. sekundärer Chlorit als Verwitterungsprod. in der Verwitterungszone der Lava u. der Grünerde, welche daraus stammt. (Mineral. Magazine 21. 73—82.) ENSZLIN.

Arthur Holmes, *Bestimmungen des geologischen Alters mit besonderer Berücksichtigung von Thorium- und Uranmineralien*. (Vgl. Nature 117. 482; C. 1926. I. 3457.) Vf. behandelt die verschiedenen Methoden zur Best. des geolog. Alters u. ihre verschiedenen Ergebnisse. Als wahrscheinlichster Wert für die geolog. Zeit seit der Krystallisation der mittelprecamb. Pegmatite von Norwegen, Schweden, Ontario, Texas u. Afrika ergibt sich 1020 Millionen Jahre. (Philos. Magazine [7] 1. 1055—74. Durham, Univ.) JOSEPHY.

Georg Frebold und Julius Hesemann, *Über magnetischen und nichtmagnetischen Eisenglanz und seine Bedeutung für die Erzlagerstättenkunde*. Von Magnetit u. Eisenglanz wurden Debye-Scherrer-Diagramme sowohl von natürlichen Mineralien, wie von künstlichen Prodd. hergestellt. Die analogen natürlichen u. künstlichen Präparate entsprechen sich vollkommen ebenso die natürlichen u. künstlichen Magnetite. Das künstliche während 3 Stdn. auf 600° erhitzte nicht magnet. Oxyd stimmt mit dem Eisenglanz u. Magnetit gut überein, nur hat es seinen Magnetismus verloren. Während das nicht erhitzte magnet. Oxyd nicht mehr mit dem natürlichen übereinstimmt. Ebenso ist ein auf 105° erhitztes Oxyd mit 95,43% Fe_2O_3 stark magnet. Die magnet. Eigenschaften der Oxyde werden nun dem Fe_2O_3 als Säure zugeschrieben. Das magnet. Fe_2O_3 wäre danach ein Ferriferit. Während der nichtmagnet. Eisenglanz auf allen eisenglanzführenden Lagerstätten vorkommt, ist der magnet. Eisenglanz an bestimmte Bedingungen geknüpft, an O_2 -Armut u. erhöhte Temp. (Paragmese Pyrit-magnet. Eisenglanz u. Magnetkies-Eisenglanz). Der magnet. Eisenglanz kann u. Mk. leicht an seiner bläulichweißen Farbe erkannt werden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1926. 314—21.) ENSZLIN.

Georg Frebold, *Beiträge zur Kenntnis der Erzlagerstätten des Harzes*. I. Mitt. *Über magmatische und nichtmagmatische Erzausscheidungen im Gabbro des Radautaales bei Harzburg*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Erze des Radautaales sind alle jünger als die Silicate des Gabbros u. deren Einschlüsse. Für die Erzausscheidung gilt folgendes Schema. Magnetit-Magnetkies-Kupferkies. In den Einschlüssen ist die Folge: Pyrit-Magnetkies-Magnetit, Graphit ist älter als Magnetkies. Alle Erze mit Ausnahme des Magnetits verdrängen die Silicate. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1926. 322—32. Hannover.) ENSZLIN.

B. v. Freyberg, *Welche Lagerstätten des Thüringer Waldes sind noch abbauwürdig?* (Glückauf 62. 1257—66. Halle, Univ.) RAKOW.

Kurt Repetzki, *Beiträge zur Frage der Metamorphose, insbesondere der Thermodynamometamorphose der Salzgesteine der deutschen Zechsteinsalzlager und ihrer Mineralparagenese*. (Kali 20. 37—40. 92—95. 139—42. 200—204.) HAASE.

Henry S. Washington, *Granite von Zentralspanien*. Die Granite sind einfache Biotitgranite mit einer verhältnismäßig konstanten Zus. Die Gesteine sind stark alkali-haltig, wobei Na_2O vorherrschend ist. (Journ. Washington Acad. of Sciences 16. 409—12. Washington, Carnegie Inst.) ENSZLIN.

J. E. Spurr, *Rhythmische Bänderung um Gesteinsbruchstücke in Adern*. Vers. der Erklärung der Bänderung von Gesteinen durch Quarz u. Erze. (Engin. Mining Journ. 122. 491—98.) ENSZLIN.

Henry S. Washington und **Mary G. Keyes**, *Petrologie der hawaiischen Inseln. V. Die Leewardinseln*. (Vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 6. 409 [1923].) Ni han hat Labrador-Basalt-Lavas, welche stark olivinhaltig sind. Auf Nihoa treten Andesin-, Labrador-, Feldspat- u. Pikritbasalte auf. Die Nickerinsel besteht aus Andesin-, Olivin-, Pikrit- u. Nephelinbasalt, die Gardner-Insel aus Labradorbasalt. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 12. 336—52. Washington, Carnegie-Inst.) ENSZLIN.

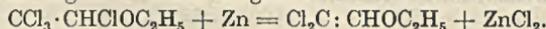
Hans Udluft, *Zeolithe als Fossilisationsmaterial*. Am Mt. Elgon, Brit. Ostafrika, wurden im Basaltuff fossile Holzler gefunden, deren Fossilisationsmaterial aus radialstrahligen bis 5 cm langen Zeolithen, wie *Natholith*, *Mesolith*, *Apophyllit* usw. besteht. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 9. Nr. 33. 1—15.) ENSZLIN.

E. D. Mountain, *Die Identität der Cobija und Lampa Steinmeteorite*. Aus der opt. Unters. u. den chem. Analysen wird geschlossen, daß diese beiden Meteorite ident. sind. (Mineral. Magazine 21. 87—93.) ENSZLIN.

Toyotaro Seki, *Chemische und mineralogische Untersuchung japanischer vulkanischer Aschenlehme*. Auf Grund chem. u. mineralog. Unters. der Verwitterungsprodd. von Vulkanaschen kommt Vf. zu den gleichen Ergebnissen wie frühere Autoren. Unter dem Einfluß erhöhter Temp. findet rasche laterit. Verwitterung statt. Die Verwitterungsprodd., in der Hauptsache SiO_2 u. Alkalien, werden durch die häufigen Regengüsse weggeführt. Al_2O_3 bleibt zurück. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 61—66. Tokyo, Landwirtschaftl. Versuchsstation.) ENSZLIN.

D. Organische Chemie.

F. Neher und **C. L. Fleece**, *Die Reaktionsfähigkeit halogenierter Äther. I. Halogenierte Diäthyläther und Zink*. Die Unters. der Wrkg. von Zn auf alkoh. Lsgg. halogenierter Äther hat ergeben, daß diese Vorbb. zum Studium des Rk.-Mechanismus organ. Halogenverbb. sehr geeignet sind, da das Metall eine selektive Wrkg. ausübt u. nur Halogen oder Halogensäuren entfernt. NEHER u. FORSTER (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 413 [1909]) hatten gefunden, daß eine alkoh. Lsg. dieser Äther mit granuliertem Zn in folgender Weise reagiert:



Es tritt weder Wasserstoff auf, noch wird A. an den gebildeten Vinyläther addiert, sofern die Lsg. nicht erhitzt wird. Wird die Mischung einige Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt, so entsteht *Dichloracetal* als Hauptprod. Die Unters. wurde nun auf Tri-, Di- u. Monochlordiäthyläther, sowie einige neue Brom- u. Bromchloräther ausgedehnt. Aus den Verss. konnten folgende allgemeine Gesichtspunkte für die B. von Vinyläthern oder Acetalen gewonnen werden: 1. Zn entfernt Halogen von den benachbarten C Atomen nur dann, wenn 3 Halogenatome am β -C-Atom des halogenierten Diäthyläthers u. 1 oder mehrere am α -C-Atom vorhanden sind. Hierbei werden in alkoh. Lsg. gute Ausbeuten an Vinyläthern erhalten. 2. Halogenwasserstoff wird abgespalten, wenn das α -C-Atom 1 Halogenatom u. das β -C-Atom 1 oder mehrere H-Atome trägt. Das Rk.-Prod. ist immer ein Acetal an Stelle eines Vinyläthers, wenn der gesätt. Äther Halogenwasserstoff in Ggw. von Alkohol verliert. 3. Ein H-Atom am α -C-Atom wird durch Zn niemals entfernt, wenn Halogen an diesem C-Atom vorhanden ist. Findet sich H am β -C-Atom, so wird er immer mit Halogen am α -Atom abgespalten, wenn auch der β -C 1 oder mehrere Halogenatome trägt.

Versuche: $\alpha, \beta, \beta, \beta$ -Tetrachlordiäthyläther. Die Verss. von NEHER u. FORSTER wurden unter Verwendung verschiedener Temp. u. Konz. wiederholt. A. wurde im Mol.-Verhältnis 2—6 benutzt, die Temp. betragen 20—75°. Die Lsgg. wurden

über Nacht stehen gelassen, dann wurde W. zugefügt, das Prod. mit Dampf dest., getrocknet u. redest. Kp. 144°. Bei der Rk. wurde kein H entwickelt; das Zn spaltete 2 Atome Cl ab. Die Ausbeuten schwankten von 70—90%; die größeren Ausbeuten wurden beim Mol.-Verhältnis 6 A. erhalten. — α,β,β -Trichlordiäthyläther, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHClOC}_2\text{H}_5$. Darst. beim Durchleiten von HCl in Dichlorvinyläther bis zur Sättigung. Kp.₃₂₋₃₄ 77—80°, Kp. 173—175°, $d_{25}^{25} = 1,3116$. Bei Einw. von Zn bei Zimmertemp. wurde H entwickelt. Wurde der Vers. bei 0° wiederholt u. Zn allmählich zugegeben, so traten teerartige Massen auf. Gleiche Ergebnisse wurden erhalten, wenn der Äther im 6-fachen Mol.-Verhältnis an Ä., Aceton, Lg. u. CS_2 gel. wurde u. Lsgg. mit Zn bei Zimmertemp. oder 0° reagierten. Wurde der Trichloräther im 6-fachen Mol.-Verhältnis an absol. A. gel., so wurden gute Ausbeuten an Dichloracetal, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_2$, vom Kp. 181 bis 184° erhalten. — α -Chlor- β,β,β -tribromdiäthyläther, $\text{CBr}_3\text{CHClOC}_2\text{H}_5$. Durch Einw. von PCl_5 auf Bromatalkoholat in Ä. unterhalb 15°. Kp.₁₄ 120—121,5° (korr.), $d_{20}^{20} = 2,2069$. Die Einw. von Zn auf die Lsg. der Verb. im 6-fachen Mol.-Verhältnis A. unterhalb 30° ergab β,β -Dibromvinyläther, $\text{C}_4\text{H}_8\text{OBr}_2$, Kp.₁₅ 73—75° (korr.), $d_{17.5}^{17.5} = 1,7697$. — α,β,β,β -Tetrabromdiäthyläther, $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_4\text{OC}_2\text{H}_5$. Durch Bromieren vorst. Verb. Läßt sich nicht ohne Zers. dest. $d_{17.5}^{17.5} = 2,2432$. Die Einw. von Zn in alkoh. Lsg. ergab Dibromvinyläther. — α -Brom- β -brom- β,β -dichlordiäthyläther. Darst. durch Bromieren von Dichlorvinyläther, Kp.₁₆ 106,5—108° (korr. unter Zers.), $d_{18.5}^{18.5} = 1,8249$. Einw. von Zn in A. ergab Dichlorvinyläther, $\text{CCl}_2 \cdot \text{CHOC}_2\text{H}_5$, Kp. 144,2° (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2416—25. Princeton [N. J.], Univ.) KINDSCHER.

James C. Andrews, *Die optische Aktivität von Cystein*. Wie bei Cystin (vgl. Journ. Biol. Chem. 65. 147; C. 1926. I. 55) schwanken auch bei Cystein die Angaben über das Drehungsvermögen beträchtlich. Dies ist zunächst durch die vielfach unvollkommene Red. des Cysteins bei Herst. des Cysteins bedingt. Vollkommene Red. wird nach den Verss. des Vfs. mit Sn + HCl oder durch Elektrolyse erreicht, nicht aber mit Sulfiten, Sulfiden oder Titanchlorid. Die Elektrolyse liefert ein noch reineres Prod. als die Sn-Red., führt aber, wenn nicht sorgfältig gekühlt wird, leicht zu teilweiser Racemisierung. Bei reinem Cystein aus l-Cystin von $[\alpha]_D = -215,5^\circ$ wurde $[\alpha]_D = \text{ca. } +9,7^\circ$ gefunden. Dieser Wert kann aber mit abnehmendem Drehungswert des Ausgangsmaterials bis auf 0° fallen. Bei Herst. von festem HCl-Salz aus völlig reduzierten Cysteinlsg. tritt sehr leicht wieder teilweise Oxydation ein, die auch durch sorgfältiges Fernhalten von Luft beim Eindampfen nicht ganz vermieden werden konnte. (Journ. Biol. Chem. 69. 209—17. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania school of med.) SPIEGEL.

W. Lee Lewis und **Richard D. Greene**, *Krystallisierte Tetramethylmannose*. (Vorl. Mitt.) Durch Extraktion mit niedrigsd. PAc. gelingt es, α -Tetramethylmannose in krystalliner Form zu erhalten; die festen, durchscheinenden Krystalle scheinen dem monoklinen System zuzugehören. Oxydat. mit Brom führt zu einem sirupartigen Tetramethylmannonsäurelacton, bei Einw. von wss. Alkali erfolgt partielle Umwandlung in Tetramethylglucose. (Science 64. 206.) SIEBERT.

Yoshisuke Uyeda und **Jinzō Kamon**, *Untersuchungen über die Mercaptale der Zucker*. I. *n*-Butylmercaptale einiger Zucker. Vff. haben durch Kondensation einiger Zucker mit *n*-Butylmercaptan in Ggw. konz. HCl die folgenden Verbb. erhalten, welche aus verd. A. krystallisieren. — *Glykose-n-butylmercaptal*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5(\text{SC}_4\text{H}_9)_2$, F. 124°, $[\alpha]_D^{12} = +27,00^\circ$. — *Galaktose-n-butylmercaptal*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5(\text{SC}_4\text{H}_9)_2$, F. 123°, $[\alpha]_D^{12} = +12,67^\circ$. — *Mannose-n-butylmercaptal*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5(\text{SC}_4\text{H}_9)_2$, F. 117°, $[\alpha]_D^8 = +16,45^\circ$. — *Rhamnose-n-butylmercaptal*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{SC}_4\text{H}_9)_2$, F. 119°, $[\alpha]_D^8 = +16,49^\circ$. — *Arabinose-n-butylmercaptal*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{SC}_4\text{H}_9)_2$, F. 111,5°, $[\alpha]_D^8 = +14,00^\circ$. — *Maltose-n-butylmercaptal*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_9(\text{SC}_4\text{H}_9)_4$, F. 126°, $[\alpha]_D^8 = +12,00^\circ$. — *Lactose-n-butylmercaptal*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_9(\text{SC}_4\text{H}_9)_4$, F. 106°, $[\alpha]_D^8 = +23,55^\circ$. — *Saccharose-n-butylmercaptal*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_9(\text{SC}_4\text{H}_9)_4$, F. 123°, $[\alpha]_D^8 = +3,71^\circ$. (Bull. Chem. Soc. Japan 1. 179—80.) LINDENB.

Yūichi Maeda und Yoshisuke Uyeda, *Untersuchungen über die Mercaptale der Zucker*. II. *n-Propylmercaptale einiger Zucker*. (I. vgl. vorst. Ref.) Zur Lsg. des Zuckers in der gleichen Menge HCl (D. 1,20) gibt man etwas mehr als die berechnete Menge $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SH}$, läßt über Nacht stehen u. krySTALLISIERT aus verd. A. um. Weiße Nadeln. — *Glykose-n-propylmercaptal*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5(\text{SC}_3\text{H}_7)_2$, F. 147°, $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +41^\circ$. — *Galaktose-n-propylmercaptal*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5(\text{SC}_3\text{H}_7)_2$, F. 129°, $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +27,5^\circ$. — *Mannose-n-propylmercaptal*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5(\text{SC}_3\text{H}_7)_2$, F. 125°, $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +31^\circ$. — *Rhamnose-n-propylmercaptal*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{SC}_3\text{H}_7)_2$, F. 130°, $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +10^\circ$. — *Arabinose-n-propylmercaptal*, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{SC}_3\text{H}_7)_2$, F. 128°, $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +29^\circ$. — *Maltose-n-propylmercaptal*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_9(\text{SC}_3\text{H}_7)_4$, F. 146°, $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +25^\circ$. — *Saccharose-n-propylmercaptal*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{10}(\text{SC}_3\text{H}_7)_4$, F. 146°, $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +13,5^\circ$. (Bull. Chem. Soc. Japan 1. 181—82. Kanazawa, Techn. Hochschule.)

LINDENBAUM.

Richard Kuhn und Walter Ziese, *Über die Verknüpfungsstelle der Traubenzuckerreste in der Stärke; Abbau von Monomethyltrihexosan zur 6-Methylglucose*. Das nach A. PICTET u. JAHN bereitete *Trihexosan* (vgl. Helv. chim. Acta 5. 640; C. 1923. J. 1016) ergibt bei der Methylierung mit Dimethylsulfat bei Zimmertemp. *Monomethyltrihexosan*, aus wenig Chlf. mit PAc. gefällt. Fehlingsche Lsg. wird nicht reduziert. Mit Jod tritt keine Farbenrk. ein. $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +116,7^\circ$ (in 1,15-n. HCl; $c = 1,273$). Weder Malz-, noch Pankreas-, noch Speichelamylase verzuckern das Monomethylhexosan. Da Trihexosan unter denselben Bedingungen von allen 3 Amylasen abgebaut wird, so folgt, daß alle Trihexosanmoleküle von der Methylierung erfaßt sind. Die gleichmäßige Verteilung der Methylgruppen auf die Glucosereste der einzelnen Trihexosanmoleküle ist aus der Säurehydrolyse, die zu einer einheitlichen *6-Methylglucose* führt, ersichtlich. Daher scheiden die von PRINGSHEIM (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1581; C. 1924. II. 2243) für das Trihexosan erörterten Formeln, da sie keine freie $\text{CH}_2(\text{OH})$ -Gruppe enthalten, aus. Eine Umlagerung des Trihexosans bei der Methylierung bei Zimmertemp. ist nicht anzunehmen. — Obwohl in der Stärke die primären OH-Gruppen nicht dieselbe Vorrangstellung wie im Trihexosan einnehmen, so findet doch bei der Methylierung der Stärke eine teilweise Verätherung in 6-Stellung statt. Die bis vor kurzem allgemein angenommene Vorstellung von der Beteiligung sämtlicher primären OH-Gruppen an der B. von O-Brücken in der Stärke u. in zahlreichen Abbauprodukten der Stärke ist daher zu verlassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2314—16. München, Bayr. Akad. d. Wissensch.)

BEREND.

P. Petrenko-Kritschenko und V. Opotzky, *Über das Gesetz der Periodizität*. I. Mitt. *Über die Aktivität organischer Haloidverbindungen*. Der aus der Periodizität zu folgernde, spezielle Grundsatz, daß bei Anhäufung u. Annäherung einiger Atome u. Gruppen im Mol. eine Veränderung ihres gegenseitigen Einflusses eintritt (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 116. 313; C. 1925. II. 1409) wird bestätigt. Dieser Einfluß fällt bis Null u. kann bei besonderer Intensität in sein Gegenteil übergehen. Die beobachteten Wechselwirkungsprozesse der Haloidverb. mit verschiedenen Reagenzien tragen einen sehr komplizierten Charakter; die Konstanten bewahren nicht ihre Stabilität. Die Zahlen der Vff. u. die Kurven sind der erste Vers., sich einer quantitativen Aufklärung der Frage nach dem Einfluß der Anhäufung von Haloidatomen auf die Aktivität zu nähern. — Vom *Methan* sind alle *Cl-*, *Br-* u. *J-Verbb.* untersucht worden, nur nicht CJ_4 wegen seiner leichten Zersetzlichkeit. Weiter wurden untersucht die *Cl-*, *Br-* u. *J-Derivv.* des *Äthans*, u. zwar Mono- u. Disubstitutionsprodd. der Struktur 1,2 u. 1,1, endlich die *Cl-Derivv.* des *Toluols* u. der *Essigsäure*. — Die Rk.-Geschwindigkeit aller dieser Haloidverb. wurde mit folgenden Reagenzien bestimmt: 1. Gruppe: KOH, $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{OH}$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \cdot \text{OH}$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, TlOH, NaOC_2H_5 ; 2. Gruppe: NH_3 , Piperidin, W., A., AgNO_3 , $\text{CH}_3 \cdot \text{COOK}$ u. KCNS. — Die meisten Rkk. sind in 95%ig. A. ausgeführt worden, die Rk. mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ in sorgfältig entwässertem A.; die Rk. mit W.

wurde durch Hinzufügen eines gleichen Vol. W. zur A.-Lsg. der Haloidverb. ausgeführt; bei der Rk. mit A. wurden die A.-Lsgg. erwärmt. — In den im Original wiedergegebenen Kurven drücken alle Zahlen Prozente der Umwandlung aus. Haloidderivv. des Methans u. Äthans: Der Charakter der Kurven ist mehr von der Gruppe, zu der das Reagens gehört, als von dem Reagens selbst abhängig. An den Kurven tritt deutlich Periodizität hervor, die bei den Cl-Verbb. scharf, bei den Br- u. J-Verbb. weniger ausgeprägt ist, da in den Kurven für letztere der Übergang von den Tri- zu den Tetrasubstitutionsprodd. nicht mit einem Fallen, sondern einer Unveränderlichkeit u. sogar Steigerung der Aktivität verbunden ist. Dies gilt für Gruppe 1 der Reagenzien. — Ein anderes Bild geben die Kurven für die 2. Reagenziengruppe. Sie tragen keinen period. Charakter, sondern sie sind scharf gebrochen, so daß der Eindruck eines abgeordneten wellenförmigen Teils der period. Kurve erweckt wird. Die allgemeine Charakteristik der Kurven für Br- u. J-Verbb. ist ein Steigen rechts. — Allen diesen verschiedenartigen Kurven gemeinsam ist: ein Fallen der Aktivität bei Konz. zweier Haloidatome an ein u. demselben C-Atom u. beim Übergang von Verbb. der Struktur 1,2 zu Verbb. 1,1. — Ein Fallen der Aktivität u. Intensität der Funktionen beim Übergang von den niedrigeren Homologen zu den höchsten, das besonders stark beim Übergang vom 1. Glied der Reihe zum 2. ist, wie MENSCHUTKIN, W. OSTWALD u. a. angeben, wurde durch Messungen an Monosubstitutionsprodd. von CH_4 u. C_2H_6 bestätigt; fast immer sind letztere weniger akt., mit Ausnahme von CH_3J u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ im Verh. zu AgNO_3 u. W.; $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ zeigt höhere Aktivität. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den Dihaloidverbb.; hier tritt die gewöhnliche Wrkg. der Homologie zurück; bei den Cl-Verbb. zeigt sich das gewöhnliche Homologenverhältnis, bei den Br-Verbb. eine teilweise, bei den J-Verbb. eine vollständige Umkehrung. — Cl-Derivv. des Toluols: vgl. Kurventafel im Original. — Chloressigsäuren (nach B. Dmitrieff). Die Aktivität der Chloressigsäuren wurde in wss. Lsgg. beobachtet. Besondere Beobachtungen in einer Lsg. in 95%ig. A. stellten die hemmende Wrkg. des Carboxyls fest. — Die Verhältnisse in der Gruppe der Toluol- u. Essigsäurederivv. werden ausführlich erörtert. Die geringere Aktivität der Di-Cl-Substitutionsprodd. vom Aldehydtypus im Vergleich mit dem Ketontypus ist durch besondere Verss. an den Phenylderivv. festgestellt worden. — In bezug auf den Einfluß einer Anhäufung von Cl-Atomen ist folgendes zu sagen: Die Kurven zeigen keinerlei Wiederholungen, d. h. keine Periodizität, sondern nur Brechungen; man kann an ihnen die Umkehrung feststellen: bei den C_6H_5 -Derivv. bei der Rk. mit AgNO_3 u. H_2O , bei den Chloressigsäuren bei der Rk. mit AgNO_3 u. AgOH . Die Toluol- u. Essigsäurederivv. werden durch eine gewisse Unabhängigkeit des Einflusses von Gruppen verschiedener Zus. charakterisiert. Jede Kombination bringt eine bestimmte Veränderung des Charakters mit sich, jedoch hängt eine weitere Veränderung bei Anhäufung von Cl-Atomen ausschließlich von den letzteren ab. Die Kombination von C_6H_5 u. Cl, also von Gruppen verschiedenen Charakters, ruft ein Steigen der Kurve hervor; die Kombination von COOH u. Cl, also von sich nahestehenden Gruppen, bewirkt dagegen eine Depression. Weiterhin wird die Aktivität nur durch die Zahl der Cl-Atome bestimmt; ebenso wie in der Reihe der Chlormethane fällt die Aktivität der Toluol- u. Essigsäurederivv. bei den Dichlorverbb., um dann bei den Trichlorderivv. wieder zu steigen. — Geschwindigkeitskonstanten: Benzylalkohol 0,0280; Allylalkohol 0,0287; n-Heptylalkohol 0,0393; n-Propylalkohol 0,0480. — Das Studium der Aktivitätskurven führt je nach der Anhäufung von Haloidatomen in vielen Fällen zur Feststellung period. Verhältnisse. Oft verschwindet aber die Periodizität, u. es bleiben nur einzelne wellenförmige Kurven übrig, d. h. es tritt ein Umschlag der Verhältnisse ein; andererseits erhalten sich in vielen Fällen die Kurven dauernd ihren Charakter, trotzdem verschiedenartige Reagenzien angewandt u. auch die experimentellen Bedingungen voneinander abweichen. Dies beweist, daß die von Vff. beobachteten Tatsachen entschieden die allgemeineren

Eigenschaften der Verb. charakterisieren, nämlich die *Affinität* oder deren wichtige Bestandteile. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2131—40. Odessa, Chem. Techn.) BUSCH.

Jakob Meisenheimer, Hubert Glawe, Hellmuth Greeske, Alfred Schorning und Erich Vieweg, *Optisch aktive Aminoxyde.* (Vgl. Liebig's Ann. 428. 252; C. 1922. III. 987.) Es sollte von neuem an den asymmetr. Aminoxyden geprüft werden, ob sich ein Zusammenhang zwischen der Größe der Drehung u. der Art der Substituenten nachweisen ließe; ein solcher war wiederum nicht zu erkennen. Ferner sollten die Aminoxyde mit den Phosphinoxyden verglichen werden, um die Bedeutung des Zentralatoms der Asymmetrie für die Drehung bei gleichartiger Substitution in beiden Verb.-Reihen festzustellen. Die Unters. hatten das gleiche Ergebnis wie die Wernerschen über verschiedene Triäthylendiaminmetallsalze: Der Einfluß des Zentralatoms ist außerordentlich stark. Zwischen der Drehung der Aminoxydsalze u. der Phosphinoxyde ist kein zahlenmäßiger Zusammenhang erkennbar, ebensowenig eine Beziehung zwischen Konfiguration u. Schwerlöslichkeit der Salze.

Versuche. Methylallylanilinoxyd: *d,l-Methylallylphenylhydroxylammoniumchlorid*, $C_{10}H_{11}ONCl$; aus dem Pikrat (dargestellt nach MEISENHEIMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1671; C. 1919. III. 187); schwach grüne grobe Körner, aus den gewöhnlichen Lösungsm. nicht umkrystallisierbar; F. schwankt zwischen 90—95 u. 100—104°. — Mit *d-π-bromcamphersulfon* Ag: *d-Methylallylphenylhydroxylammonium-d-π-bromcamphersulfon*, $C_{10}H_{11}ON \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$; aus A., F. 161 bis 162°; $[\alpha]_D = +63,3^\circ$; $[M]_D = +300^\circ$; Substanz mit 1 oder 2 Mol. NaOH: $[M]_D = +303^\circ$. Gibt mit Na-Pikratlsg.: *d-Methylallylphenylhydroxylammoniumpikrat*, $C_{10}H_{11}ON \cdot C_6H_5O_3N_3$, aus A., F. 97—98°; $[\alpha]_D = +4,0^\circ$; $[M]_D = +16^\circ$; Substanz mit 1 Mol. NaOH: $[M]_D = +38^\circ$. Daraus das *aktive Chlorhydrat*, $C_{10}H_{11}ON \cdot HCl$, hygroskop. u. leicht zersetzlich, daher ungenaue Drehungsbest.; $[M]_D = +22^\circ$; mit NaOH z. B. $[M]_D = +33^\circ$. — **Äthylallylanilinoxyd:** *d,l-Äthylallylphenylhydroxylammoniumchlorid*, $C_{11}H_{15}ON \cdot HCl$; aus dem entsprechenden Pikrat (MEISENHEIMER, GREESE u. WILLMERSDORF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 514; C. 1922. I. 808) mit HCl; gelbe, hygroskop. Krystallmasse. — Mit Ag-Bromcamphersulfonat in der Kälte: *d-Äthylallylphenylhydroxylammonium-d-π-bromcamphersulfonat*, $C_{11}H_{15}ON \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, häufiges Umkrystallisieren aus W. u. aus A. Rhomboeder oder Nadeln, F. 144—145°; $[\alpha]_D = +58,2^\circ$; $[M]_D = +284^\circ$; mit 1 Mol. NaOH: $[M]_D = +284^\circ$, mit 2 Moll. +279°. *d-Pikrat*, aus A., hellgelbe Krystalle, F. 124—125°; $[\alpha]_D = +1^\circ$; $[M]_D = +4^\circ$; mit 1 Mol. NaOH $[M]_D = +16^\circ$, mit 2 Moll. +14°. *Chlorhydrat*, zerfließliche u. an der Luft zersetzliche Krystalle; $[\alpha]_D = +4,5^\circ$; $[M]_D = +10^\circ$. — **Methylpropylanilinoxyd:** *Methylpropylanilin, Pikrat*, $C_{10}H_{15}N \cdot C_6H_5N_3O_7$, aus A., F. 109°. Wird mit Benzopersäure in der Kälte oxydiert u. das gebildete Oxyd mit Pikrinsäure gefällt: *d,l-Methylpropylphenylhydroxylammoniumpikrat*, $C_{10}H_{15}ON \cdot C_6H_5O_3N_3$; aus Bzl. durch Fällen mit PAe., hellgelbe Krystalle, F. 104—105°. Gibt mit HCl das *Chlorhydrat*, das wegen seiner Zersetzlichkeit mit d-Ag-Bromcamphersulfonat das *d-Methylpropylphenylhydroxylammonium-d-π-bromcamphersulfonat*, $C_{10}H_{15}ON \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$ gibt; grünlich-weiße Krystalle, F. 160—161°; $[\alpha]_D = +66,8^\circ$; $[M]_D = +318^\circ$; mit 1 Mol. NaOH: $[M]_D = +284^\circ$; mit 2 Moll. $[M]_D = +283^\circ$. — *d-Methylpropylphenylhydroxylammoniumtartrat*, $C_{10}H_{15}ON \cdot C_4H_6O_6$; Oxydpikrat wird in das Chlorhydrat u. dieses mit Baryt (vgl. LIEBIG'S Ann. 385. 120 [1911]) in das freie Oxyd verwandelt, zugeben von Weinsäure; aus A., Blättchen, F. 137—142°, $[\alpha]_D = +25,1^\circ$; $[M]_D = +79^\circ$; mit 1 Mol. NaOH: $[M]_D = +82^\circ$, mit 2 Moll. $[M]_D = +71^\circ$. — *d-Methylpropylphenylhydroxylammoniumpikrat*, aus dem d-Bromcamphersulfonat oder d-Tartrat mit Na-Pikratlsg. (unterhalb 50°); aus A., F. 99—102°; $[\alpha]_D = +6,6^\circ$; $[M]_D = +26^\circ$; mit 1 Mol. NaOH: $[M]_D = +14^\circ$. — **Äthylpropylanilinoxyd:** *Äthylpropylphenylhydroxylammoniumpikrat*, $C_{11}H_{17}ON \cdot C_6H_5O_3N_3$; dargestellt wie die Methylverb. aus Äthylpropylanilin (CLAUS u. HIRZEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 2787 [1886]); hellgelbe Krystalle aus A., F. 144

bis 145°, z. T. auch 138—140°. — *Äthylpropylphenylhydroxylammoniumchlorid*, $C_{11}H_{17}ON \cdot HCl$, unumkrystallisierbar. Daraus das *Äthylpropylphenylhydroxylammonium-d- π -bromcamphersulfonat*, $C_{11}H_{17}ON \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, schwach violette, fächerförmige zusammenhängende Krystalle, aus W. u. aus A., F. 166—167°; $[\alpha]_D = +58,1^\circ$; $[M]_D = +285^\circ$; mit 1 Mol. NaOH: $[M]_D = +285^\circ$, mit 2 Moll. $[M]_D = +285^\circ$. Daneben wurden Krystalle vom F. 151—152° erhalten, die die l-Komponente angereichert enthielten. *d-Pikrat*, aus A., hellgelbe Krystalle, F. 142—144°; $[\alpha]_D = +1,3^\circ$; $[M]_D = +5^\circ$; mit 1 Mol. NaOH: $[M]_D = +18^\circ$, mit 2 Moll. $[M]_D = +20^\circ$. *d-Chlorhydrat*, $[\alpha]_D = +5^\circ$; $[M]_D = +10^\circ$. *d- u. l-, sowie neutrales Tartrat* krystallisieren nicht; das *neutrale Racemat des d,l-Oxyds*, $(C_{11}H_{17}ON)_2C_4H_6O_6$, gibt aus A. würfelähnliche Krystalle, F. 134°. — *Methylbenzylanilinoxyd*: *Methylbenzylanilin, Pikrat*; die Darst. nach MEISENHEIMER, GREESE u. WILLMERSDORF (l. c.) wurde verbessert; aus Bzl., F. 131°. *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{15}ON \cdot HCl$, Tafeln oder Nadeln, F. 135°; zers. sich an der Luft. Daraus mit NH_4 -d-Bromcamphersulfonat das *d-Methylphenylbenzylhydroxylammonium-d- π -bromcamphersulfonat*, $C_{14}H_{15}ON \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$; aus Essigester, F. 141°; $[\alpha]_D = +54^\circ$; $[n]_D = +283^\circ$; mit 1 Mol. NaOH: $[M]_D = +274^\circ$, mit 2 Moll. $+272^\circ$. *d-Pikrat*, F. 131°; $[M]_D = +8^\circ$. *d-Chlorhydrat*, $[\alpha]_D = +4^\circ$; $[M]_D = +9^\circ$; mit 1 Mol. NaOH $[M]_D = +7^\circ$. — *Neutrales l-Methylphenylbenzylhydroxylammonium-d-tartrat*, $(C_{14}H_{15}ON)_2 \cdot C_4H_6O_6$, aus dem Chlorhydrat über das Oxyd, mit d-Weinsäure; aus A., F. 127°; $[\alpha]_D = +7,1^\circ$; $[M]_D = +41^\circ$; mit 1 Mol. NaOH: $[M]_D = +45^\circ$, mit 2 Moll. $+47^\circ$. *l-Chlorhydrat*; aus Aceton, F. 135°; $[\alpha]_D = -3,2^\circ$; $[M]_D = -8^\circ$; mit 1 Mol. NaOH: $[M]_D = -6^\circ$. — *N-Methyl-O-benzyl-N-phenylhydroxylamin*, $C_{14}H_{15}ON$; erwärmen von Methylphenylbenzylhydroxylammoniumchlorid mit NaOH (6 Stdn., 80°), ausäthern, waschen mit HCl u. Bisulfitlauge; Kp.₁₋₂ 125°. — *Äthylbenzylanilinoxyd*: *Äthylphenylbenzylhydroxylammoniumbenzoat*, $C_{15}H_{17}ON \cdot C_6H_5O_2$; Oxydation von Äthylbenzylanilin mit Benzopersäure; aus verd. A., F. 96°, oder aus dem Anilinoxyd u. Benzoesäure, F. 98°. *Pikrat*, $C_{15}H_{17}ON \cdot C_6H_5O_7N_3$, aus A. hellgelbe Nadeln, F. 137°. Unter Umständen entsteht nebenbei eine Verb. vom F. 131°. — *d,l-Chlorid*, $C_{15}H_{17}ON \cdot HCl$, aus dem Benzoat u. Pikrat; aus Aceton, weiße Nadeln, F. 125°. — *Saures d-Äthylphenylbenzylhydroxylammonium-d-tartrat*, $C_{15}H_{17}ON \cdot C_4H_6O_6 \cdot 2H_2O$; aus dem Chlorhydrat mit d-Weinsäure, aus W. oder A., F. 101°; $[\alpha]_D = +52,8^\circ$; $[M]_D = +218^\circ$; mit 1 Mol. NaOH: $[M]_D = +194^\circ$, mit 2 Moll. $[M]_D = +146^\circ$. Beim Eindampfen der Mutterlauge zur Trockne erhält man *neutrales l-Äthylphenylbenzylhydroxylammonium-d-tartrat*, $(C_{15}H_{17}ON)_2 \cdot C_4H_6O_6$, aus A., Nadeln, F. 137°; $[\alpha]_D = -44,0^\circ$; $[M]_D = -266^\circ$; mit 2 Moll. NaOH: $[M]_D = -118^\circ$. *d-Pikrat*, F. 127°; $[\alpha]_D = +54^\circ$; $[M]_D = +246^\circ$. *l-Pikrat*, F. 127°; $[\alpha]_D = -54^\circ$; $[M]_D = -246^\circ$. *d-Chlorhydrat*, $C_{15}H_{17}ON \cdot HCl$, aus Aceton, Prismen, F. 130°; $[\alpha]_D = +67,1^\circ$; $[M]_D = +177^\circ$; mit 1 Mol. NaOH: $[M]_D = +87^\circ$. — *d-Äthylphenylbenzylhydroxylammonium-d- π -bromcamphersulfonat*; wie die Methylverb.; Krystallisation erfolgt nach dem Impfen mit d-Äthylphenylbenzylhydroxylammonium-d-bromcamphersulfonat (aus seinem d-Chlorhydrat); aus Aceton, F. 153,5°; $[\alpha]_D = +83,4^\circ$; $[M]_D = +448^\circ$. — *Methylbenzyl-p-toluidin* (nach ULLMANN, LIEBIGS Ann. 327. 109 [1903]) u. Benzylchlorid; Kp.₁₂ 175°. Durch Oxydation mit Benzopersäure: *d,l-Methylbenzyl-p-tolylhydroxylammoniumbenzoat*, $C_{15}H_{17}ON \cdot C_7H_5O_2$; aus A., Prismen, F. 99°. *Pikrat*, $C_{15}H_{17}ON \cdot C_6H_5O_7N_3$, F. 139°. — *d,l-Methyl-p-tolylhydroxylammoniumchlorid*, $C_{15}H_{17}ON \cdot HCl$; aus Aceton, Tafeln, F. 134°. — *Neutrales l-Methylbenzyl-p-tolylhydroxylammonium-d-tartrat*, $(C_{15}H_{17}ON)_2 \cdot C_4H_6O_6$; aus dem d,l-Chlorhydrat über das Oxyd mit Weinsäure; aus A., rhomb. Prismen, F. 139°; $[\alpha]_D = -27,8^\circ$; $[M]_D = -168^\circ$. — *Saures d-Methylbenzyl-p-tolylhydroxylammonium-d-tartrat*, $C_{15}H_{17}ON \cdot C_4H_6O_6$; aus der Mutterlauge der vorigen Verb.; aus A., Blättchen, F. 144°; $[\alpha]_D = +42,4^\circ$, $[M]_D = +160^\circ$. Die *aktiven Pikrate*, amorph, F. der Rohprodd. ca. 50°; daraus *l- u. d-Chlorhydrat*, aus Aceton,

F. 135°; $[\alpha]_D = -45^\circ$; $[M]_D = -118^\circ$; bzw. $[M]_D = +118^\circ$. — *d*-Methyl-benzyl-*p*-tolylhydroxylammonium-*d*-bromcamphersulfonat, $C_{15}H_{17}ON \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$; aus reinem *d*-Oxyd, F. 165°; $[\alpha]_D = +73^\circ$; $[M]_D = +392^\circ$; aus dem *d*,*l*-Chlorhydrat wird diese Verb. erst nach dem Impfen mit der reinen Substanz gewonnen; F. 163°; $[M]_D = +391^\circ$. — Die entsprechende *l*-*l*-Verb. aus dem *l*-Chlorhydrat u. *l*-NH₄-Bromcamphersulfonat hat F. 165°; $[\alpha]_D = -72,8^\circ$; $[M]_D = -392^\circ$. LIEBIGS Ann. 449. 188 bis 213.)

W. WOLFF.

Jakob Meisenheimer, Johannes Casper, Maria Höring, Werner Lauter, Leo Lichtenstadt und Willy Samuel, Optisch-aktive Phosphinoxyde. Zur Darst. eines ungleichartig substituierten tertiären Phosphlins schien das Methylphosphenylchlorid $(C_6H_5)(CH_3)PCl$ von KÖHLER u. MICHAELIS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 814 [1877]) geeignet zu sein; es zeigte sich aber, daß diese Verb. eine andere Konst., nämlich die einer Mol.-Verb. $C_6H_5PCl_2, C_6H_5P(CH_3)_2$ hat, wie sich aus dem Verh. gegen W. beweisen ließ: es entsteht Dimethylphenylphosphin u. phosphenylige Säure. Dagegen konnten asymmetr. Phosphinoxyde durch Hitzezers. von quartären Phosphoniumhydroxyden erhalten werden; wenn das Hydroxyd neben Phenylresten nur Radikale von Grenz-KW-stoffen enthält, wird glatt Bzl. abgespalten u. es entsteht z. B. Methyl-diäthylphosphinoxyd, ist aber ein Benzyl- oder Allylradikal vorhanden, so wird d i e s e s abgegeben: Darst. des z. B. Methylphenylbenzylphosphinoxyds. Schließlich lassen sich Phosphinoxyde, wenn auch in schlechter Ausbeute, durch Erhitzen von z. B. Diäthylphenylbenzylphosphoniumchlorid u. oxydieren des entstandenen Phosphins erhalten. — Die Haftfestigkeit der Radikale in den Phosphoniumverbb. folgt nicht der sonst üblichen Regel. Bei der Abspaltung als RCl aus quartären Chloriden wird die Benzylgruppe leichter abgespalten als Grenz-KW-stoffreste, u. bei der Abspaltung als RH aus quartären Hydroxyden die Phenylgruppe. Es kommt bei solchen Rkk. nicht nur auf die Natur des austretenden Restes an, sondern auch auf den Partner, mit dem sich er beim Zerfall des Moleküls vereinigt. Im übrigen verläuft die Spaltung der Phosphoniumhydroxyde gänzlich verschieden von der der Ammoniumhydroxyde, was offenbar auf der viel größeren Haftfestigkeit des O zum P beruht. Durch das Bestreben des O-Atoms, eine der 4 Koordinationsstellen der inneren Sphäre des P-Atoms zu besetzen, wird einer der 4 KW-stoffreste leicht verdrängbar u. zwar das negative Phenyl als die am meisten zur Vereinigung mit positiv geladenem H-Atom geneigte Gruppe. Das bedeutet, daß die Bindung zwischen Phenyl u. P derart ist, daß das die Bindung vermittelnde Elektronenpaar in näherer Beziehung zum C als zum P steht u. daher (im Gegensatz zu den C-Atomen der Alkyle) an ersteren die negative Ladung vorherrscht, so daß leicht eine Vereinigung zwischen H^+ u. $C_6H_5 : C^-$ zustande kommt. Um die besonders leichte Abtrennbarkeit des Allyl- u. Benzylrestes zu erklären, muß man annehmen, daß zwei Einflüsse die Ablösbarkeit eines Radikals bedingen: der für die bestehende Bindung aufgewandte Affinitätswert u. der zur Herst. einer neuen Verb. vorhandene Betrag an freier Affinität, was sich besonders deutlich bei der Pinakolinumlagerung erkennen läßt. Die Regel: „Wenn das Radikal *R*— locker haftet, so ist das Radikal *R*·*X*— fest gebunden u. umgekehrt“ hat nur eine geringe Gültigkeit, wie sich u. a. aus dem Verh. von Verb.-Reihen, die die Gruppen C_6H_5 , CH_3 , $C_6H_5CH_2$ enthalten, ergibt; ihre Eigenschaften müßten eine Abstufung in der genannten Reihenfolge zeigen, gewöhnlich aber übt die Benzylgruppe einen Einfluß aus, der zwischen dem der Phenyl- u. Methylgruppe liegt. In diesem Zusammenhange zeigt Vf., daß das (nicht darstellbare) Tribenzoylmethyl oder Trinitrobenzyl dem stark elektronegativen, sehr unedlen Fluor, das Triphenylmethyl dem weniger elektronegativen, edleren Jod vergleichbar ist; wie die J-Moll. in die Atome dissoziieren, so zerfällt auch das Hexaphenyläthan leicht, das Trinitromethyl dagegen ist ebenso unfähig wie das Fe-Atom, seine Valenzelektronen in eine so stabile Anordnung zu bringen, daß es frei bestehen kann. — Für die Spaltung der sehr schwach bas. Phosphinoxyde kommen hauptsächlich die Campher-

sulfonsäuren in Betracht; auch mit diesen glückte es nur in wenigen Fällen, krystallin. Salze zu erhalten. Die zur Trennung der opt. Antipoden nötigen vielfachen Umkrystallisationen lassen sich durch Wahl geeigneter Impfkristalle stark vermindern. Die von MICHAELIS (LIEBIGS Ann. 315. 61. 75. [1901]) u. a. beim Spaltungsvers. von asymmetr. Phosphoniumjodiden erhaltenen Mißerfolge beruhen zweifellos nur auf experimentellen Schwierigkeiten. — Ein Vers., der die Ungleichartigkeit einer der 5 Valenzen des N dartin sollte, fiel negativ aus; daraus ist selbstverständlich nicht auf die Identität sämtlicher Valenzen zu schließen, sondern nur auf die Gleichheit zweier Valenzpaare.

Versuche. *Phosphorylchlorid*, $C_6H_5POCl_2$ (I), wurde nach MICHAELIS (LIEBIGS Ann. 181. 283 [1876]) mit einigen Abänderungen dargestellt; Kp.₁₀ 98°. — *Diäthyl- u. Dimethylphenylphosphin*; aus Alkylmagnesiumhalogenid u. I in Ä. unter kräftigem Schütteln (zur Zerstörung der folgenden Doppelverb.) im H.-Strom, Zersetzen mit NH_4Cl -Lsg. bei 0°; Kp.₁₀ 96—98° bzw. Kp._{13,5} 83—84°. — *Doppelverb. von Dimethyl- bzw. Diäthylphenylphosphin mit Phosphorylchlorid* („*Methylphosphorylchlorid*“ von KÖHLER u. MICHAELIS, l. c.) aus Dimethyl- (bzw. -äthyl-) phenylphosphin u. I in Ä. — *Methyldiäthylphosphinoxid*, $C_6H_{13}OP$; Umsetzen von Methyldiäthylphenylphosphoniumjodid mit Ag_2O , Einengen der Lsg., Destillation (230°); das Destillat erstarrt zu Nadeln. — *Diphenylphosphorchlorür*; Erhitzen von I mit Hg-Diphenyl (230—240°), Extrahieren mit sd. Bzl., Abdestillieren des Bzl. u. I bis Kp. 260°, Fraktionieren des Rückstandes im Vakuum: Die Fraktion vom Kp.₁₀ 178—188° liefert das Chlorür vom Kp.₁₆ 179—180°, die vom Kp.₁₆ 188—230° besteht im wesentlichen aus *Diphenylphosphoroxchlorid*, $C_{12}H_{10}OClP$, Kp.₁₆ 222°. — *Äthylidiphenylphosphin*; Zugabe von Diphenylphosphorchlorür zu k. äth. Äthylmagnesiumbromid, Erwärmen (½ Stde., Wasserbad), Zerlegen mit NH_4Cl -Lsg., Abtrennen der wss. Schicht, Ausschütteln mit Bzl., Dest., Kp.₂₂ 184°; der Dest.-Rückstand hat den F. 121—122° des *Äthylidiphenylphosphinoxids*. Das Phosphin lagert CH_3J an zum *Methyläthylidiphenylphosphoniumjodid*, F. 184; daraus durch Kochen mit Ag_2O u. Dest.: *Methyläthylphenylphosphinoxid*, Kp. 304—305°. Für das *d-π-Bromcamphersulfonat des d-Oxyds* ergibt sich $[M]_D = +313^{\circ}$ bzw. $[\alpha]_D = +65,3^{\circ}$; Zusatz von 1 Mol. NaOH: $[M]_D = +306^{\circ}$. Das *d-Oxyd* zeigt (in W.) $[\alpha]_D = +22,3^{\circ}$, $[M]_D = +38^{\circ}$; (in Bzl.) $[\alpha]_D = +28,0^{\circ}$; $[M]_D = +47^{\circ}$; mit 1 Mol HCl $[\alpha]_D = +23,6^{\circ}$, $[M]_D = +40^{\circ}$. Das *l-π-Bromcamphersulfonat des l-Oxyds* wird aus den Mutterlaugen des d-Bromcamphersulfonats des d-Oxyds gewonnen; F. 94—95°; $[\alpha]_D = -65,3^{\circ}$, $[M]_D = -313^{\circ}$. — *Methylpropyldiphenylphosphoniumbromid*, $C_{16}H_{20}PBr + H_2O$, entsteht beim Erhitzen von *Methyldiphenylphosphin* (Kp.₁₄ 161°, Darst. analog der Äthylverb.) mit Propylbromid; aus Essigester, Nadeln, F. 115—140°, bzw. wasserfrei; F. 158°. — *Chlorid*, erst bei sehr langem Erhitzen im Rohr auf 150° erhältlich, krystallisiert nicht. *d,l-Phosphinoxid*, $C_{10}H_{15}OP$; aus dem Bromid mit Ag_2O ; Kp.₁₃ ca. 180°, erstarrt im Exsiccator zu an der Luft zerfließlichen Nadeln. *d-π-Bromcampher u. d-Camphersulfonat* krystallisieren nicht. — *Äthylpropylphenylphosphoniumjodid*, $C_{17}H_{22}PJ$; aus den Komponenten; aus Methylalkohol, Nadeln, F. 153—154°; Chlorid u. Bromid sind fl. Daraus *Phosphinoxid*, $C_{11}H_{17}OP$; Kp.₁₅ 184—185°; im Exsiccator: Täfelchen, F. 44—45°. *d-Campher- u. d-π-Bromcamphersulfonat* krystallisieren nicht. — *Dimethylphenylbenzylphosphoniumchlorid*, $C_{15}H_{18}PCl$; aus dem entsprechenden Phosphin u. Benzoylchlorid; aus A., Krystalle, F. 101°. *Phosphinoxid*, $C_8H_{11}OP$; Kp. 300 bis 308°; F. 100°. Bildet mit $HgCl_2$ ein Doppelsalz; aus W., F. 163°. — *Diäthylphenylbenzylphosphoniumchlorid*, $C_{17}H_{22}PCl$; F. 194—195°. Mit HNO_3 : Nitrat, beim Erhitzen für sich detonierendes Öl. *Phosphinoxid*, wie MICHAELIS (LIEBIGS Ann. 181. 354 [1876]). — *Phenylidibenzylphosphin*, wie Diäthylphosphin aus I u. Benzylmagnesiumchlorid. Mit Luft zum *Phosphinoxid*, $C_{20}H_{19}OP$, oxydiert; aus A., Nadeln, F. 174°. — *Äthylphenylidibenzylphosphoniumjodid*, $C_{22}H_{24}PJ$; aus Phenylidibenzylphosphin u. C_2H_5J ; aus viel A., Nadelchen, F. 150—151°. — Analog: *Methylphenyl-*

dibenzylphosphoniumjodid, $C_{21}H_{22}PJ$; aus A., F. 206—208°. *Nitrat*, $C_{21}H_{22}P \cdot NO_3$; aus dem Jodid mit $AgNO_3$; aus W., Nadeln, F. 162—164°. — *Triäthylphenylphosphoniumbromid*, $C_{12}H_{20}PBr$; aus Diäthylphenylphosphin u. Äthylbromid; aus A., F. 187—189°. *Nitrat*, F. 50—52°. — *Äthylphenylbenzylphosphinoxid*, $C_{15}H_{17}OP$; 1. aus dem entsprechenden Jodid u. Ag_2O , 2. durch Luftyoxydation des Äthylphenylbenzylphosphins; aus Essigester, F. 110—111°. Salze mit opt. aktiven Säuren waren nicht kristallisiert zu erhalten. — *d,l-Methylphenylbenzylphosphinoxid*, $C_{14}H_{15}OP$ aus dem Jodid wie oben; Kp_{15} 235°; aus Essigester, Nadeln, F. 148—149°. Gibt kein kristallisiertes $d-\pi$ -Bromcamphersulfonat. *l-Methylphenylbenzylhydroxylphosphonium-d-camphersulfonat*, $C_{24}H_{31}O_6PS$; Eindunsten einer Lsg. des Phosphinoxids u. der d-Camphersulfonsäure in A., Versetzen des Sirups mit Impfkristallen (die sich nach langjährigem Stehen gebildet hatten), Stehenlassen mit A.-Ä., Absaugen, Trocknen; Reinigen durch mehrmaliges Lösen in A. u. Fällen mit Ä.: $[M]_D = -39,5^\circ$ für das Kation. Besser eignet sich Äthylnitrat als Lösungsm.: $[M]_D = -64,4^\circ$; als dieses Präparat zum Impfen des inaktiven Salzgemisches benutzt wurde, konnte nach mehrmaligem Umkristallisieren der konstante Wert $[M]_D = -166,5^\circ$ für das Kation erhalten werden. Im Besitze solcher reinen Impfkristalle kann man leicht größere Substanzmengen darstellen. F. 94°; das Salz ist in unreinem Zustande sehr hygroskop. — *l-Methylphenylbenzylphosphinoxid*, $C_{14}H_{15}OP$; aus d-Camphersulfonat u. NH_3 ; aus h. W., F. 135°; mit 1 Mol. HCl $[\alpha]_D = -72,5^\circ$, $[M]_D = -167^\circ$. — *d-Methylphenylbenzylhydroxylphosphonium-l-camphersulfonat*; die eingedampften Mutterlaugen des d-Camphersulfonats des l-Oxyds werden mit NH_3 versetzt, wobei sich das d,l-Oxyd (F. 148°) ausscheidet; das Filtrat wird mit Chlf. ausgeschüttelt, die Chlf.-Lsg. eingedampft; dieses angereicherte d-Oxyd wird mit l-Camphersulfonsäure in A. zusammengegeben. Nach Impfen mit reinem d-Camphersulfonat des l-Oxyds (1) scheidet sich sofort das reine l-Salz des d-Oxyds ab. $[\alpha]_D = +25,5^\circ$, $[M]_D = +118^\circ$; daraus $[M]_D$ des Kations zu $+167,5^\circ$ errechnet. — *d-Methylphenylbenzylphosphinoxid*, aus reinem l-Camphersulfonat; F. 135°; $[\alpha]_D = +73^\circ$, $[M]_D = +168^\circ$ für das Chlorhydrat; $[\alpha]_D = +70^\circ$, $[M]_D = +162^\circ$ (in wss. Lsg.), $[\alpha]_D = -7,4^\circ$, $[M]_D = -17^\circ$ (in Chlf.-Lsg.). — *Äthylphenylbenzylphosphin* entsteht bei der trockenen Dest. des Diäthylphenylbenzylphosphoniumchlorids im CO_2 -Strom; die Fraktion 195—230° enthält das Phosphin; sie wird nach nochmaligem Dest. (Kp_{33} 204—206°) mit CH_3J stehen gelassen: *Methyläthylphenylbenzylphosphoniumjodid*, $C_{10}H_{20}PJ$; aus Methylalkohol, F. 167—168°. Mit d-Ag-Bromcamphersulfonat: *Methyläthylphenylbenzylphosphonium-d- π -bromcamphersulfonat*; aus Essigester, Nadelchen, F. 129—130°; eine Spaltung war nicht eingetreten; $[M]_D$ z. B. $+278^\circ$. — *Dimethylphenyl- $[\beta$ -phenyläthyl]-phosphoniumbromid*, $C_{16}H_{20}PBr$; Erwärmen von Dimethylphenylphosphin mit β -Phenyläthylbromid, Kochen mit Bzl. u. mit Aceton; aus A., F. 172—172,5°. Mit Ag_2O u. Dest. des Filtrats: *Dimethyl- $[\beta$ -phenyläthyl]-phosphinoxid*, $C_{10}H_{15}OP$; $Kp.$ 303—308°, F. 58—60°, sehr hygroskop.; mit $HgCl_2$: *Doppelsalz*, aus W., F. 115°. — *Methylallyldiphenylphosphoniumbromid*, $C_{16}H_{18}PBr$; aus Methylidiphenylphosphin u. Allylbromid; aus A., F. 161—163°. — *Diäthylallylphenylphosphoniumbromid*, $C_{13}H_{20}PBr$; aus Diäthylphenylphosphin u. Allylbromid; aus A., F. 152—153°. (Durch Dest. des Hydroxyds: *Diäthylphenylphosphinoxid*.) — *Dimethylverb.*, $C_{11}H_{16}PBr \cdot H_2O$; F. 113—114°. — Quantitative Unters. der B. v o n K W - s t o f f e n aus den quartären Phosphoniumhydroxyden. *Propylen* konnte nur beim Zers. des Diäthylallylphenylphosphoniumbromids mit KOH erhalten werden; unter ähnlichen Bedingungen entsteht aus Triäthylphenylphosphoniumbromid *Benzol* u. aus Diäthylphenylbenzylphosphoniumchlorid *Toluol*. — *Diphenylbenzylphosphoniumchlorobromid*, $C_9H_{17}PClBr$; Erhitzen von Diphenylphosphorchlorür mit Benzylbromid im mit CO_2 gefüllten Rohr (2 Stdn., 100°); aus Chlf. durch Fällen mit Ä., F. 171°. Einleiten von HBr in Diphenylphosphorchlorür: *Diphenylphosphorbromür*, $C_{12}H_{10}PBr$; Kp_{18} 183—184°; durch Anlagerung

von Benzylchlorid erhält man dasselbe Chlorobromid, F. 171°. (LIEBIGS Ann. 449. 213—48. Greifswald u. Tübingen, Univv.)

W. WOLFF.

John F. Conn und **Alexander Lowy**, *Die elektrolytische Oxydation von p-Bromtoluol und o-Nitrotoluol*. *p-Bromtoluol* (15 ccm) ließ sich, bei 100° mit 20%ig. HNO₃ (400 ccm) heftig gerührt, zwischen Pt-Elektroden (Anode: Drahtnetz, Kathode: Drahtschlinge) bei der Stromdichte 0,50 Amp./qcm glatt zu *p-Brombenzoesäure* oxydieren. Eine Stromausbeute von 115,75% [nach 18 Stdn., berechnet auf direkten Übergang von C₆H₄(CH₃)Br in C₆H₄(COOH)Br], macht es wahrscheinlich, daß *p-Brombenzylalkohol* u. *p-Brombenzaldehyd* als Zwischenprodd. auftreten, zumal diese sich ohne Stromeinw. unter den Vers.-Bedingungen glatt zur Säure oxydierten, während *p-Bromtoluol* fast gar nicht angegriffen wurde. Nebenprodd.: eine gelbe, wachsartige u. eine bei 216° schm. Verb., Nadeln aus h. Bzl. (aus 15 g Bromtoluol 0,02 bis 0,05 g), unl in h. W., A., Ä., wahrscheinlich *p,p-Dibrom-o-ditolyl*. Ein Diaphragma wurde bei den Verss. nicht benutzt. — *o-Nitrotoluol* lieferte optimal nur 4,3% *o-Nitrobenzoesäure*. Daneben entstand harziges Material u. Oxalsäure + CO₂, dagegen kein *o-Nitrobenzylalkohol* u. *o-Nitrobenzaldehyd*. App. unverändert, nur als Kathode Pt-Blech u. Verwendung eines Diaphragmas. Günstigste Temp. 25°, Stromdichte 4 Amp./qcm. (Trans. Amer. Electr. Soc. 50. 10 Seiten Sep. Pittsburgh [Pa.], Univ.)

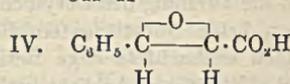
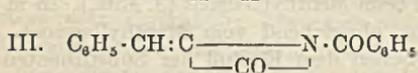
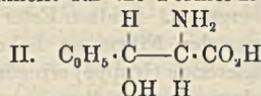
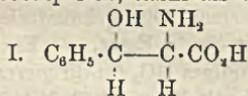
HARMS.

Harold Gordon Rule und **Annie Hutton Numbers**, *Optische Aktivität und Polarität substituierender Gruppen*. IV. *sek.-β-Octylester der o-, m- und p-Methoxy- und Nitrobenzoesäuren*. (III. vgl. RULE u. SMITH, Journ. Chem. Soc. London 1926. 553; C. 1926. I. 3226.) Diese Ester wurden untersucht, weil die Ester des *sek.-β-Octylalkohols* bekanntlich besonders empfindlich gegen Änderungen in der Struktur u. den äußeren Bedingungen sind. Die Drehungen wurden in homogenem Zustand bei Temp. zwischen 20 u. 95° für die Linie D u. die drei Hg-Linien bestimmt. Nur die Werte der Nitroester für die violette Linie mußten wegen der Gelbfärbung dieser Ester in 5%ig. alkoh. Lsg. ermittelt werden. Die Tabellen des Originals ergeben folgendes: Die graph. Darst. 1/α gegen λ² liefert für den *m-Methoxyester* bei allen, für den *p-Methoxyester* bei den tieferen Temp. gerade Linien. Die Dispersion dieser Ester ist also unter diesen Bedingungen n. u. einfach. Der *o-Methoxy-* u. *o-Nitroester* zeigen — ersterer besonders bei tiefen Temp. — komplexe Dispersion, während der *m-* u. *p-Nitroester* annähernd gerade Linien ergeben. Beide *o-Ester* besitzen anormale Dispersionswerte, der *Methoxyester* tiefere, der *Nitroester* höhere als die *m-* u. *p-Ester*. — Ein *o-ständiges* OCH₃ (*o,p-dirigierende* Gruppe) erniedrigt, ein *o-ständiges* NO₂ (*m-dirigierende* Gruppe) erhöht die Drehung des Octylbenzoats, wie beim Menthylbenzoat (3. Mitt.). In *m* u. *p* erhöhen beide Substituenten die Drehung, abweichend vom Menthylbenzoat. Die mehrfach beobachtete enge Beziehung zwischen dem Einfluß der Substituenten auf die opt. Aktivität u. Acidität (vgl. 2. Mitt.) ist hier nur teilweise erkenntlich. Das stark saure NO₂ wirkt auf die Drehungen u. die *KK*. der Ester qualitativ in gleicher Weise, nämlich *o-NO₂ > p-NO₂ > m-NO₂ > H*, während quantitativ der *o-Nitroester* stärker drehen sollte. Dagegen wirkt das schwach saure OCH₃ anders, nämlich für die Drehungen *p-OCH₃ > m-OCH₃ > H > o-OCH₃*, für die *KK*. *o-CH₃ > H > p-OCH₃*. Bemerkenswert ist, daß in der *p-Stellung* beide einander sonst unähnlichen Substituenten die Drehung stark erhöhen. — Die Werte für [M] fallen mit der Erhöhung der Temp. Nur beim *o-Methoxyester* ist es umgekehrt.

Versuche. *sek.-β-Octylalkohol*. Darst. nach KENYON (Journ. Chem. Soc. London 121. 2540; C. 1923. I. 499). [α]_D¹⁸ = ± 8,14°. — Darst. der Ester mittels der Säurechloride u. Pyridin. *l-β-Octyl-o-methoxybenzoat*, C₁₆H₂₁O₃, Kp.₁₃ 187,5°, D.₂₀⁴ 1,0006 [α]_D²⁰ = -12,59°. — *m-Methoxybenzoat*, C₁₆H₂₁O₃, Kp.₁₂ 187,5°, D.₂₀⁴ 0,9945, [α]_D²⁰ = -35,48°. — *p-Methoxybenzoat*, C₁₆H₂₁O₃, Kp.₁₃ 189°, D.₂₀⁴ 0,9968, [α]_D²⁰ = -42,88°. — *o-Nitrobenzoat*, C₁₅H₂₁O₄N, hellgelb, Kp.₁₅ 204°, D.₂₀⁴ 1,0735, [α]_D²⁰ = -43,56°. —

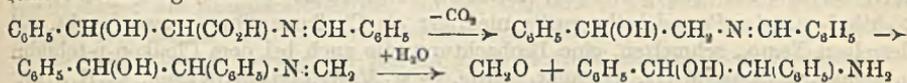
d- β -Octyl-*m*-nitrobenzoat, $C_{15}H_{21}O_4N$, hellgelb, Kp_{18} 212°, D_{20}^4 1,0758, $[\alpha]_D^{20} = +38,61^\circ$. — *p*-Nitrobenzoat, $C_{15}H_{21}O_4N$, aus A., hellgelb, F . 29,5–30°, D_{20}^4 1,0655, $[\alpha]_D^{30} = +42,20^\circ$. — Werte für D . u. $[\alpha]$ bei anderen Temp. u. Wellenlängen vgl. Original. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2116–23. Edinburgh, Univ.) LINDENBAUM.

Martin Onslow Forster und Keshaviah Aswath Narain Rao, *Über isomere Phenylserine*. FORSTER u. SAVILLE (Journ. Chem. Soc. London 121. 818; C. 1922. III. 1174) haben die Konst. des Pikrorocellins so weit aufgeklärt, daß nur noch die Stellung der NCH_3 -Gruppe zweifelhaft ist. Um diese Lücke auszufüllen, war es angezeigt, die geeigneten Aminosäuren darzustellen u. zu versuchen, ob sie sich zu Diketopiperazinen kondensieren lassen. Eine dieser Säuren, Phenylserin, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, ist bekannt, aber ihre Überführung in ein Diketopiperazin ist bisher nur andeutungsweise gelungen. — Das Verf. von ERLÉNMEYER zur Darst. des Phenylserins wurde verbessert u. gefunden, daß die Säure etwas höher schm. (200–202°). In der Absicht, die Säure durch Red. der α -Triazo- β -oxy- β -phenylpropionsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHN_3 \cdot CO_2H$, von FORSTER u. SAVILLE (Journ. Chem. Soc. London 121. 2600; C. 1923. I. 516) darzustellen, wurde eine isomere Säure (F . 230–232°) erhalten, welche auch aus Zimtsäurechlorhydrin, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHCl \cdot CO_2H$, u. NH_4OH entsteht. Die beiden Säuren entsprechen den zwei Asymmetriezentren des Phenylserins. Aus folgenden Gründen ist es sehr wahrscheinlich, daß die neue Säure die *cis*-Form (I.) u. ERLÉNMEYERS Säure die *trans*-Form (II.) darstellt: 1. Die Addition von $HOCl$ u. $HOBr$ an Zimtsäure verläuft nur in e i n e r Richtung (vgl. READ u. ANDREWS, Journ. Chem. Soc. London 119. 1775; C. 1922. I. 681); auch die Umwandlung des Zimtsäurechlorhydrins in das Triazohydrin u. Phenylserin ergibt nur je e i n Prod. 2. ERLÉNMEYERS Säure liefert beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid oder, wie Vf. fanden, schon beim Schütteln der Sodalg. mit C_6H_5COCl die Verb. III., verliert also leicht H_2O , während die neue Säure u. ebenso ihr *O*-Methyläther nur die *N*-Benzoylderiv. liefern. 3. Die neue Säure entsteht auch aus dem Na-Salz der Phenylglycidsäure (IV.) durch Addition von NH_3 . ERLÉNMEYER erhielt hierbei ein Prod. vom F . 220–221° u. gab ihm die Konst. eines Phenylisoserins, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Er hatte jedoch nur unreine Säure I. in Händen, u. das Phenylisoserin ist aus der Literatur zu streichen. — Auch daß es nicht möglich ist, aus der α -Triazo- β -oxy- β -phenylpropionsäure H_2O abzuspalten, kann als weiteres Argument für die Formel I. dienen.



Versuche. *cis*- α -Amino- β -oxy- β -phenylpropionsäure (*cis*-Phenylserin), $C_9H_{11}O_3N$ (I.). 1. Aus α -Triazo- β -oxy- β -phenylpropionsäure mit $(NH_4)_2S$ in verd. NH_4OH , eindampfen, von S trennen, mit Essigsäure ansäuern, wieder eindampfen, NH_4 -Acetat mit A . entfernen. 2. Durch Schütteln von Zimtsäurechlorhydrin mit konz. NH_4OH (1 Woche), weiter wie oben. 3. Dasselbe Chlorhydrin mit alkoh. $NaOH$ behandeln, Salzgemisch aus verd. A . umkristallisieren, Na-Salz von IV. (Nadeln) mit konz. NH_4OH schütteln (2 Wochen). Nadeln aus wenig W . + absol. A ., F . 230–232° (Zers.). Bei langsamer Abscheidung aus verd. A . entsteht ein *Hydrat*, F . 213°. *Cu*-Salz blau, wl. — *N*-Benzoylderiv., $C_{16}H_{15}O_4N$, aus verd. A ., F . 197°, l. in Soda. — *cis*-Phenylserin-*O*-methyläther, $C_{10}H_{13}O_3N$. Aus α -Triazo- β -methoxy- β -phenylpropionsäure (l. c.) wie oben. Weißes Pulver aus W . + A ., F . 227–232° (Zers.); bei langsamem Verdunsten rhomb. Platten mit $2H_2O$, F . 215–216°, welche im Exsiccator $1H_2O$ verlieren. *Cu*-Salz, blauviolette Prismen aus W . — *N*-Benzoylderiv., $C_{17}H_{17}O_4N$, Nadeln aus A ., F . 208°, l. in

Soda. — *Pikrat des cis-Phenylserinäthylesters*, $C_{17}H_{18}O_{10}N_4$. Aus dem Äthylesterhydrochlorid in h. W. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 170° . — *Pikrat des cis-Phenylserinmethylätheräthylesters*, $C_{18}H_{20}O_{10}N_4$, F. 155° . — *cis-Phenylserinamid*, $C_9H_{12}O_2N_2$. Aus dem Esterhydrochlorid u. konz. NH_4OH . Prismen aus W., F. $199-200^{\circ}$, l. in A., stabil gegen k. Lauge. Die Schmelze liefert unter NH_3 -Entw. ein gelbes, in A. l. Harz; daraus kein Diketopiperazin isolierbar. — *trans-Phenylserin* (II.). Nach ERLLENMEYERS Vorschrift erhielten Vff. fast nur Diphenyloxyäthylamin, dessen B. aus Benzylidenphenylserin sie wie folgt erklären:



Da dieser Rk.-Verlauf durch die Wrkg. des NaOH in h. A. bedingt ist, wurde wie folgt gearbeitet: Zu 3,7 g Glycerin u. 10,6 g Benzaldehyd in 20 ccm W. u. 10 ccm A. 7 g NaOH in 20 ccm W. geben, kühlen, 5 Min. schütteln, nach 24 Stdn. Nd. abfiltrieren, mittels k. A. von NaOH befreien, mit h. W. extrahieren, Filtrat mit Essigsäure versetzen, abgespaltenen Benzaldehyd mit Ä. entfernen, stark einengen. Aus wenig W. oder W. + A., Blättchen, F. $200-202^{\circ}$ (Zers.). Gibt durch Acetylierung bzw. Benzoylierung *Acetyl-* bzw. *Benzoylaminozimtsäurclactimid* (III.), FF. 148° bzw. 164° , beide unl. in k. NaOH. — Beim Erhitzen von I. entsteht ein bernsteinfarbiges, in A. l. Harz, aus dem keine kristallisierte Substanz erhalten wurde. Ebenso wenig ergab Einw. von Oxalsäure, $KHSO_4$ oder PCl_5 auf I. oder den Methyläther etwas Brauchbares. Mit Glycerin u. $ZnCl_2$ wird Benzaldehyd abgespalten. Erhitzt man aber I. auf den F. bis zu scheinbar völliger Zers. u. kocht den Rückstand mit gesätt. Lsg. von 3,5-Dinitrobenzoesäure in Soda, so entsteht eine tiefrote Färbung, nach ABDERHALDEN u. KOMM (Ztschr. f. physiol. Ch. 140. 99; C. 1924. II. 2757) charakterist. für die B. eines Diketopiperazins. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1943—51. Bangalore, Indian Inst. of Science.)

LINDENBAUM.

Kinzô Kafuku, Nobutosi Itikawa und Ryô Katô, *Über die Aufspaltung des Dioxymethylenätherringes durch Methylmagnesiumjodid*. (Vgl. KAFUKU, Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. Nr. 521. 1; C. 1926. I. 69.) Vff. zeigen am *Apiol*, *Isoapiol*, *Myristicin* u. *Isomyristicin*, daß die l. c. beschriebene Aufspaltung des Dioxymethylenätherringes mittels CH_3MgJ zu OH u. OC_2H_5 scheinbar eine allgemein gültige Rk. darstellt. Man dunstet die CH_3MgJ -Lsg. zur Sirupdicke ein, kocht damit die konz. Lsg. der Methylen-dioxyverb. in Bzl. 10 Stdn., entfernt Bzl., zerlegt mit Eis u. dest. mit Dampf. Die neuen Verb. benennen Vff. nach den Ausgangsprodd. durch Anhängung der Silbe ol. Sie haben spezif. Geruch, sind l. in Alkali u. geben Farbkk. mit $FeCl_3$. Ob auch in diesen Fällen das OH die m-Stellung zur KW-stoffseitenkette einnimmt, ist noch zu beweisen. — *Apiolol*, $C_{13}H_{18}O_4 = C_3H_5 \cdot C_6H(OCH_3)_2(OC_2H_5)(OH)$, Kp.₉ $165-167,5^{\circ}$, D.₁₇ $1,1067$, $n_D^{17} = 1,5264$. *Acetat*, $C_{15}H_{20}O_5$, F. $42-43^{\circ}$. *Benzoat*, $C_{20}H_{22}O_5$, F. 86 bis 87° . *Methyläther*, $C_{14}H_{20}O_4$, Kp.₁₁ $168-170^{\circ}$, D.₂₂ $1,0653$, $n_D^{22} = 1,5268$. — *Isoapiolol*, $C_{13}H_{18}O_4$, Kp.₇ 175° , D.₁₇ $1,1428$, $n_D^{17} = 1,5506$. *Acetat*, $C_{15}H_{20}O_5$, F. $73-74^{\circ}$. *Benzoat*, $C_{20}H_{22}O_5$, F. $98-99^{\circ}$. *Methyläther*, $C_{14}H_{20}O_4$, Kp.₃₂ $180-182^{\circ}$, D.₁₈ $1,0759$, $n_D^{19} = 1,5300$. — *Myristicinol*, $C_{12}H_{16}O_3 = C_3H_5 \cdot C_6H_2(OCH_3)(OC_2H_5)(OH)$, Kp.₆ 153 bis 155° , D.₃₂ $1,0818$, $n_D^{32} = 1,5287$. *Benzoat*, $C_{19}H_{20}O_4$, F. $57-58^{\circ}$. *Methyläther*, $C_{11}H_{16}O_3$, Kp.₃ $120-122^{\circ}$, D.₂₅ $1,030$, $n_D^{25} = 1,5202$. — *Isomyristicinol*, $C_{12}H_{16}O_3$, F. $34-35^{\circ}$. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1926. Nr. 533. 56—58. Taihoku, Governm. Res. Inst. of Formosa.)

LINDENBAUM.

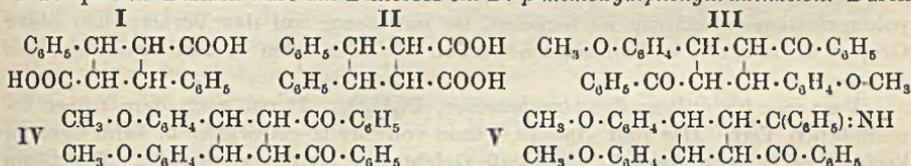
C. Weygand und A. Matthes, *Über die Isomerieverhältnisse in der Chalkonreihe*. III. Mitt. *Über die Anlagerung von Brom und Anilin an substituierte Chalkone*. (II. vgl. S. 1635.) Aus dem Bromierungsprod. des *p*-Methylchalkons, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, konnte Vf. neben dem früher beschriebenen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 413; C. 1924. I. 2248) *Dibromid*, F. $175-176^{\circ}$, ein Isomeres, F. $140-141^{\circ}$, isolieren.

Anlagerung von Anilin an *p'*-Methylchalkon führte dagegen nur zu *p'*-Methylchalkonanilin (vgl. l. c.), $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, F. 141°, obwohl MAYER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 395; C. 1905. I. 1317) eine isomere Verb. aus Benzylidenanilin u. *p*-Methylacetophenon, F. 173°, erhalten haben will. Bei Nachprüfung dieser Kondensation fand Vf. nicht die Mayersche Verb., sondern nur das *p'*-Methylchalkonanilin vom F. 141°. Bei der Darst. des *p'*-Äthylchalkonanilins wurde ein zweites Additionsprod. isoliert, dessen N-Gehalt aber auf ein Di-[*p'*-äthylchalkon]-anilin, $[C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)]_2 \cdot N \cdot C_6H_5$, hinweist. Bemerkenswert ist, daß *p'*-Methyl-, *p'*-Äthyl- u. *p'*-*n*-Propylchalkonanilin niedriger als Chalkonanilin, u. zwar prakt. bei derselben Temp., schmelzen, eine Beobachtung, die auch bei dem Chalkon-*p*-toluidin u. seinem *p'*-Methylderiv. gemacht wurde. — *p'*-Methylchalkondibromid, $C_{16}H_{14}OBr_2$, aus der nach Auskrystallisieren des Dibromids vom F. 175—176° verbleibenden Bromierungsmutterlauge, aus A., F. 140—141°, Zers. — *p'*-Äthylchalkonanilin, $C_{23}H_{23}ON$, aus *p'*-Äthylchalkon u. Anilin in A. + NaOH, Nadeln, F. 141°, neben Di-[*p'*-äthylchalkon]-anilin, $C_{40}H_{36}O_2N$, aus A., F. 187—188°. — *p'*-*n*-Propylchalkonanilin, $C_{24}H_{25}ON$, Rosetten, F. 141°. — *p'*-Methylchalkon-*p*-toluidin, $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, aus *p'*-Methylchalkon u. *p*-Toluidin in A. + NaOH, Nadeln aus A., F. 150°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2247—49.) RAKOW.

C. Weygand, Über die Isomerieverhältnisse in der Chalkonreihe. IV. Mitt. Das *β*-Äthoxychalkon. (Experimentell bearbeitet von H. Hennig.) (III. vgl. vorst. Ref.) Vf. hat neben den bereits von SLUITER (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 368; C. 1905. II. 1178) u. WISLICENUS (LIEBIGS Ann. 308. 227 [1899]) dargestellten isomeren *O*-Äthyläthern des Dibenzoylmethans, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, F. 63° u. 77—78° eine dritte Form, F. 80—81°, gefunden, u. bezeichnet die drei Modifikationen nach fallendem F. als α -, β - u. γ -Form. Das nach den Angaben von WISLICENUS dargestellte β -Äthoxychalkon, die γ -Form, F. 60—63°, wandelte sich nach 7 Tagen spontan in die β -Form, F. 77—78°, um. Nur eingeschmolzene, bezw. fest verschlossene Proben blieben unverändert. Beide Formen unterscheiden sich durch ihre Krystallformen u. Löslichkeit in PAe. Impfwirkg. der β -Form auf die γ -Form ist deutlich zu erkennen. Kurz über den F. erhitzt gibt die β -Form, bei Zimmertemp. erstarrend, die γ -Form. Dagegen bleibt die β -Form bestehen, wenn die Schmelze bei 0° erstarrt. Aus β -Form dargestellte γ -Form ist nicht einheitlich. Denn beim Erhitzen größerer Substanzmengen trat bei 63° nur teilweise Verflüssigung ein, während ein erheblicher Teil festblieb, der erst mit ansteigender Temp. schmolz. Durch fraktionierte Krystallisation einer derartigen Schmelze aus PAe. wurden einheitliche Krystalle der β - u. γ -Form gewonnen. Aus diesen Erscheinungen folgt, daß die γ -Form in Schmelze wie auch in Lsg. neben der β -Form vorübergehend existenzfähig ist u. der F. der β -Form durch Anwesenheit der γ -Form eine Depression erleidet. 3 Wochen nach der B. der β -Form entstand eine neue Modifikation, F. 80—81°, die α -Form, die sich durch Erhitzen nicht mehr in die β - u. γ -Form zurückverwandeln ließ. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2249—53. Leipzig, Univ.) RAKOW.

C. Weygand, Über die *O*-Alkyläther des Benzoylacetons. (Berichtigung.) Vf. berichtigt die in einer früheren Arbeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1473; C. 1925. II. 1967) aufgestellte Behauptung, daß sämtliche dort behandelten *O*-Alkyläther des Benzoylacetons sich von der *B*-Enolform, $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot CH_3$, ableiten, im Sinne der Erwidernng von CLAISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 144; C. 1926. I. 2336). Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Claisenschen Ansicht sieht Vf. in der von ihm gefundenen Tatsache, daß der *O*-Äthyläther des Benzoylacetons, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(OC_2H_5) \cdot CH_3$ bei der Ozonspaltung Essigester gibt. Der Kp. des Methylphenylisoxazols, F. 42°, ist falsch angegeben worden. Die Verb. siedet nicht bei 234°, sondern bei 277—277,5°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2253.) RAKOW.

Hans Stobbe und Annemarie Hensel, *Polymeres des Anisalacetophenons und anderer Chalkone*. I. Mitt. *Über Truxill- und Truxinketone*. Das *o-p*-Anisalacetophenon, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, wurde mit Licht verschiedener Wellenlänge (U-V-Lampe u. Sonne mit verschiedenen Lichtfiltern) bestrahlt. Dabei bildet sich unter teilweiser Verharzung ein Polymerisationsprod., $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2]_2$, das *Dimere A*. Aus den Verss. folgt, daß die Dimerisation vornehmlich durch die sichtbaren Strahlen, die Harzbildung durch die U-V.-Strahlen verursacht wird. Das *Dimere A* ist weit lichtdurchlässiger als Anisalacetophenon, addiert kein Br u. ist indifferent gegen alkal. KMnO_4 -Lsg. Es liegt also in dem Dimeren *A* eine gesätt. Verb. vor, die durch Addition zweier Moleküle des monomeren Ketons unter Aufrichtung der Doppelbindung entstanden sein muß. Aus der Analogie mit den stereoisomeren Zimtsäuren, die durch Belichtung zu Truxill- (I) oder Truxinsäuren (II) polymerisiert werden, kommen für das *Dimere A* die beiden Formeln (III), 1,3-Dibenzoyl-2,4-di-[*p*-methoxyphenyl]-cyclobutan, u. IV, 1,2-Dibenzoyl-3,4-di-[*p*-methoxyphenyl]-cyclobutan, in Frage. Verss. durch Oxydation die Konst. des Dimeren *A* zu klären, hatten keinen Erfolg, da sich hierbei neben Harz *Anissäure*, *Benzoessäure* u. CO_2 bildete. Dagegen gab trockene Dest. neben Anisalacetophenon *Di-p-methoxystilben*, $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$, dessen B. für IV spricht. Danach wäre das *Dimere A* ein *Di-p-methoxydiphenyltruxinketon*. Durch



Einw. von Acetanhydrid auf das *Dimere A* entstand ein zweites *Dimeres (B)*, das bereits von STOBBE u. STRIEGLER (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 248 [Anm.] [1912]) dargestellt ist, u. das Br u. KMnO_4 gegenüber dasselbe Verh. zeigt, wie das *Dimere A*, mit dem es stereoisomer ist. Es entsteht auch aus diesem durch Erhitzen auf 180—200° oder durch Erwärmen mit Eg., HCl, alkoh. KOH, Pyridin u. Piperidin. Beide Dimeren bilden mit alkoh. NH_3 -Lsg. das gleiche *Truxinketimin (V)*, dessen B. aus dem Dimeren *A* aber erst nach der durch NH_3 bewirkten Isomerisierung zu *B* anzunehmen ist. Einw. von Hydrazin führt bei *A* zu einer amorphen Substanz, bei *B* zu einem krystallin. *Dihydraxon*. Hydroxylamin gibt mit *A* ein *Monoxim*, mit *B* reagiert es nicht. Semicarbazid wirkt auf beide *Dimere* nicht ein. Ringschlüsse zu Thiophen oder Pyridinderivv. gelingen nicht. Beim Erhitzen von *A* u. *B* mit Hydroxylamin auf 140° tritt Zers. unter B. von *Di-p-methoxystilben* ein. Aus diesen Ergebnissen glaubt Vf. für beide Isomere die Formel IV annehmen zu können u. schreibt aus Analogiegründen mit den Truxinsäuren dem Dimeren *A* die *cis*-, dem Dimeren *B* die *trans*-Konfiguration zu. *o-Methoxybenzalacetophenon* verharzt bei Sonnenbestrahlung sowohl in fester Form, wie auch in J-haltiger Bzl.- u. Chlf.-Lsg. In CH_3OH -Lsg. entstehen geringe Mengen eines *Dimeren*, Nadeln, F. 162°. *Benzalacetophenon* bildet bei Sonnenbestrahlung in Eg.- oder Chlf.-Lsg. neben viel Harz ein gesätt. *Dimeres*, *Bisbenzalacetophenon*, das gegenüber dem Monomeren lichtdurchlässiger ist, u. in wss. Suspension bei Zusatz von Sublimat ein *Dimeres*, F. 220—222°, das mit der Verb. $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2$ von WISLICENUS u. LEHMANN (LIEBIGS Ann. 302. 191 [1898]) vermutlich ident. ist.

Versuche. *Di-p-methoxydiphenyltruxinketon A*, $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (IV), B. durch Sonnenbestrahlung von festem Anisalacetophenon, Prismen aus A., F. 164°. Depolymerisiert sich beim Erhitzen im Vakuum. Oxydation mit CrO_3 ergibt neben CO_2 *Anissäure*, F. 183°, u. *Benzoessäure*. *Oxim*, $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{N}$, Nadeln aus A., F. 199°. — *Di-p-methoxydiphenyltruxinketon B (IV)*, B. durch 5-std. Erhitzen des Ketons *A* auf 180—200°, Nadeln aus A., F. 191—192°. Bildet beim Erhitzen neben *Anisalacetophenon*, F. 76°, *Di-p-methoxystilben*, F. 212°. *Dihydraxon*, $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_4$, Blättchen aus A., F. 215°.

Imin, $C_{32}H_{19}O_3N$ (V), Nadeln aus A., F. 154°. Gibt mit Phenylhydrazon das *Truxin-ketiminphenylhydrazon*, Nadeln aus PAe., F. 178°, Zers. — *Bisbenzalacetophenon*, $C_{30}H_{24}O_2$, B. durch Sonnenbelichtung von in Chlf. gel. Benzalacetophenon, Prismen aus A., F. 124°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2254—65.) RAKOW.

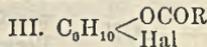
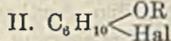
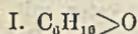
Marie Reimer, *Additionsreaktionen ungesättigter α -Ketosauren*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 783; C. 1924. I. 2424.) Vt. studierte das Verh. von Benzal- u. *Anisalbrenztraubensäure* gegen Br, HBr u. Br in methylalkohol. Lsg., konnte aber keinen wesentlichen Unterschied beider Verbb. bei Additionsrkk. feststellen. Soweit sich aus diesen Verss. Schlüsse ziehen lassen, scheint somit keine Beziehung zwischen der Fähigkeit zu Additionsrkk. u. der Neigung zur Lichtpolymerisation zu bestehen, denn bei der Einw. von Licht auf *Anisalbrenztraubensäure*, sowie ihren Methyl- u. Äthylester tritt weder Polymerisation noch Isomerisation ein. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen mit Additionsrkk. stehen eine Reihe von anderen Forschern beschriebener Fälle, bei denen die Einführung der Methoxygruppe den Reaktionsverlauf stark beeinflusst. Dies gilt z. B. für die Stabilität der Oxime, die Rk.-Fähigkeit der Carbonylgruppe in ungesätt. Ketonen, die Leichtigkeit der Dissoziation in freie Radikale u. die Wanderung der Phenylgruppe. Diese Eigenschaft der p-Methoxygruppe, die Aktivität bestimmter Verb.-Typen einerseits zu vergrößern u. andererseits die Lichtpolymerisation vollständig zu hemmen, ist mit Bezug auf das Vorherrschen dieser Gruppe in natürlich vorkommenden Verbb., wie Alkaloiden u. Anthocyaninen, von Interesse.

Versuche. *Benzalbrenztraubensäure*, $C_{10}H_8O_3$. Darst. nach dem früher beschriebenen Verf. Das rohe Na-Salz wurde vollständig getrocknet u. kann dann in kochendem W. gel. werden, ohne daß Gefahr der Hydrolyse besteht. Die Säure kristallisiert aus dieser Lsg. mit 1 Mol. H_2O u. verliert das W. auch nicht vollkommen beim Umkrystallisieren aus Bzl. Beim Umkrystallisieren der trockenen Säure aus Bzl. glänzende gelbe Prismen, F. 70—76°, die Bzl. enthalten. Verlieren das Bzl. beim Stehen an der Luft u. haben dann F. 60—62°. *Dibromid*. Durch Bromieren der Säure. Verliert beim Erhitzen rasch HBr; ll. in Methylalkohol, A., Aceton u. h. Bzl., l. in Ä. u. Chlf. Nadeln aus einer konz. Lsg. in Chlf. auf Zusatz von Lg., F. 142° unter Zers. — β -*Brombenzalbrenztraubensäure*, $C_6H_5CH = CBrCOCOOH$. Durch Kochen einer Suspension des Dibromids in W. Farblose Nadeln, F. 131—132°, l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmm. In Bzl.-Lsg. ist die Verb. außerordentlich lichtempfindlich. Liefert bei der Oxydation mit H_2O_2 *trans- α -Bromzimsäure* (lange Nadeln aus h. W. vom F. 130—131°). — β -*Brombenzalbrenztraubensäuremethylester*, $C_{11}H_8O_3Br$. Kann nicht durch Verestern der Säure gewonnen werden. Darst. aus dem *Methylester des Benzalbrenztraubensäuredibromids* (strohgelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 117°) durch Kochen der Lsg. in Methylalkohol mit K-Acetat. Gelbes Öl. — Ein Additionsprod. von HBr an Benzalbrenztraubensäure konnte nicht erhalten werden. Die Einw. von Brom in methylalkohol. Lsg. lieferte durch Addition von Brom u. darauffolgende Abspaltung von HBr β -*Brombenzalbrenztraubensäure*. — *Anisalbrenztraubensäure*. Durch Kondensation von *Brenztraubensäure* u. *Anisaldehyd* in Ggw. von 10%ig. NaOH bei 0°. Gelbe Krystalle aus W., F. 131°. Reagiert nicht mit HBr. Liefert bei der Oxydation mit H_2O_2 *trans-p-Methoxyzimsäure*, die bei 170° zu einer opaken Fl. u. bei 185° klar schmilzt. *Methylester*. Aus der Säure u. Methylalkohol (+ HCl). Krystalle aus Methylalkohol, F. 106°, ll. in Chlf. u. Aceton, l. in Ä., Bzl. u. A., wl. in Lg. *Äthylester*. Darst. analog vorst. Verb. Gelbe Blättchen aus A., F. 48°, l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmm. — *Anisalbrenztraubensäuredibromid* (*A*) $CH_3OC_6H_4CHBr \cdot CHBrCOCOOH$. Durch Bromieren der Säure in Chlf. Ist unbeständiger als das Benzalhomologe u. kann nicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden. F. des rohen Prod. F. 98—100°. *Methylester*, $C_{12}H_{12}O_4Br_2$. Durch Bromieren des Säuremethylesters in Chlf.; F. 93°. *Äthylester*. Darst. analog dem

Methylester; F. 100—108°. — β -Bromanisalbrenztraubensäure, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CBr}\cdot\text{COCOOH}$. Durch Kochen des Dibromids mit W. Cremefarbige Blättchen mit 1 H_2O , F. 100—125°; F. der trockenen Säure 136°, l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm., wl. in Lg. Läßt sich nicht esterifizieren. — α -Brom-*p*-methoxyzimtsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}$. Durch Oxydation vorst. Verb. mit H_2O_2 . Nadeln aus h. W., F. 188°, ll. in Methylalkohol, A., Ä. u. Aceton, l. in Eg. u. Chlf. Entfärbt KMnO_4 -Lsg. in der Kälte unter Auftreten des Geruchs von Anisaldehyd. Methylester. Farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 55°. Die Säure vom F. 188° kann auch aus *p*-Methoxyzimtsäureesterdibromid erhalten werden. Beim Behandeln von *p*-Methoxyzimtsäuredibromid mit K-Acetat entsteht α -*p*-Methoxyphenyl- β -bromäthylen (F. 55°) u. eine isomere α -Brom-*p*-methoxyzimtsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}$, vom F. ca. 155°, die bei der Esterifizierung u. Verseifung des Esters in die Säure F. 188° übergeht. — Bei der Rk. von Anisalbrenztraubensäure mit Brom in wss. methylalkohol. Lsg. entstehen verschiedene Prodd. je nach der Geschwindigkeit, mit der Brom zugefügt wird. Es entsteht immer ein Öl, aus dem sich Krystalle abscheiden. Wurde Bromdampf sehr langsam durch die Lsg. geleitet (10—12 Stdn.), so bildete sich β -Bromanisalbrenztraubensäure, bei schnellerem Durchleiten außerdem der Methylester der β -Brom-3-bromanisalbrenztraubensäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_2$, in Nadeln vom F. 145°, der bei der Oxydation 3-Bromanissäure vom F. 212° liefert. — β -Brom-3-bromanisalbrenztraubensäure, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Durch Hydrolyse des Esters (F. 145°). Gelbliche Krystalle aus k. W., F. ca. 135°. — α -Brom-3-brom-4-methoxyzimtsäure. Durch Oxydation vorst. Verb. mit H_2O_2 . F. 181°. Kann auch aus 3-Brom-4-methoxyzimtsäuredibromid beim Behandeln mit Methylalkohol u. HCl in Form ihres Methylesters, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Br}_2$, vom F. 91° erhalten werden. — EIGEL berichtet (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2537), daß Brommethoxyzimtsäuredibromid (F. 162°) sich durch W. u. A. zersetzt, macht aber über die Zers.-Prodd. keine Angaben. Beim Stehenlassen einer Suspension von 4 g der Säure vom F. 162° in W. während 12 Stdn. erhielt Vf. einen weißen Nd. in 80% Ausbeute, der die Eigenschaften der Verb. zeigte, die EIGEL bei der Hydrolyse der Säure (F. 162°) erhalten hatte, u. die im Beilstein als 2- oder 3-Brom-4-methoxyphenylacetylen bezeichnet ist. Sie krystallisiert in Blättchen vom F. 76°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig u. gibt beim Behandeln mit ammoniakal. CuCl -Lsg. einen grünlichen Nd. Die Analyse zeigte, daß es sich um eine Äthylverb. handelt. Oxydation mit KMnO_4 lieferte 3-Bromanissäure. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2454—62. New York, Barnard Coll.)

KINDSCHER.

Pierre Bedos, Über einige neue Reaktionen des Cyclohexenoxyds. Cyclohexenoxyd (I.) reagiert mit Alkyl- u. Acylhalogeniden unter Öffnung des Dreiringes u. B. von Verb. des Typus II. u. III. Mit den Alkylhalogeniden (geringer Überschuß) erhitzt man 48 Stdn. im Rohr, mit CH_3J u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ auf 150—160°, mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ u. $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ auf 180—190°. $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ reagiert auch bei 210° nicht. Die viel lebhafter reagierenden Acylhalogenide (besonders CH_3COBr) gibt man bei 10—20° allmählich zu u. läßt 12 Stdn. unter Abschluß der Feuchtigkeit stehen. In beiden Fällen wird das Rk.-Prod.

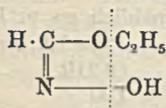


im Vakuum fraktioniert. — 2-Methoxy-1-jodcyclohexan, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OJ}$, bewegliche Fl., Kp._{13} 101°, D._{25}^{25} 1,5929, n_{D}^{25} = 1,53398. — 2-Äthoxy-1-jodcyclohexan, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OJ}$, Kp._{15} 110°, D._{25}^{25} 1,5020, n_{D}^{25} = 1,52063. — 2-Äthoxy-1-bromcyclohexan, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OBr}$, Kp._9 80°, D._{25}^{25} 1,2738, n_{D}^{25} = 1,48035. — 2-*n*-Propoxy-1-bromcyclohexan, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{OBr}$, Kp._{14} 103 bis 104°, D._{25}^{25} 1,2330, n_{D}^{25} = 1,47782. — *o*-Chlorcyclohexanolacetat, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$, bewegliche, nach Essigester riechende Fl., Kp._{11} 95—96°, D._{25}^{25} 1,1182, n_{D}^{25} = 1,46195. — Propionat, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}$, Kp._{11} 106—107°, D._{25}^{25} 1,0835, n_{D}^{25} = 1,45965. — *o*-Bromcyclohexanolacetat, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$, Kp._{11} 109—110°, D._{25}^{25} 1,3603, n_{D}^{25} = 1,48336, etwas unangenehm riechend. Färbt sich an Luft u. Licht erst blau, dann braun. — I. reagiert

auch mit NH_2OH in sd. CH_3OH , aber das Prod. krystallisiert nicht u. zers. sich bei der Vakuumdest. — Die oben beschriebenen Verbb. können in je zwei stereoisomeren Formen auftreten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 562—65.) LINDENBAUM.

C. Weygand und **H. Forkel**, *Beryllium- und Aluminiumsalz des 5,5-Dimethylcyclohexandions-(1,3)*. I. Mitt. über die Salzbildung von 1,3-Diketonen. Vf. hat beobachtet, daß 5,5-Dimethylcyclohexandion-1,3 (Dimedon) im Gegensatz zu den offenen Diketonen vom Acetylacetonotypus beim Versetzen mit Be- oder Al-Sulfat nicht die zu erwartenden Enolate gibt, sondern deren Hydrolysenprodd. Es gelang ihm aber, durch Zusammenschmelzen von Al-Äthylat u. Al- bzw. Be-Acetessigester mit Dimedon die gesuchten Enolate darzustellen. Doch sind die Eigenschaften der so gewonnenen Dimedonsalze von den Salzen aliphat. 1,3-Diketone wesentlich verschieden. Von A. u. CH_3OH werden sie zwar vorübergehend aufgenommen, aber alsbald unter Abscheidung der Metallhydroxyde solvolysiert, während Dimedon in Lsg. bleibt. In Acetessigesterlsg. tritt Umkehrung der Bildungsgrk. ein, es entsteht neben freiem Dimedon Al- bzw. Be-Acetessigester. Im Hochvakuum sind sie infolge Zers. nicht destillierbar. Sie sind unl. in Bzl., Chlf. u. PAe. Vf. sieht in diesem von dem der entsprechenden Acetylacetonate abweichenden Verh. der Enolate des Dimedons eine indirekte Bestätigung für die Auffassung, daß die Enolate offener 1,3-Diketone als innere Komplexsalze angesehen werden können. — Al-Dimedon, $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{Al}$, durch Erhitzen eines Gemisches von Al-Acetessigester u. Dimedon (Vakuum 180° , Ausbeute 67%) oder aus Dimedon u. Al-Triäthylat im Vakuum bei 180° oder durch Erhitzen in Xylol (Ausbeute 95%), gelbes Pulver, F. ca. 270° , Zers. Aus einer h. Acetessigesterlsg. scheidet sich beim Abkühlen Dimedon aus. Die Mutterlauge enthält neben Al-Acetessigester (F. 76°) nicht näher untersuchte farblose Nadeln, F. $113\text{--}114^\circ$. Der Al-Acetessigester wurde durch Erhitzen von Acetessigester u. Al-Triäthylat in 95% ig. Ausbeute erhalten. Be-Dimedon, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Be}$, aus Be-Acetessigester u. Dimedon (Ausbeute 70%), F. 315 bis 355° Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2243—47. Leipzig, Univ.) RAKOW.

J. Houben und **E. Pfankuch**, *Über Formimino- und Formhydroximsäureester*. Es werden einige Formiminoäther nach der Methode von HOUBEN u. BLAESE (Dissert. G. BLAESE, Berlin 1924, 6) dargestellt. Das Formiminobornylätherchlorhydrat liefert den Bew., daß HCN sich auch mit sekundären Alkoholen im gleichen Sinne wie mit primären umsetzt, was dann noch für Borneol am Acetonitril nachgewiesen wird. Einige Iminoäther werden in die entsprechenden Oximidoäther verwandelt. Von G. Blaese wurde der Acethydroximsäurebornylester, sowie der entsprechende Iminoäther u. sein Chlorhydrat, hergestellt. — Da die Formhydroximsäureester als die unmittelbare Vorstufe der Cyanätholine, d. h. der wahren Cyansäureester erscheinen, wurde eine W.-Abspaltung durchzuführen gesucht; jedoch leichter als W. tritt Alkohol aus dem Mol. heraus, was offenbar mit seiner Konfiguration zusammenhängt: die Verbb. liegen in der Antiform (s. nebenst. Schema) vor, wofür auch der verhältnismäßig hohe F. spricht. — Um über die Konstante der Oximidofettsäureester Aufschluß zu bekommen, wurde versucht, den Acethydroximsäureester mit PCl_5 der Beckmannschen Umlagerung zu unterziehen. Dabei wurde anscheinend ein normaler Phosphorsäureester des Hydroximsäureesters erhalten; es lag also wohl der anti-Ester vor.



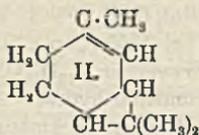
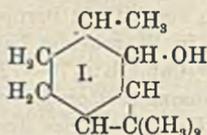
Versuche. *Formiminoäthylätherchlorhydrat*, $\text{C}_3\text{H}_8\text{ONCl}$; Einw. von HCl auf ein äquimolekulares Gemisch von A. u. wasserfreier HCN in PAe.; aus Essigsäureanhydrid durch Fällen mit Ä. — *Formiminomethylätherchlorhydrat*, $\text{C}_2\text{H}_6\text{ONCl}$; analog, nur wurde statt PAe. Toluol verwandt. — *Formiminobenzylätherchlorhydrat*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ONCl}$, aus HCN, Benzylalkohol u. HCl in Blättchen, aus Ameisensäure-Ä. durch Fällen mit Ä. Oximierung durch Schütteln mit Hydroxylaminchlorhydrat u. Py. in Ä., versetzen mit NaOH, einleiten von CO_2 : *Formhydroximsäurebenzylester*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$; aus W. rhom-

bische Nadeln, F. 140°. — *Acetylhydroximsäureester*, analog. — *Formiminobornylätherchlorhydrat*, $C_{11}H_{20}ONCl$; Reinigung durch Lösen in Aceton u. Fällen mit viel Ä., Nadeln. — *Acetiminobornylätherchlorhydrat*, $C_{12}H_{22}ONCl$; Einleiten von HCl in Borneol u. Acetonitril in Ä.; aus Eg.-Ä., Zers. bei 185° (Cap.). Die Lsg. in W. scheidet bald *Bornylacetat* ab. Mit NaOH: *Acetiminobornyläther*, $C_{12}H_{21}ON$; F. 46° (Cap.), Kp. 70—72°. Aus dem freien Äther mit Hydroxylaminchlorhydrat: *Acetylhydroximsäurebornylester*, $C_{12}H_{21}O_2N$; aus Bzn., F. 103°. — Versuch einer Beckmannschen Umlagerung des *Acetylhydroximsäureäthylesters* nach WERNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1155 [1896]) mit PCl_5 ; es konnte kein Deriv. des Hydroxylamin-O-äthylesters oder des Methylamins gewonnen werden, wohl aber Essigester. — Bei den Zers.-Verss. mit Formhydroximsäureester entsteht ein gelb gefärbter Körper $[HOCN]_x$, der vielleicht ein Polymeres der Cyansäure vorstellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2392—97.) W. Wf.

J. Houben und E. Pfankuch, *Über Oximido- und α -Oxyoximidosäureester*. Iminogruppen $C=NH$ lassen sich durch Hydroxylaminchlorhydrat (in W. oder Py.) leicht in Oximinogruppen überführen; da sich auch aus den Cyanhydrinen von Aldehyden u. Ketonen ohne Schwierigkeit durch Behandeln mit Alkoholen u. Halogenwasserstoff die α -Oxyacylimidoäther erhalten lassen, können auch α -Oxyoximidoäther gewonnen werden. — *Glykolsäurenitril*, $CH_2(OH) \cdot CN$; Versetzen von KCN in W. mit verd. H_2SO_4 bis zur schwach alkal. Rk., Zusatz von Formaldehyd. — Die Lsg. in A.-Ä. gibt mit HCl: *Oxyacetiminoäthylätherchlorhydrat*, $C_4H_{10}O_2NCl$, auch der monomere freie Äther ist eine zeitlang beständig; aus Bzl. durch Fällen mit PAe., Nadeln, F. 38 bis 39° (Cap.). — *Glykolydroximsäureäthylester*, *Oxyacetylhydroximsäureäthylester*, $CH_2(OH) \cdot C(N \cdot OH) \cdot OC_2H_5$; Schütteln von Glykoliminoäther in Ä. mit wss. Hydroxylaminchlorhydrat; aus CCl_4 , Nadeln, F. 57—58° (Cap.). — *Lactiminoäthyläther*, $C_6H_{11}O_2N$; je 1 Mol. Acetaldehyd, HCN u. A. in Ä. werden mit wenig konz. alkohol. KCN-Lsg. versetzt u. nach 1-std. Stehen mit HCl gesättigt; das *Chlorhydrat* als im Vakuumexsiccator erstarrendes Öl. Daraus mit K_2CO_3 der freie Äther, F. 78° (Cap.). Mit $NH_2OH \cdot HCl$: *Lacthydroximsäureäthylester*, $C_6H_{11}O_3N$, aus CCl_4 -Bzn., Nadeln, F. 74° (Cap.). — β -*Chlormilchsäurenitril*, *Chloracetaldehydcyanhydrin*, C_3H_4ONCl ; aus KCN u. α, β -Dichloräther; Kp. 0,4 77°. — β -*Chlorlactiminoäthyläther*, *Chlorhydrat*, $C_6H_{10}O_2NCl$; aus β -Chlormilchsäurenitril mit A. u. HCl; aus W., F. 110—112° (Cap.); bei raschem Erhitzen; unter Braunfärbung); mit K_2CO_3 entsteht der freie Äther. — *Acetyl- β -chlormilchsäurenitril*, $C_6H_6O_2NCl$; durch Acetylierung des Cyanhydrins; Kp. 10 96—97°. Mit A. u. HCl in Ä. *Acetyl- β -chlormilchsäurenitril*, $C_7H_{13}O_3NCl_2$; F. ca. 120° unter Aufschäumen. — β -*Chloräthyläthermilchsäurenitril*, C_6H_8ONCl ; Erhitzen von α, β -Dichloräther mit Quecksilbercyanid in Ä. auf dem Wasserbad; Kp. 13 75°. Mit HCl u. Ä.: β -*Chloräthylätherlactiminoätherchlorhydrat*, $C_7H_5O_2NCl_2$; Fällen der Lsg. in Eg. mit Ä. Daraus durch Spaltung mit W.: β -*Chloräthyläthermilchsäureäthylester*, $C_7H_{13}O_3Cl$; Kp. 25 108°. — β -*Chloräthyläthermilchsäureamid*, $C_6H_{10}O_2NCl$; Erhitzen von obigem Iminoesterchlorhydrat auf 100—120°, wobei Äthylchlorid entweicht; aus W., Blättchen, F. 114° (Cap.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2397—2402. Biolog. Reichsanstalt.) W. Wf.

Subramania Narayana Iyer und John Lionel Simonsen, *Über die katalytische Hydrierung des Carons*. Obwohl der Dreiring des Carons sehr leicht aufgespalten wird, indem dieses sich mehr wie ein α, β -ungesätt. als wie ein bicycl. Keton verhält, hofften Vf. doch, durch katalyt. Hydrierung zum sekundären Alkohol I. u. von diesem aus zum Δ^4 -Caren (II.) gelangen zu können. Dies hat sich jedoch als nicht zutreffend erwiesen. Nach Aufnahme von $1H_2$ erhält man hauptsächlich *p*-Menthanol-(2), nach Aufnahme von $2H_2$ *p*-Menthan (wenig), *p*-Menthanol-(2) u. *l*-*p*-Menthandiol-(2,8). Das Menthanol ist opt.-inakt. u. unterscheidet sich von dem bekannteren rac. Alkohol nur durch das Phenylurethan (F. 107° statt 75°). Die beiden Alkohole sind offenbar stereoisomer. Das Diol verdankt seine B. einer Hydratisierung des Dreirings durch die sehr

verd. HCl. — Bemerkenswert ist, daß weder *m*-Cymol-, noch Cycloheptanderivv. auftreten.

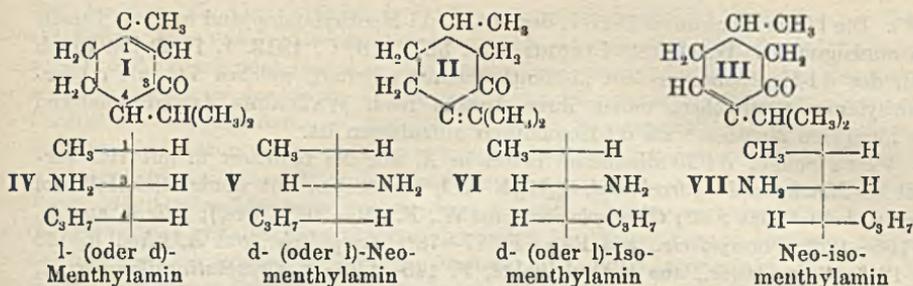


Versuche. Caron, Kp.₁₀₀ 150—153°, D_{20}^{30} 0,9468, $n_D^{30} = 1,4739$, $[\alpha]_D^{30} = -250^\circ$. — Gemisch von 10 g Keton, 20 ccm Eg., 5 ccm 10%ig. PtCl₄ u. 20 ccm 2%ig.

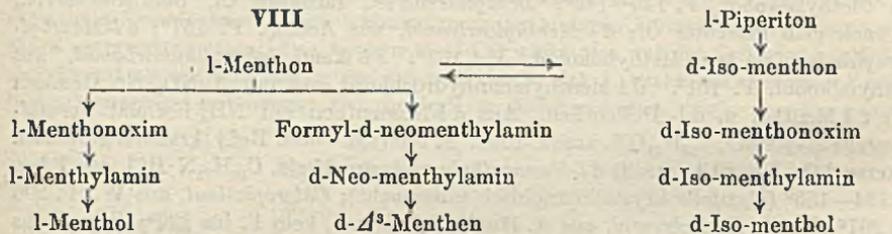
Gummi arabicum evakuieren, mit H füllen, 1 ccm Pd-Kolloid zugeben, unter 2 at Druck hydrieren, nachher Öl in Ä. aufnehmen usw. Rohprod. kristallisiert teilweise. Fl. Teil wird unter 100 mm fraktioniert. Geringer Rückstand kristallisiert. — Fraktion 105—115° liefert, über Na dest., *p*-Menthon, C₁₀H₂₀, Kp.₈₈₅ 168—169°, D_{20}^{30} 0,7984, $n_D^{30} = 1,435$, opt.-inakt. — Die höheren Fraktionen liefern im Eisschrank noch Kristalle, das Filtrat nach Erhitzen mit alkoh. KOH u. Dampfdest. *p*-Menthanol-(2), C₁₀H₂₀O, Kp.₁₀₀ 143—144°, D_{20}^{30} 0,9004, $n_D^{30} = 1,457$. Phenylurethan, C₁₇H₂₅O₂N, Nadeln aus PAe., F. 107—108°. Durch Oxydation mit CrO₃ erhalten *p*-Menthanon-(2), aus diesem mit KMnO₄ β -Isopropyladipinsäure, F. 78—80°. — Obige Kristalle bestehen sämtlich aus *l*-*p*-Menthandiol-(2,8), C₁₀H₂₀O₂, Prismen aus Essigester, F. 155—156°, $[\alpha]_D^{30} = -40^\circ$ (in Chlf.). Ident. mit der Verb. von WALLACH (LIEBIGS Ann. 414. 195; C. 1918. I. 724), denn es liefert mit HBr-Eg. *Terpinendihydrobromid*, Platten aus CH₃OH, F. 57 bis 58°, u. durch Oxydation mit CrO₃ *p*-Menthanol-(8)-on-(2) (*Semicarbazon*, F. 149°). (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2049—52. Bangalore, Indian Inst. of Sc.) LB.

John Read und George James Robertson, *Untersuchungen in der Menthonreihe*.

II. *Optisch aktive Menthone und Menthylamine*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 2782; C. 1926. I. 2095.) Vff. untersuchen die zuerst von BECKMANN (LIEBIGS Ann. 250. 334 [1889]) beschriebene „Inversion“ des *l*-Menthons, welche von TUTIN u. KIPPING (Journ. Chem. Soc. London 85. 66 [1904]) u. GARDENER, PERKIN u. WATSON (Journ. Chem. Soc. London 97. 1756 [1910]) auf eine zeitweilige Unterdrückung der Asymmetrie des C-Atoms 4 (I) durch Enolisierung nach 3 zurückgeführt worden ist. Mit energ. Reagenzien, wie 90% H₂SO₄ oder alkoh. NaOC₂H₅ läßt sich sowohl vom *l*-Menthon, wie vom *d*-Isomenthon aus leicht ein Gleichgewicht erreichen, mit anderen Mitteln wird dieses Gleichgewicht jedoch um so viel langsamer hergestellt, daß die Bezeichnung „Inversion“ nicht als ganz zutreffend gelten kann. Berechnungen über die jeweilige Zusammensetzung des Gleichgewichts sind zunächst nicht zulässig, da die Maximaldrehungen der Komponenten nicht mit genügender Genauigkeit festgestellt sind. Verss., durch Hydrierung von *d*-Pulegon (II) u. *l*- Δ^4 -*p*-Menthen-3-on (III) unter den Bedingungen der Hydrierung des Piperitons (I) (l. c.) höhere Drehungswerte des Isomenthons zu erreichen, schlugen fehl. Vff. gelang es, WALLACHS (LIEBIGS Ann. 276. 306 [1893]) *R*-Menthylamin sowohl aus *l*-Menthon wie aus *d*-Isomenthon zu erhalten (vgl. auch folgendes Ref.) Aus weiter unten angeführten Gründen ist die Verb. als *d*-Neomenthylamin zu bezeichnen. Aus dem Oxim des *d*-Isomenthons läßt sich durch Red. ein vom vorhergehenden verschiedenes Menthylamin gewinnen, welches als *d*-Isomenthylamin angesprochen werden muß, da die Verb. mit salpêtriger Säure ein rechtsdrehendes Isomenthol liefert. Nach WALLACH (LIEBIGS Ann. 300. 278 [1898]) ist die Umwandlung eines Menthylamins in ein Menthen durch salpêtrige Säure bedingt durch die *cis*-Stellung der -NH₂ u. -H, an den Kohlenstoffatomen 3 u. 4 haftend. Nimmt man ferner für Isomenthon *trans*-Konfiguration an, so entspricht *Isomenthylamin* VI u. *Menthylamin* IV, indem beide Verbb. mit HNO₂ Menthole liefern. Für die als Neomenthylamin bezeichnete Base kommt V oder VII in Betracht. Aus den Drehungswerten der Hydrochloride schließen Vff. auf V. Unbekannt bleiben somit nur noch die Neoisomenthylamine VII. Die genet. Zusammenhänge lassen sich durch VIII veranschaulichen.



VIII



Versuche. l-Menthon gibt mit trockenem NH_4 -Formiat erhitzt u. mit HCl behandelt *Formyl-d-neomenthylaminhydrochlorid*, aus PAe., F. 75—80°. Die freie Base entsteht leichter aus dem „invertierten“ Menthon. — *Formyl-d-neomenthylamin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ON}$, aus Methylalkohol, F. 117—118°, in Chlf. $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +53,8^\circ$, in A. + 62,4°. Durch Verseifen hieraus *d-Neomenthylaminhydrochlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N} \cdot \text{HCl}$, F. 189°, in W. $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +21,50^\circ$; β -Naphthalinsulfonylderiv., $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{NS}$, aus A. mit wenig Chlf. F. 208°, in Chlf. $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +43,7^\circ$. Analog wie oben aus l-Isomenthon *Formyl-l-neomenthylamin*, aus A., F. 116—117°, in Chlf. $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -53,6^\circ$. Das aus den Komponenten entstehende *Formyl-d-l-neomenthylamin*, zeigt F. 86°, die Schmelzkurvenkurve der Komponenten macht es wahrscheinlich, daß ein äquimolekulares Gemisch der enantiomorphen Formen ein Konglomerat bildet. *d-Isomenthonoxim*, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON}$, in A. $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +46,0^\circ$, gibt mit Na in A. reduziert *d-Isomenthylaminhydrochlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N} \cdot \text{HCl}$, aus Aceton-Methylalkohol kein F. bis 250°, $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +23,6^\circ$. Durch Erhitzen der Base mit wasserfreier HCOOH das *Formylderiv.*, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ON}$, aus PAe., F. 45 bis 46°, in Chlf. $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +31,3^\circ$; *Acetylderiv.*, $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{ON}$, F. 77—79°, in Chlf. $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +30,7^\circ$; *Benzoylderiv.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{ON}$, aus Aceton, F. 97—98°, in Chlf. $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +18,3^\circ$; β -Naphthalinsulfonylderiv., $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{NS}$, aus A., F. 80—81°, in Chlf. $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -2,8^\circ$; *Benzylidenderiv.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}$, aus Methylalkohol, F. 67—68°, in Chlf. $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +90,7^\circ$; *Salicylidenderiv.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{ON}$, aus A., F. 122°, in Chlf. $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +77,6^\circ$; *d-Isomenthylcarbamid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{ON}_2$, aus Ä.-PAe., F. 141,5—142,5°, in Chlf. $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +29,0^\circ$; *d-Isomenthylphenylcarbamid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{ON}_2$, aus Methylalkohol, F. 142°, in Chlf. $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +21,8^\circ$; *d-Isomenthylphenylthiocarbamid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}$, aus PAe.-A., F. 114,5—115,5°, in Chlf. $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +46,7^\circ$. Analog aus l-Isomenthonoxim, in A. $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -45,2^\circ$, $n_{\text{D}}^{15} = 1,4870$ durch Red. mit Na u. A. *l-Isomenthylaminhydrochlorid*, in W. $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -21,88^\circ$; *Salicylidenderiv.*, aus A., F. 122°, in Chlf. $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -76,8^\circ$. Aus den Komponenten hergestelltes *Salicyliden-d-l-isomenthylamin* zeigt F. 95°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2209—23.)

TAUBE.

John Read, Alison Mary Ritchie Cook und Mary Isobel Shannon, Untersuchungen in der Menthonreihe. III. Optisch inaktive Menthylamine. (II. vgl. vorst. Ref.) Ausgehend vom d-l-Piperiton erhielten Vff. nach dem früher angewandten Verf. *d-l-Menthylamin*, *d-l-Neomenthylamin* u. *d-l-Isomenthylamin*. Das erste u. letzte Glied der Reihe ähneln einander in ihren Derivv. stark, während das mittlere mit dem bisher nicht dargestellten Neoisomenthylamin nahe Verwandtschaft zeigen müßte (vgl. vorst.

Ref.). Die bisher bekannten Derivv. der akt. u. d l-Menthylamine sind in einer Tabelle zusammengestellt. WALLACH (LIEBIGS Ann. **397**. 218; C. **1913**. I. 1878) hat durch Red. des d l-Menthonoxims ein „i-Menthylamin“ erhalten, welches Vff. als d l-Isomenthylamin ansprechen, indem ihrer Ansicht nach WALLACHS Ausgangsmaterial das „inaktive Menthon“ als d l-Isomenthon aufzufassen ist.

Versuche. d l-Menthonoxim liefert in A. mit Na reduziert u. mit HCl versetzt *d l-Menthylaminhydrochlorid*, $C_{10}H_{21}N \cdot HCl$, aus Aceton mit wenig Methylalkohol Nadeln, kein F. bis 250°; *Chloroplatinat*, aus W., F. 201—202° (Zers.); *Pikrat*, aus A., F. 196—198°; *Formylderiv.*, aus PAe., F. 77—78°; *Acetylderiv.*, aus Ä.-PAe., F. 123 bis 124°; *Benzoylderiv.*, aus Methylalkohol, F. 145—146°; β -*Naphthalinsulfonylderiv.*, aus Methylalkohol, F. 145—146°; *Benzylidenderiv.*, farbloses Öl, *Salicylidenderiv.*, schwach gelb gefärbtes Öl; *d l-Menthylcarbamid*, aus Aceton, F. 157°; *d l-Menthylphenylcarbamid*, aus Methylalkohol, F. 162°; *d l-Menthylphenylthiocarbamid*, aus Methylalkohol, F. 151°. d l-Menthylaminhydrochlorid gibt mit $NaNO_2$ ein Gemisch von d l-Menthol u. d l- Δ^3 -Menthen. Aus d l-Isomenthon mit NH_4 -Formiat *Formyl-d l-neomenthylamin*, $C_{11}H_{21}QN$, aus Ä.-PAe., F. 86° (vgl. vorst. Ref.) (krystallographisch untersucht). Mit HCl verseift *d l-Neomenthylaminhydrochlorid*, $C_{10}H_{21}N \cdot HCl$, aus PAe., F. 184—185° (ebenfalls krystallographisch untersucht); *Chloroplatinat*, aus W., F. 206 bis 207° (Zers.); *Hydrobromid*, aus A. längliche Prismen, kein F. bis 220°; *Pikrat*, aus A., F. 183—184°; *Acetylderiv.*, aus Ä.-PAe., F. 160—161°; *Benzoylderiv.*, aus PAe., F. 101—102°; β -*Naphthalinsulfonylderiv.*, aus Methylalkohol, F. 209—210°; *Benzylidenderiv.*, bei Zimmertemp. ein farbloses Ö, krystallisiert in Kältemischung; *Salicylidenderiv.*, aus Methylalkohol, F. 69,5°; *d l-Neomenthylcarbamid*, aus Aceton, F. 162—163°; *d l-Neomenthylphenylcarbamid*, aus Methylalkohol, F. 183—184°; *d l-Neomenthylphenylthiocarbamid*, aus Methylalkohol, F. 169—170°; d l-Neomenthylaminhydrochlorid gibt mit $NaNO_2$ hauptsächlich d l- Δ^3 -Menthen. d l-Isomenthonoxim (aus d l-Piperiton über d l-Isomenthon) liefert wie oben *d l-Isomenthylaminhydrochlorid*, $C_{10}H_{21}N \cdot HCl$, aus Aceton mit wenig Methylalkohol Nadeln, kein F. bis 250°; *Chloroplatinat*, aus A., F. 212—213° (Zers.); *Pikrat*, aus W. mit wenig Methylalkohol dimorph, F. 171—173°; *Formylderiv.*, aus PAe., F. 45—47°, sll. in organ. Lösungsmm.; *Acetylderiv.*, farbloses Öl, krystallisiert in Kältemischung; *Benzoylderiv.*, aus Aceton, F. 127—128°; β -*Naphthalinsulfonylderiv.*, aus Methylalkohol, F. 141—142°; *Benzylidenderiv.*, aus Methylalkohol F. 41—44°; *Salicylidenderiv.*, aus Methylalkohol, F. 95°; *d l-Isomenthylcarbamid*, aus Aceton mit wenig Methylalkohol, F. 203—204°; *d l-Isomenthylphenylcarbamid*, aus Methylalkohol, F. 142—143°; *d l-Isomenthylphenylthiocarbamid*, aus Methylalkohol, F. 137°. Mit HNO_2 entsteht *d l-Isomenthol*, F. 51—53°. Das Reduktionsprod. des d l-Piperitonoxims mit Na u. A. liefert mit HCl ein Gemisch der Hydrochloride vom F. 258—260° (Zers.), die freie Base zeigt Kp. 190—193°, bildet an der Luft ein festes Carbonat; Chloroplatinat vom F. 209—210°; An Hand einer Reihe weiterer Derivv. glauben Vff. die bei der fraktionierten Krystallisation als schwerer löslich zurückbleibenden Verbb. als Abkömmlinge des d l-Isomenthylamins ansprechen zu können. Ferner auf Grund von Angaben von **G. J. Robertson**: *Benzoyl-l-menthylamin*, aus Methylalkohol, F. 157°, in Chlf. $[\alpha]_D = -62,8^\circ$; β -*Naphthalinsulfonylderiv.*, aus Methylalkohol, F. 135°, in Chlf. $[\alpha]_D = -53,3^\circ$; *Benzylidenderiv.*, F. 69—70°, in Chlf. $[\alpha]_D = -132,5$ u. *Salicylidenderiv.*, aus Methylalkohol, F. 57—58°, in Chlf. $[\alpha]_D = -119,2^\circ$. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 2223—34. St. Andrews Univ.)

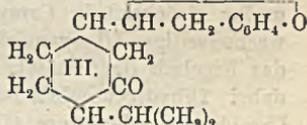
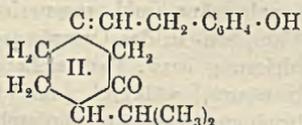
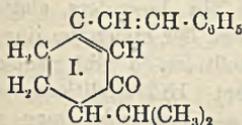
TAUBE.

Gustav Komppa, *Synthetische Arbeiten in der Campher- und Terpenreihe*. Zusammenfassender Vortrag über die Arbeiten des Vfs. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 952 bis 953.)

LINDENBAUM.

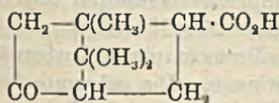
John Campbell Earl und **John Read**, *Piperiton*. VIII. *Über die Kondensation des Piperitons mit Aldehyden*. (VII. vgl. READ, SMITH u. HUGHESDON, Journ. Chem.

Soc. London 125. 129; C. 1924. I. 2117.) *Piperiton* kondensiert sich außer mit Benzaldehyd (1. Mitt.) auch mit anderen Aldehyden, u. einige dieser Prodd. krystallisieren so gut, daß sie sich noch besser als das Benzylidenderiv. zur Identifizierung des Ketons eignen. Bei keiner der neuen Verbb. wurde der Dimorphismus des Benzylidenderiv. (2. Mitt.) wiedergefunden. — Da sich bei diesen Kondensationen in alkal. Medium das opt.-akt. Keton racemisiert, so wurde HCl als kondensierendes Agens versucht. Aber auch hierbei tritt völlige Racemisierung ein; auch ist die Ausbeute sehr gering. Vers., das *Opianylidenderiv.* mittels einer opt.-akt. Base zu zerlegen, scheiterten an der geringen Krystallisationsfähigkeit der Salze. — Weiter konnte bewiesen werden, daß sich der Benzylidenrest nicht in Stellung 6 (7. Mitt.), sondern in Stellung 7 befindet, entsprechend Formel I. Denn bei der Oxydation mit KMnO_4 in Aceton bei 0° entsteht α -*Isopropylglutarsäure*, während nach der anderen Formel Isopropylbernsteinsäure zu erwarten wäre. Das System C:C·CO wirkt also auf die Seitenkette stärker aktivierend als auf den Ring. Die Formeln der in der 7. Mitt. beschriebenen Verbb. sind entsprechend zu ändern. Für die anderen Aldehydderiv. dürfte dasselbe gelten.



Versuche. *Anisyliden-d,l-piperiton*, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Aus d,l-Piperiton u. Anisaldehyd mit NaOC_2H_5 -Lsg. in k. absol. A., nach 1 Woche in W. u. ansäuern. Hellgelbe rhomb. Krystalle aus A., F. 98° , ll. in Chlf., Bzl., etwas weniger in A., w. Lg. Krystallograph. Unters. vgl. Original. Kondensation mittels konz. HCl (3 Wochen) ergab nur ca. 12% reines Prod. — *Salicyliden-d,l-piperiton*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Komponenten in 10%ig. wss. NaOH 10 Stdn. auf Wasserbad erhitzen, dann vor u. nach Ansäuern mit Dampf dest. Hellgelbe Kryställchen aus A., F. 177° , ll. in h. A., wl. in k. A., Ä., Bzl. Lsg. in NaOH orangegeb. Liefert mit Zn-Staub u. Alkali zwei Verbb. $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2$, die eine l. in wss. Alkali, ungesätt., wenig beständig, die andere unl. in wss. Alkali, beständiger. Ersterer kommt wahrscheinlich Formel II., letzterer Formel III. zu. — *Piperonyliden-d,l-piperiton*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Darst. in absol. A. wie oben (2 Tage). Hellgelbe, schuppige Krystalle mit rötlichem Ton aus A., ohne diesen aus Bzl., F. 128° , ll. in Bzl., Chlf., zl. in w. A., Lg. — *Opianyliden-d,l-piperiton*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_5$. Darst. wie üblich (5 Tage). Hellgelbe Krystalle aus A., F. 157° , wl. in h. Bzl., ll. in Chlf., h. A., Soda, NH_4OH . Ca-Salz, $(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_5)_2\text{Ca}$, unl., ebenso Pb- u. Ag-Salz. — α -*Isopropylglutarsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$, Krystalle aus wenig W., F. 94° . *Anhydrid*, F. 51 — 52° . *Anil*, F. 160° . (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2072—76. Sydney u. St. Andrews, Univ.) LINDENBAUM.

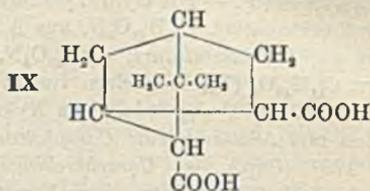
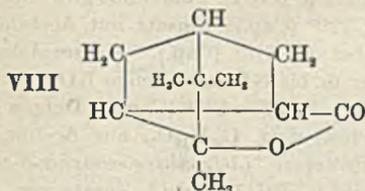
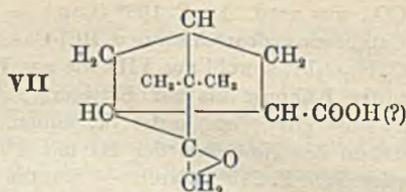
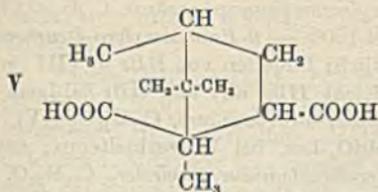
Y. Murayama und S. Tanaka, Untersuchungen in der Camphergruppe. II. Über die Bildung einer neuen Camphercarbonsäure aus Camphan-2-carbonsäureestern. (I. vgl. MURAYAMA, Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. No. 524. 5; C. 1926. I. 1160.) Durch CrO_3 -Oxydation von Camphan-2-carbonsäurealkylestern erhält man Ester, die mit den Camphocarbonsäureestern isomer sind. Sie werden mittels der Semicarbazone isoliert u. können leicht in die zugehörige Säure überführt werden. Von den drei möglichen Formeln für letztere geben Vff. der nebenst. den Vorzug u. nennen die Säure *Epicampher-p-carbonsäure*. — Camphan-2-carbonsäure, F. 79 — 81° , $[\alpha]_D = -5^\circ$. Die Ester werden über das Ag-Salz dargestellt. *Methylester*, Kp. 106 — 112° . *Häthylester*, Kp. 110 — 112° . *Isopropylester*, Kp. 155 — 157° . — Oxydation mit CrO_3 in Eg. (70 — 80° , ca. 15 Stdn.), nach Entfernung des Eg. mit Soda neutralisieren, ausäthern. Rohprod. in A. mit Semicarbazid versetzen, nach 3 Tagen W. zugeben Dampf durchblasen. *Epicampher-p-carbonsäuremethylestersemicarbazon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$



Schuppen aus A., F. 215°, zl. in sd. W. *Äthylestersemicarbazon*, $C_{14}H_{23}O_3N_3$, Prismen, F. 213—214°. *Isopropylestersemicarbazon*, $C_{15}H_{25}O_3N_3$, Nadelchen, F. 195—197°. — *Epicampher-p-carbonsäuresemicarbazon*, $C_{12}H_{19}O_3N_3$. Aus den vorigen mit h. 10%/ig. wss.-alkoh. KOH. Krystalle aus A., F. 231°. — *Epicampher-p-carbonsäure*, $C_{11}H_{16}O_3$. Aus vorigem mit h. 30%/ig. HCl (1 Stde.). Krystalle, F. 185°, opt.-inakt. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1926. No. 527. 1—5. Tokio, Dep. of Home Affairs.) LINDENB.

J. Houben und **E. Pfankuch**, *Über Anlagerungen und Umlagerungen in der Campherreihe und über die Isoborneol-, Campher-, Camphol- und Campherchinon-carbonsäure*. (Über Campher und Terpene. IV.) (III. vgl. S. 26.) Die aus Pinenchlorhydrat über die 2-Chlorcamphen-2-carbonsäure (II) entstehende Camphen-1-carbonsäure (I) kann, entsprechend dem bekannten Übergang des Camphens in Isobornylchlorid, mit HCl in II zurückverwandelt werden, wozu jedoch Anwesenheit von Hydroxyl — in Form von W. oder auch des Carboxyls der Säure — erforderlich ist; denn das Camphen-1-carbonsäureamid gibt mit HCl nur bei Ggw. von W. das 2-Chlorcamphan-2-carbonsäureamid, welche Verb. unter HCl-Abspaltung mit großer Leichtigkeit Camphencarbonsäureamid regeneriert: Ein besonders glatter wechselseitiger Übergang des Camphen- in das Camphansystem, der außerdem durch das Ergebnis der katalyt. Hydrierung bezw. Red. sichergestellt ist. I gibt nämlich dabei Dihydrocamphen-1-carbonsäure, während aus ihrem HCl-Additionsprod. Camphan-2-carbonsäure (Hydropinencarbonsäure) entsteht. — Verwendet man zu dieser Umlagerung statt HCl Ameisen- oder Essigsäure, z. T. auch Trichloressigsäure unter Zusatz von H_2SO_4 oder $ZnCl_2$, so bildet sich aus I (oder ihrem Amid oder Nitril) in guter Ausbeute unter Wanderung eines H-Atoms Formyl- bzw. Acetyl-6-oxycamphan-2-carbonsäure, deren Konst. aus ihrer Verseifbarkeit zur 6-Oxycamphan-2-carbonsäure (III) folgen. Diese geht bei der Oxydation quantitativ in Campher-6-carbonsäure (IV) über, deren freies Carboxyl durch Darst. des Äthylesters u. deren Ketogruppe durch B. einer Campheroximcarbonsäure nachgewiesen werden konnte; durch Kalischmelze wird sie in glatter Weise fast quantitativ zu einer carboxylierten Campholsäure (V) aufgespalten. IV ist die erste beständige Camphercarbonsäure u. deutlich von der unbeständigen Camphocarbonsäure verschieden; sie enthält die charakterist. Gruppe $\cdot CO \cdot CH_2 \cdot$ des Camphers, durch Überführung in eine 3-Isonitrosocampher-6-carbonsäure u. eine Campherchinon-6-carbonsäure nachweisbar, welche letztere leicht durch Abspaltung der Oximidogruppe aus ersterer entsteht. — Bei Wasserentzug geht III nicht in I, sondern in Camphen-2-carbonsäure (VI) über, die bei der Behandlung mit Ameisen- oder Essigsäure wieder W. unter Regenerierung von III anlagert. Addition von HCl an VI führt zu einer 6-Chlorcamphan-2-carbonsäure, aus der VI zurückgewonnen werden kann. Die zur Konst.-Aufklärung von VI unternommene Oxydation mit Permanganat lieferte eine Camphenoxyl-2-carbonsäure der Formel VII, die 1 Mol. HCl unter B. einer Chlorhydroxosäure anlagert; daneben treten geringe Mengen einer Dicarbonsäure auf (vermutlich IX). Mit Mercuriacetat liefert VI ein charakterist. Additionsprod. Die katalyt. Red. von VI führt zur Dihydrocamphen-2-carbonsäure, wodurch die Formulierung als eine Bornylen-6-carbonsäure ausgeschlossen ist. — Die einander sehr ähnlichen Additionsprodd. von Halogen u. Halogenwasserstoff an die beiden Camphencarbonsäuren zeigen in ihrem Verhalten gegen Alkalien deutliche Unterschiede. Mit Hydroxylamin gibt VII ein Laktone der Formel VIII, welches mit HBr zur 6-Bromcamphan-2-carbonsäure aufgespalten wird; aus letzterer läßt sich VI zurückgewinnen. Die gebromte Säure ist auch aus VI durch HBr-Addition u. nachfolgende Umlagerung erhältlich.

Versuche. *Camphen-1-carbonsäuredibromid*, $C_{11}H_{16}O_2Br_2$, aus I u. Br in PAe., aus A. oder Xylol, Zers. bei 182°. Lösen in Alkali, Ansäuern u. Ausäthern liefert *Bromcamphen-1-carbonsäure*, $C_{11}H_{15}O_2Br$, als zählf. M. — *Bromcamphen-1-carbonsäureamid*, $C_{11}H_{16}ONBr$, aus Camphencarbonsäureamid u. Br in Eg., aus Eg. oder A.,



F. 232° (Cap.). — *Camphen-1-carbonsäurenitrid*, $C_{11}H_{13}N$, aus dem Amid durch PCl_5 , Entfernung von nebenbei entstandenen HCl-Additionsprodd. durch Erwärmen mit Na-Acetat u. Eg., F. 77—79° (Cap.). — *6-Trichloracetoxycamphan-2-carbonsäurenitrid*, $C_{13}H_{16}O_2NCl_3$, Erhitzen von obigem Nitril mit $Cl_3C \cdot COOH$ 3—4 Tage auf 75—85°, aus Methylalkohol, F. 108° (Cap.). — Verseifung mit starker methylalkohol. KOH in sehr großem Überschuß in 4 Tagen bei Zimmertemp.: *6-Oxycamphan-carbonsäurenitrid*, $C_{11}H_{17}ON$ (bezw. + CH_3COOH aus Eg.), aus Lg. F. 217—218° (Cap.). — *2-Chlorcamphan-2-carbonsäurenitrid*, $C_{11}H_{16}NCl$, aus Camphen-1-carbonsäurenitrid u. HCl oder aus Chlorhydropinencarbonsäureamid u. $POCl_3$, aus verd. A., F. 170—171° (Cap.). — *6-Acetyloxycamphan-2-carbonsäure*, $C_{13}H_{20}O_4$, Erwärmen von I mit Eg. u. H_2SO_4 auf 80° (48 Stdn.), aus PAe., F. 107—110° (Cap.). — Analog *6-Formyloxycamphan-2-carbonsäure*, $C_{12}H_{18}O_4$, F. 99—100° (Cap.). — Daraus durch Verseifung *6-Oxycamphan-2-carbonsäure* (*Isorneolcarbonsäure*), $C_{11}H_{18}O_3$, wl. in Bzl., Chlf., CCl_4 , Lg. u. PAe., aus Xylol oder Lg. in Nadeln, Zers. bei 216—220° (Cap.). — *6-Trichloracetyloxycamphan-2-carbonsäureamid*, analog dem Nitril aus dem ungesätt. Amid; aus Methylalkohol oder A., F. 154° (Cap.). — Daraus durch Verseifung *6-Oxycamphan-2-carbonsäureamid* (*Isorneolcarbonsäureamid*), $C_{11}H_{19}O_2N$, aus W. oder Xylol, F. 206—208° (Cap.). — *Camphen-1-carbonsäurehydrazid*, $C_{11}H_{18}ON_2$, aus dem Methyl ester von I (aus destilliertem Chlorid + Methanol) u. 2 Moll. Hydrazinhydrat, F. 103° (Cap.); *Chlorhydrat*, Zers. bei ca. 115—120° (Cap.). — *Camphen-2-carbonsäure*, $C_{11}H_{16}O_2$, durch vorsichtiges Entwässern von 6-Oxycamphan-2-carbonsäure, Abdestillieren, Lösen in $KHCO_3$ -Lsg., Fällen mit Säuren, aus PAe. + wenig Essigäther, F. 159—160° (Cap.). — Red. mit Pd-H₂ in wenig Eg. führt zur *Dihydrocamphen-2-carbonsäure*, $C_{11}H_{18}O_2$, aus PAe. u. verd. Essigsäure, F. 170° (Cap.). — *Mercuriacetatverb. der Camphen-2-carbonsäure*, aus VI in Ä. + konz. wss. Mercuriacetat, schwach gelb gefärbt, unl. in W., A., Ä. — *Camphen-2-carbonsäuredibromid*, $C_{11}H_{16}O_2Br_2$, durch Bromierung in PAe., Zers. bei 184—185°. — *6-Chlorcamphan-2-carbonsäure*, $C_{11}H_{17}O_2Cl$, durch Anlagerung von HCl in Ä., aus Lg., F. 140—142°. — *Camphen-2-carbonsäureamid*. Behandeln von VI mit $SOCl_2$ bzw. PCl_5 u. Umsatz mit NH_3 liefert kein Cl-freies Präparat. Durch Versetzen seiner Lsg. in Ä. mit konz. HCl erhält man *6-Chlorcamphan-2-carbonsäureamid*, $C_{11}H_{18}ONCl$, aus Xylol, F. 129—130° (Cap.). — Mit Pd-H₂ in Eg. zu *Camphan-2-carbonsäureamid* (*Hydropinencarbonsäureamid*), aus Lg., F. 134—135° (Cap.). — *Camphenoxyd-2-carbonsäure*, $C_{11}H_{16}O_3$ (VII), durch Oxydation des Na-Salzes von VI mit $KMnO_4$, aus Xylol, mittels Chlf. von einer geringen Menge der folgenden wl. Dicarbonsäure (IX) befreit, nochmals aus Xylol, F. 184—185° (Cap.). *Dicarbonsäure*, $C_{11}H_{16}O_4$ (IX), s. o., Zers. gegen 300°. — *Lakton aus der Camphenoxyd-2-carbonsäure*, $C_{11}H_{16}O_2$ (VIII), aus obiger Oxidosäure u. Hydroxylaminchlorhydrat, Sättigen mit

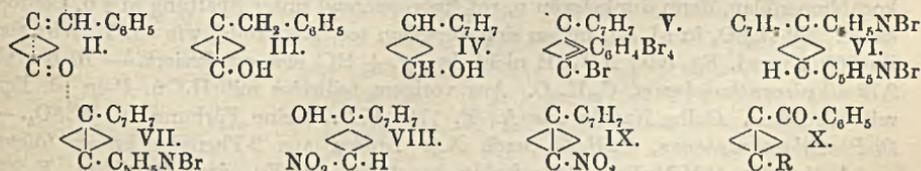
CO₂, aus verd. A., F. 168° (Cap.). — *Chloroxyisocamphancarbonsäure*, C₁₁H₁₇O₃Cl, aus Camphenoxydecarbonsäure u. HCl-Gas, Zers. bei 150°. — *6-Bromcamphan-2-carbonsäure* C₁₁H₁₇O₂Br, sowohl aus VIII wie aus VI erhältlich; Einleiten von HBr in VIII (in Eg.) unter Kühlung bis zur Sättigung; spaltet leicht HBr ab; aus HBr-haltigem Eg., F. 169—170° (Cap.) unter Schäumen. — *Campher-6-carbonsäure*, C₁₁H₁₆O₃ (IV), Oxydation des Na-Salzes der III mit 4⁰/₁₀ig. KMnO₄-Lsg. bei Wasserbadtemp., aus Lg. oder W., F. 215° (Cap.). — Daraus *Campher-6-carbonsäureäthylester*, C₁₃H₂₀O₃ (X), Kp.₁₇ 148—149°. — Mit Hydroxylaminchlorhydrat u. NaOH, Fällen mit HCl: *Campher-oxim-6-carbonsäure*, C₁₁H₁₇O₃N, aus A., F. ca. 229° (Cap.); Umsatz mit Acetylchlorid führt zur *Oximacetalsäure*, C₁₃H₁₉O₄N, Zers. bei ca. 210° (Cap.). — *Campholcarbonsäure*, C₁₁H₁₆O₄ (V), Schmelzen von IV mit der 6- bis 8-fachen Menge KOH u. wenig W. bei 230—250° (1/2 Stde.), aus Xylol oder W., F. 197—198° (Cap.). Daraus durch Sieden mit Acetanhydrid: *Campholcarbonsäureanhydrid*, C₁₁H₁₆O₃, aus Aceton, Zers. bei 175° (Cap.). — *Campherchinonoximcarbonsäure* (3-Isonitrosocampher-6-carbonsäure), C₁₁H₁₅O₄N, Erhitzen von X mit Na-Amid u. Bzl. (2 Stdn.), Zusatz von Amylnitrit unter Kühlung; aus der alkal. Lsg. fällt durch CO₂ ein Öl, das entfernt wird; danach fällen Säuren ein Gemisch, aus dem obige Verb. erhalten wird, aus verd. A., F. ca. 195° unter Schäumen. — Daraus durch Zersetzen mit Eg. u. NaHSO₃: *Campherchinon-6-carbonsäure*, C₁₁H₁₄O₄, aus Xylol oder verd. A., Zers. bei 234—235°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2285—98. Berlin-Dahlem, Techn. Reichsanstalt.) W. WOLFF.

Fritz Straus und Heinrich Demus, Über isomere Formen des Dibiphenylcarbinols. (Vorläufige Mitt.) Dibiphenylketon gibt bei vielstgd. Kochen in 10⁰/₁₀ig. alkoh. KOH in Bzl. mit Zn-Staub ein Gemisch von 2 isomeren Formen des *Dibiphenylcarbinols*, C₂₅H₂₀O = C₆H₅·C₆H₄·CH(OH)·C₆H₄·C₆H₅; beide Formen sind sehr beständig, gegen Keime der anderen sehr unempfindlich u. daher nebeneinander haltbar; die Isoform vom F. 106° geht durch Schmelzen oder gelindes Erwärmen unter Lösungsm. in die hochschm. Form vom F. 151°, diese durch längeres Kochen in Lsg. u. rasche Krystallisation in die Isoform über. — Die relative Beständigkeit beider Formen geht daraus hervor, daß Gemische existieren, die unscharfe FF. zeigen, u. die durch einfaches Umkrystallisieren weder ohne weiteres zu trennen, noch in die reine hochschm. Form überzuführen sind. — Die Lsgg. beider Carbinole absorbieren (nach HUPPERT) in Bzl. deutlich verschieden. Die Isoform bildet Kryställchen; l. in konz. H₂SO₄ blau, mit rotem Dichroismus in dicker Schicht, die hochschm. bildet Nadeln, aus A., Lsg. in konz. H₂SO₄ wie die Isoform. — Bei der Oxydation mit Bichromat-H₂SO₄ in Eg. wird das Dibiphenylketon zurückgebildet. — Die Isomerie bleibt in dem *Dibiphenylchlormethan*, C₂₅H₁₉Cl = C₆H₅·C₆H₄·CHCl·C₆H₄·C₆H₅, erhalten; B. aus den beiden Carbinolformen (Rohprod. oder Gemisch) in Bzl. + CaCl₂ + trockner HCl; die beiden Formen haben F. 97° bzw. 130—131° u. zeigen in ihrem Absorptionsspektrum Verschiedenheiten; ihre gegenseitige Umwandlungsfähigkeit entspricht der der Carbinole; die niedrigschm. Isoform bildet aus sd. Bzl. oder CS₂ (1/2 Stde. gekocht) + PAe. weiße, halbkugelige Krystallaggregate, F. 98°; bildet auf dem Wasserbade (1/2 Stde.) unter der Mutterlauge Kügelchen der hochschm. Form vom F. 130—131°; beide Formen sind ll. in Bzl., CS₂, wl. in Ä., PAe.; l. in konz. H₂SO₄ wie die Carbinole, in fl. SO₂ farblos. — Die vorliegende Isomerie an einer Verb. vom Typus *C a a b c* mit einfach gebundenen Resten wäre auf Affinitätsrestfelder zurückzuführen, zumal die Verb. Halochromie zeigen, oder auf die mögliche verschiedene Lagerung des Biphenylrestes im Raume. — Zuerst haben Vff. in der Biphenylreihe bei dem ungesätt. Chlorid C₆H₅·C₆H₄·CHCl·CH:CCl·C₆H₄·C₆H₅ 3 isomere Formen festgestellt, deren Umlagerungsgeschwindigkeit etwas größer zu sein scheint. — Die Überführung der reinen Isomeren der Carbinole in die Chloride ergab die entsprechenden Isomeren. — Bei der Hydrolyse der Chloride in Aceton u. W. mit NaOH wurde aus dem niedrigschm. Chlorid ein an Isoform reiches Carbinolgemisch, aus dem hochschm. Chlorid reines

hochschm. Carbinol erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2426—31. Breslau, Techn. Hochsch.)

BUSCH.

James Wilfred Cook, *Die Reaktionsfähigkeit mesosubstituierter Anthracene*. III. (II. vgl. S. 2430.) Es war früher gezeigt worden, daß ein ungesätt. oder negativer Substituent in meso-Stellung des Anthracens die 9,10-Addition stark beeinträchtigt, u. in der 1. Mitt. war vorausgesagt worden, daß dieser Einfluß aufgehoben sein würde, wenn der Substituent gesätt. ist. Dies konnte durch Vergleich des 9-Benzoylanthracens mit dem 9-Benzylanthracen (I) bestätigt werden. — Die Darst. von I wurde verbessert. Erhitzt man Benzylidenanthron (II.) mit Zn-Staub u. Acetanhydrid auf 150—155°, so geht die Red. nur bis zum Benzylanthranol (III.). Erhitzt man aber II. — analog dem Methylenanthron (BARNETT u. MATTHEWS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 767; C. 1926. I. 3544) — mit Zn-Staub (durch CuSO₄ aktiviert) u. verd. NH₄OH auf dem Wasserbad, so entsteht Benzylidihydroanthranol (IV.), welches zwar beständiger ist wie Dihydroanthranol selbst, aber doch leicht zu I dehydratisiert werden kann. Damit ist auch die Formel für IV. bewiesen (unrichtige Formel vgl. TSCILIKIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1055 [1914]). Die Red. des Methylenanthrons u. seiner Deriv. u. auch die der Anthrachinone wird am besten mit der Annahme einer Konjugation erklärt (vgl. die Restaffinitäten in II.). — Mit 1 Br₂ in CS₂ liefert I zwar direkt 10-Brom-9-benzylanthracen. Daß sich jedoch intermediär ein Additionsprod. bildet, folgt daraus, daß bei Überschuß von Br unter Abspaltung des Benzyls 9,10-Dibromanthracen (F. 220°) entsteht. Brombenzylanthracen gibt mit mehr Br ein Tetrabromid (V.) u. dieses mit sd. alkoh. KOH 2,3,10-Tribrom-9-benzylanthracen, dessen Konst. aus der Oxydation mit CrO₃ in Eg. zum 2,3-Dibromanthrachinon (F. 279—280°, vgl. BARNETT u. COOK, Journ. Chem. Soc. London 127. 1489; C. 1925. II. 1033) folgt. Die schon von BARNETT u. MATTHEWS (S. 1033) beobachtete leichte Addition von Br an den Benzolring scheint darauf zu beruhen, daß ein mesoständiges Br die orthochinoide Struktur des Anthracens begünstigt. — Ein weiterer Beweis, daß der Bromierung von I Addition vorausgeht, ist die B. des Dipyridiniumdibromids VI. aus I u. Pyridinperbromid. Und ferner zeigt die Tatsache, daß unter den gleichen Bedingungen 9-Benzoylanthracen nicht angegriffen, 9-Phenylanthracen direkt zum 10-Bromderiv. bromiert wird, deutlich den Übergang von der 9,10-Addition zur direkten 10-Substitution mit steigender Negativität des 9-Substituenten. VI. läßt sich leicht in VII. überführen. — Mit Cl in CCl₄ liefert I das 10-Chlorderiv., ebenso — jedoch neben reichlich 9,10-Dichloranthracen — mit SO₂Cl₂ in Chlf. — HNO₃ addiert sich an I unter B. von VIII., welches unter der Wrkg. von Mineralsäuren leicht in IX. übergeht, während es gegen andere Agenzien recht beständig ist. Auch NO₂ addiert sich an I zu einem nicht rein erhaltenen Prod., aus welchem IX. ebenfalls erhalten werden kann. — In der 2. Mitt. war gezeigt worden, daß Anthraphenon u. 10-Benzoylanthraphenon leicht reduziert werden u. letzteres gegen Hydrolyse beständiger ist als ersteres, offenbar weil das Benzoyl in 10 die Meso-addition erschwert. Nach derselben Richtung wurden jetzt 10-Benzyl- u. 10-Phenylanthraphenon (X.) untersucht. Beide werden schwer reduziert, wohl infolge ster. Hin-



derung, u. dieses beweist auch, daß Benzoylanthraphenon zuerst an der CO-Gruppe angegriffen wird. Daß die gesättigtere Benzylverb. X. leichter hydrolysiert werden würde als die Benzoylverb., war zu erwarten, aber daß auch die Phenylverb. X. leicht hydrolysiert wird, ist auffallend u. vorläufig nicht zu erklären. — I wird von Na u.

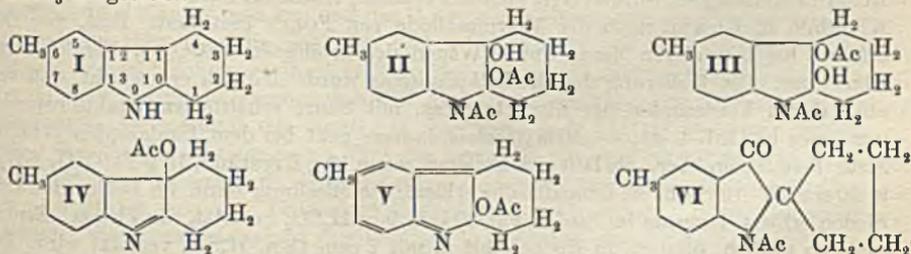
Amylalkohol leicht zum Dihydroderiv. (F. 119—120°; vgl. 2. Mitt.) reduziert, welches zum Unterschied vom Dihydroanthracen von Br in CS₂ u. HNO₃ in k. Eg. nicht angegriffen wird. — Vff. wollten schließlich noch das Benzoylanthron auf Tautomerie prüfen, fanden aber, daß diese Unters. schon von THORN (Dissert., Marburg [1924]) ausgeführt worden ist. Bei Verss., genannte Verb. aus dem Dibromid von II. darzustellen, wurde ein Prod. von zwar gleicher Zus., aber anderen Eigenschaften erhalten.

Versuche. *Benzylidenanthron* (II.). Aus Anthron u. Benzaldehyd in sd. Pyridin + etwas Piperidin. Aus A., F. 127°. — *9-Benzylanthranylacetat*, C₂₃H₁₈O₂ (nach III.), Nadeln aus Eg., A., Bzl.-PAe., F. 210—211°, ll. in Eg., Bzl. mit violetter Fluorescenz. Verseifung mit alkoh. KOH zu tieforangefarbiger Lsg. — *10-Oxy-9-benzyl-9,10-dihydroanthracen* (IV.). Gemisch mit Zn-Staub mit sd. Bzl. extrahieren, mit PAe. fällen. Nadeln, F. 122—125°, ll. in A. Wird von h. wss. NaOH oder HCl nur teilweise dehydratisiert. Gibt mit Acetanhydrid in Pyridin scheinbar das Acetylderiv. (aus A., F. 80°), welches aber bei weiterer Reinigung in I übergeht. I entsteht auch neben Carbanilid aus IV. u. C₆H₅NCO in sd. Bzl. — *9-Benzylanthracen*, C₂₁H₁₆ (I). Aus IV. in sd. Eg. (3/4 Stde.). Nadeln aus A., F. 133°, wl. in A. mit violetter Fluorescenz. H₂SO₄-Lsg. dunkelgrün, rot fluorescierend. — *10-Bromderiv.*, C₂₁H₁₅Br, citronengelbe Nadeln aus Eg., F. 144°. — *Tetrabromid*, C₂₁H₁₅Br₄ (V.). Nach Waschen der CS₂-Lsg. mit verd. NaOH u. W. verdunsten, Prod. mit Ä. behandeln. Krystallin. aus Chlf. + Ä., F. 192° (Zers.). Bei einem Vers. ergab die äther. Mutterlauge ein stereoisomeres *Tetrabromid*, Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 127° (Zers.). — *2,3,10-Tribrom-9-benzylanthracen*, C₂₁H₁₃Br₃, gelbe, seidige Nadeln aus Pyridin-A., dann Methyläthylketon, F. 206—207°, in Lsg. violett fluorescierend. — *9-Benzyl-9,10-dihydroanthrachinyl-9,10-dipyridiniumdibromid*, C₃₁H₂₆N₂Br₂ + C₂H₆O (VI.). Aus I u. 1 Br₂ in k. Pyridin. Krystallin. aus w. (nicht sd.) W., dann absol. A. + Ä., F. 138—140°. Wird von sd. W. zu einem harzigen Prod. zers., das sich in wss. NaOH orangefarbt löst (Anthranolrk.). — *9-Benzylanthranyl-10-pyridiniumbromid*, C₂₆H₂₀NBr (VII.). Aus VI. mit sd. Anilin, w. verd. Mineralsäuren oder verd. NH₄OH. Gelbe, faserige Nadeln aus W., dann A., F. 226°, wl. in W. — *10-Brom-9-phenylanthracen*, C₂₀H₁₅Br, gelbe Blättchen aus Eg., Methyläthylketon, A., F. 154—155°. Darst. auch mit Br in k. CS₂ oder Chlf. möglich. Wird von CrO₃ in Eg. zu Phenyloxyanthron oxydiert. — *10-Chlor-9-benzylanthracen*, C₂₁H₁₅Cl, gelbe Nadeln aus Amylalkohol, F. 127—128°. — *9-Oxy-10-nitro-9-benzyl-9,10-dihydroanthracen*, C₂₁H₁₇O₃N (VIII.). Aus I u. HNO₃ (D. 1,4) in k. Eg. Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 160° (Gasentw.). Wird bei kurzem Kochen mit wss. oder alkoh. NaOH nicht, von Pyridin bei 100° nur wenig zers. — *10-Nitro-9-benzylanthracen*, C₂₁H₁₅O₂N (IX.). 1. Aus VIII. mit Mineralsäuren in Eg., mit HJ schon bei Zimmertemp. 2. In Chlf.-Suspension von I NO₂ einleiten (Kältemischung), mit PAe. fällen, Öl in A. + Pyridin lösen, über Nacht stehen lassen. Goldgelbe Nadeln aus Eg., Pyridin-A., Amylalkohol, F. 178—180°. — *10-Benzylanthraphenon*, C₂₈H₂₀O (nach X.). Aus I, Benzoesäureanhydrid u. AlCl₃ in sd. CS₂ (6 Stdn.). Nach Extrahieren des Rohprod. mit NaOH rahmfarbiges krystallin. Pulver aus Bzl., dann Bzl.-PAe., F. 237°. H₂SO₄-Lsg. erst kornblumenblau, dann dunkelgrün u. rot fluorescierend unter Spaltung in I u. Benzoesäure. Mit H₂SO₄ in sd. Eg. bilden sich dieselben teerigen Prodd. wie aus I. Wird von Zn-Staub in sd. Eg. oder NH₄OH nicht, in Eg. + HCl etwas reduziert. — *10-Benzyl-9,10-dihydroanthraphenon*, C₂₈H₂₂O. Aus vorigem teilweise mit HJ u. P in sd. Eg., mit W. fällen. Gelbe Nadeln aus A., F. 171—172°. Keine Färbung mit H₂SO₄. — *10-Phenylanthraphenon*, C₂₇H₁₈O (nach X.). Analog aus 9-Phenylanthracen (dieses aus Anthron u. C₆H₅MgBr). Rahmfarbig, krystallin. aus Eg., dann Bzl.-PAe., F. 218 bis 219°. H₂SO₄-Lsg. kornblumenblau. Mit H₂SO₄ in sd. Eg. glatte Spaltung u. B. von reinem Phenylanthracen. Wird von HJ u. P kaum angegriffen. — *10-Phenyl-9,10-dihydroanthraphenon*, C₂₇H₂₀O. Aus vorigem teilweise mit Zn-Staub in sd. Eg., mit W. fällen. Seidige Nadeln aus A., dann Bzl.-PAe., F. 165°. Keine Färbung mit

H_2SO_4 . — Verb. $C_{21}H_{14}O_2$. Aus dem Dibromid von II. mit Ag_2O in wss. Aceton (erst Zimmertemp., dann aufkochen), mit W. fällen. Nadeln aus A., F. 133—134°. Lsg. in H_2SO_4 magentafarbig, in wss. oder alkoh. NaOH blutrot. Ziemlich beständig gegen alkoh. NaOH u. H_2SO_4 in Eg. *Acetylderiv.*, $C_{22}H_{16}O_3$; mit Acetanhydrid in h. Pyridin; Nadelchen aus A., dann Bzl.-PAc., F. 140—141°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2160—71. London, Sir JOHN CASS Techn. Inst.) LINDENBAUM.

André Meyer, *Über die katalytische Rolle des Quecksilbers bei der Sulfurierung des Anthrachinons*. ROUX u. MARTINET (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 385; C. 1921. I. 674) haben hierfür eine Hypothese aufgestellt, welche dadurch gestützt schien, daß das Na-Salz der α -Sulfonsäure von h. konz. H_2SO_4 in das Salz der β -Sulfonsäure umgelagert wurde. Vf. hat jedoch festgestellt, daß für diese Isomerisierung die Ggw. von Hg absol. notwendig ist. Als reines K-Salz der α -Säure mit 10 Teilen Monohydrat 7 Stdn. auf 180° erhitzt wurde, zeigte sich das zurückgewonnene Salz noch unverändert (identifiziert durch Überführung in α -Chloranthrachinon). Als jedoch derselbe Vers. unter Zusatz von 0,5% $HgSO_4$ ausgeführt wurde, war schon nach 1½ Stdn. quantitative Umwandlung in das β -Salz eingetreten (identifiziert wie oben). Vermutlich hat das schwerer rein zu erhaltende α -Na-Salz genannter Autoren noch Spuren Hg enthalten. In der Tat konnte Vf. ein ungenügend gereinigtes α -Na-Salz ohne Hg in das β -Salz umlagern u. in demselben Hg nachweisen. — Die Umlagerung erklärt Vf. so, daß die erst gebildete α -Säure in Ggw. des Hg wieder zu Anthrachinon u. H_2SO_4 hydrolysiert u. dann — bei genügend hoher Konz. der H_2SO_4 u. Temp. — das Anthrachinon von neuem, u. zwar jetzt zur stabileren β -Säure, sulfuriert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 519—21.) LINDENBAUM.

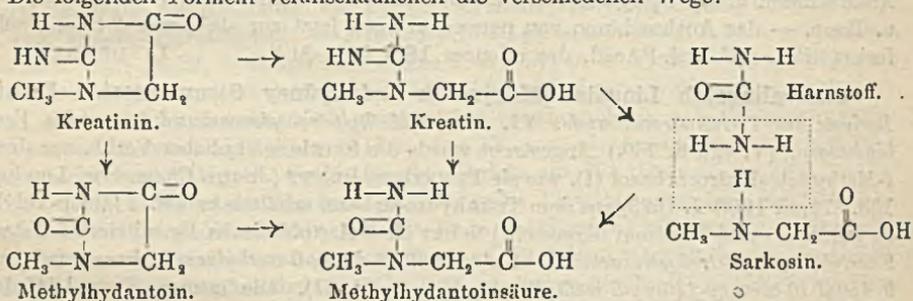
Basavalingaiah Lingaiah Manjunath und **Sydney Glenn Preston Plant**, *Derivate des Tetrahydrocarbazols*. VI. Aus 6-Methyltetrahydrocarbazol hergestellte Verbindungen. (V. vgl. S. 760.) Angestrebt wurde die Synthese ähnlicher Verb. aus dem 6-Methyltetrahydrocarbazol (I), wie sie PERKIN u. PLANT (Journ. Chem. Soc. London 123. 676; C. 1923. I. 1623) aus dem Tetrahydrocarbazol erhalten haben. I (aus p-Tolylhydrazin u. cyclo-Hexanon hergestellt) liefert als 9-Acetylderiv. in Eg. nitriert 5-Nitro-9-acetyl-6-methyltetrahydrocarbazol, 9-Acetyl-10,11-dioxy-6-methylhexahydrocarbazol u. 9-Acetyl-10-acetoxy-11-oxy-6-methylhexahydrocarbazol (II). Die isomere Formel III ist ebenfalls in Erwägung zu ziehen. Die letzten beiden Verb. geben mit KOH 11-Oxy-6-methyltetrahydrocarbazolenin, welches ein farbloses Acetylderiv. (IV) liefert. II liefert unter wesentlich anderen Bedingungen mit NaOH 10-Acetoxy-6-methyltetrahydrocarbazolenin (V), für sich erhitzt 6-Acetyl-9-methyl- ψ -indoxyl- ψ -spiro-cyclopentan (VI). Ferner wurde 9-Benzoyl-6-methyltetrahydrocarbazol zur Unters. seines Verhaltens gegen HNO_3 hergestellt.



Versuche. 9-Acetyl-6-methyltetrahydrocarbazol, $C_{15}H_{17}ON$, aus Eg., F. 145° liefert in Eg. bei 80—105° nitriert 5-Nitro-9-acetyl-6-methyltetrahydrocarbazol, $C_{15}H_{16}O_3N_2$, aus A., F. 165° u. 9-Acetyl-10,11-dioxy-6-methylhexahydrocarbazol, $C_{15}H_{19}O_3N$, F. 220°. Wird die Nitrierung bei 50° ausgeführt, so entsteht 9-Acetyl-10-acetoxy-11-oxy-6-methylhexahydrocarbazol, $C_{17}H_{21}O_4N$ (II), F. 210°. Aus dem 5-Nitroderiv. durch alkal. Ver-

seifung 5-Nitro-6-methyltetrahydrocarbazol, $C_{13}H_{14}O_2N_2$, aus A., F. 181—182°. Die Einw. von KOH auf die Dioxyverb. führt zu 11-Oxy-6-methyltetrahydrocarbazolenin $C_{13}H_{15}ON$, aus PAe., F. 130°; Acetylderiv., $C_{15}H_{17}O_2N$ (IV), aus PAc., F. 116—117°. Analog aus II 10-Acetoxy-6-methyltetrahydrocarbazolenin, $C_{15}H_{17}O_2N$ (V), aus PAc., F. 79°. Auf 240° erhitzt liefert II unter Eg.-Verlust 6-Acetyl-9-methyl-*p*-indoxylspiro-cyclopentan, $C_{15}H_{17}O_2N$ (VI), aus PAe., F. 174°, Kp.₁₃ 220—240°. Ferner aus Äthyl-MgJ u. 6-Methyltetrahydrocarbazol unter Äthanentwicklung 6-Methyltetrahydrocarbazyl-9-magnesiumjodid u. hieraus mit Benzoylchlorid 9-Benzoyl-6-methyltetrahydrocarbazol, $C_{20}H_{19}ON$, aus A., F. 118°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2260—63. Oxford, Dyson TAUBE.)

Oliver Henry Gaebler, *Die Zersetzung von Kreatinin mit Baryt*. Vermutung u. verschiedene Beobachtungen sprechen dafür, daß bei der Neubauerschen Methode zur Darst. von Methylhydantoin durch Erhitzen von Kreatinin im Einschmelzrohr mit Überschuß von $Ba(OH)_2$ u. W. das Endprod. zunächst Methylhydantoin säure ist. Andererseits ist es, da HOPPE-SEYLER u. BAUMANN diese Säure durch Kondensation von Sarkosin u. Harnstoff in Ggw. von überschüssigem $Ba(OH)_2$ erhielten, fraglich, ob sie aus dem Kreatinin direkt entsteht. Dieses könnte unter Verlust der NH-Gruppe durch Hydrolyse in Methylhydantoin verwandelt u. dieses durch weitere Einw. des Alkalis erst zu Methylhydantoin säure aufgespalten werden; oder die Rk. könnte über Kreatin zur Methylhydantoin säure oder schließlich über Sarkosin u. Harnstoff gehen. Die folgenden Formeln veranschaulichen die verschiedenen Wege:



Das Ergebnis der Unterss. ist, daß die B. der Methylhydantoin säure mindestens teilweise auf dem letzten dieser Wege erfolgt.

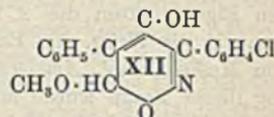
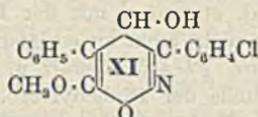
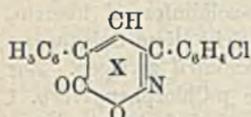
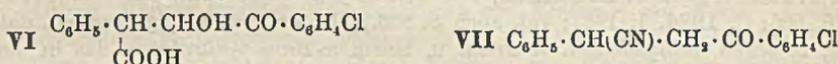
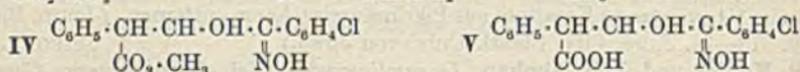
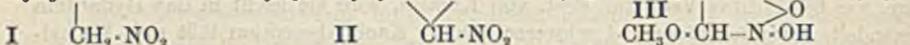
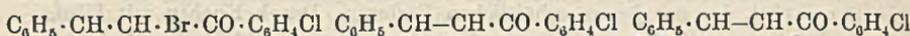
Zur Verfolgung der Rk. wurden jedesmal 1 g Kreatinin, 1,5 g kristallisiertes $Ba(OH)_2$ u. 5 ccm W. in Pyrexenschlußröhren zwischen 15 Min. u. 12 Stdn. in sd. W. erhitzt. Nach Erkalten wurden die Spitzen unter W. mit verd. H_2SO_4 abgebrochen. In der filtrierten Lsg. wurden NH_3 mittels Permutit, Harnstoff nach der Ureacemethode, Kreatinin u. Kreatin nach der Mikromethode von FOLIN bestimmt. Best. von CO_2 erfolgte bei besonderen Zerss. durch Wägen des gebildeten $BaCO_3$ u. Vergleich mit Blindverss. Die Isolierung des Methylhydantoin wurde dadurch ermöglicht, daß von allen durch Verdampfen der filtrierten Lsg. mit Säure erhältlichen Reaktionsprodd. nur jenes in Chlf. I. ist. — Methylhydantoin säure geht bei dem Eindampfen völlig in Methylhydantoin über. Sie läßt sich isolieren, wenn 10 g Kreatinin, 15 g $Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ u. 50 ccm W 12 Stdn. in Druckflasche erhitzt, die Mischung dann im Becherglas zum Sieden erhitzt, langsam im Sieden mit 20 ccm 5-n. H_2SO_4 versetzt, die Fl. nach Zentrifugieren noch h. filtriert, in Eis gekühlt u. mit 2 ccm 18-n. H_2SO_4 versetzt wird. Die Säure zeigte beim Erhitzen im offenen Capillarrohr F. 132—140° je nach Schnelligkeit des Erhitzens, stets unter Aufschäumen, bei schnellem Erhitzen in zugeschr. Capillare F. 142° ohne Schäumen. — Sarkosin läßt sich auf Grund der Tatsache isolieren, daß es aus einem Sirup durch 2-n. $NaOC_2H_5$ -Lsg. als Na-Salz, silberglänzende Blättchen, bei 105° unverändert, abgeschieden wird, während Kreatinin u. Harnstoff gel. werden.

ur Anwendung des Verf. ist es nötig, Methylhydantoin zu entfernen u. die Ggw. n Ba u. Sulfat, überhaupt aller anorgan. Verbb. außer NH_3 zu vermeiden.

Methylhydantoin gibt mit Nitroprussidnatrium Färbung analog den Acetonkörpern, er zwischen rot u. orange, *Methylhydantoin*säure nicht. Diese gibt mit Alkalipikrat NaOH ca. 13% der mit jenem erhaltlichen Färbung. Durch Kochen mit Pikrinsäure, wie bei FOLINS Verf. zur Best. von Kreatin, wird sie leicht in das Hydantoin verwandelt, *Hydantoin*säure viel schwerer. Durch Kaolinabsorption läßt sich Methylhydantoin im Gegensatz zu Kreatinin aus Pikrinsäurelsg. kaum entfernen. (Journ. Biol. Chem. 69. 613—24. Jowa, City, Staatl. Univ. von Jowa.) SPIEGEL.

E. P. Kohler und J. B. Shohan, *Isoxazolinoxyde*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 506; C. 1924. I. 1927; vgl. auch S. 893.) Früher war gezeigt worden, daß die Rk. zwischen *methylalkohol. K-Acetat* u. einem α -*Brom- γ -nitroketon*, das in der Stellung keinen KW-stoffrest trägt, in der Hauptsache zu 2 Substanzen führt, von denen die eine ein Nitrocyclopropanderiv. ist, u. die andere als *Methylalkohol-ditionsprod. eines Isoxazolinoxyds* angesehen wurde. Die meisten der damals bestimmten Eigenschaften des 2. Prod. stimmten mit der Isoxazolidinformel überein, dagegen war die Wrkg. von Basen nicht recht zu erklären, welche diese Substanzen auch in *Methylalkohol, Ameisensäure, Phenyllessigsäure u. Benzonitril* zerlegen. Zur Klärung dieser Frage wurde an Stelle der Diphenylverb. die *p*-Chlorphenylverb. I angewendet, die gleich der Cl-freien Verb. mit K-Acetat 2 Prodd. liefert, von denen die eine das Cyclopropanderiv. II ist. Das 2. Prod. hat offensichtlich die gleiche Substitution wie die Verb. aus dem Cl-freien Analogon, denn es gibt beim Schütteln mit wässr. äth. Lsg. mit wss. Cu-Acetat gleich der früher gewonnenen Verb. ein grünes Cu-Deriv. Außerdem wird es auch durch konz. Alkalien in *Methylalkohol, Ameisensäure, Phenyllessigsäure u. p-Chlorbenzonitril* zerlegt. Es kann aber nicht die Formel III sein. Mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid liefert es nacheinander ein Mono- u. ein Diacetat. Letztere Verb. kann zu einem 2. Monoacetat hydrolysiert werden, das schließlich die ursprüngliche Verb. zurückliefert. Die Verb. muß daher 2 akt. H-Atome enthalten, was mit III nicht in Einklang steht. Durch vorsichtige Behandlung mit schwachen Basen ist es möglich, Methoxyl durch die OH-Gruppe zu ersetzen. Die entsprechende Verb. ist eine Säure aus der durch Esterifizierung die ursprüngliche Hydroxyverb. zurückgewonnen werden kann. Es liegt also ein Methylester vor, der eine offene Kette enthalten muß. Wenn die aus dem Methylester gewonnene Säure mit Mineralsäuren hydrolysiert wird, spaltet sie N in Form von *Hydroxylamin* u. liefert eine 2. Säure, die mit Hydroxylamin in schwach alkal. Lsg. die N-haltige Säure zurückgibt. Diese Beobachtungen führen zu dem Schlusse, daß die Substanz in einer offenen Kette eine Carbomethoxy-, eine Hydroxyl- u. eine Oximidogruppe enthalten muß. Nimmt man an, daß die C-Kette die gleiche wie im Bromnitroketon ist, u. berücksichtigt man die Tatsache, daß *p*-Chlorbenzonitril eines der Hydrolyseprodd. ist, so ergibt sich an Stelle einer Verb. der Formel III eine solche der Formel IV für die Hydrolyseprodd. ergeben sich V u. VI. Durch Addition von HCN an *Benzalchloracetophenon* entstand das Nitril VII, das zur Säure VIII hydrolysiert werden konnte. Bei der Bromierung liefert VIII die Verb. IX, die beim Erwärmen mit verd. CO_2 -Lsg. unter anderem die Säure VI ergibt. Diese Säure konnte in V u. letzteres in IV übergeführt werden. Unklarheit besteht nun noch darüber, wieso die milde Behandlung des Bromketons mit methylalkohol. K-Acetat eine so weitgehende Veränderung hervorruft. Die Rk. liefert als Nebenprodd. 2 isomere Cyclopropanderiv. beträchtliche Mengen eines Öls, das die charakterist. Farbenrkk. der Hydroxaminderiv. gibt u. beim langen Stehen ein Orthoxazinderiv. X absetzt. Alle Vers., ein Isoxazolinoxyd aus dem Öl zu isolieren oder eine solche Verb. direkt aus dem Bromketon zu gewinnen, schlugen fehl. Mit Dimethylsulfat gibt der Oximidoester ein weiteres Prod., das aber, wie der Ester selbst, nur eine Methoxylgruppe enthält. Es

ist aus dem Ester durch Austritt von W. entstanden, was auch daraus hervorgeht, daß es mit KOH wieder in die dem Ester entsprechende Säure übergeht. Die Substanz bildet ein Benzoat ohne Verlust der Methoxygruppe u. ist wahrscheinlich XI oder XII.

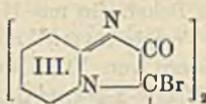
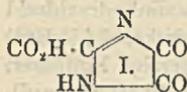


Versuche. Das Bromnitroketon I wurde durch Addition von Nitromethan an Benzal-*p*-chloracetophenon u. Bromieren des Prod. erhalten. 50 g von I wurden in eine Lsg. von 50 g geschmolzenem K-Acetat in 100 ccm Methanol gegeben u. kräftig geschüttelt, bis I verschwunden war. Dann wurde zum Sieden erhitzt u. wieder gekühlt. Nach 30 Min. wurde der Nd. von KBr u. dem Cyclopropanderiv. abfiltriert, das Filtrat in W. gegossen u. das Gemisch mit Ä. extrahiert. Der Ester wurde über die Cu-Verb. gereinigt. Methyl- α -phenyl- β -oxy- γ -oximido- γ -[*p*-chlorphenyl]-butyrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{NCl}$ (IV). Prismen, F. 165°, l. in Ä., h. Methanol u. h. Aceton. Beim Erhitzen über den F. erfolgt Zers. in *p*-Chlorbenzonnitril u. ein unl. amorphes Prod. Beim Zusatz von Alkali zur äth. Lsg. tritt bald verblässende Rotfärbung ein, dann erfolgt bei Zimmertemp. Verseifung zur Säure, bei höherer Temp. Spaltung in Phenylessigsäure, Ameisensäure u. *p*-Chlorbenzonnitril. Cu-Deriv. Beim Schütteln von IV in Ä. mit wss. Cu-Acetatlg. dunkelgrüner, amorpher Nd., F. ca. 222° unter Zers., unl. in W. u. den gewöhnlichen organ. Lösungsm. Wird diese Cu-Verb. in Ä. mit verd. HCl geschüttelt, so entsteht eine 2. Cu-Verb. Nadeln, F. 168—170° unter Zers., ll. in Methylalkohol. — α -Phenyl- β -oxy- γ -oximido- γ -[*p*-chlorphenyl]-buttersäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NCl}$ (V). Durch Schütteln von 1 g Ester (IV) in 2 ccm Ä. mit 10 ccm 2%ig. NaOH. Krystalle aus Methylalkohol, F. 174°, ll. in Ä., l. in Methylalkohol, unl. in PAe. Gibt eine unl. blaue Cu-Verb. — α -Phenyl- β -oxy- γ -oxo- γ -[*p*-chlorphenyl]-buttersäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Cl}$ (VI). Durch Behandeln von IV mit 2%ig. NaOH, Verdünnen mit W. u. Ansäuern mit verd. HCl. Weiße Nadeln aus PAe. + Ä., F. 139—140°, ll. in allen organ. Lösungsm., ausgenommen PAe. Die farblose Lsg. in NaOH wird beim Erwärmen gelb u. es scheidet sich Benzal-*p*-chloracetophenon aus. Die Lsgg. in Na_2CO_3 werden gelb u. scheiden einen farblosen, krystallinen Nd. aus, wahrscheinlich ein Oxyketon. Reduziert Permanganat u. ammoniakal. Ag-Nitratlg. — α -Phenyl- β -[*p*-chlorbenzoyl]-propionitril, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ONCl}$ (VII). Aus Benzal-*p*-chloracetophenon u. HCN. Weiße Nadeln aus A., F. 121°. — Methyl- α -phenyl- β -[*p*-chlorbenzoyl]-propionat, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Cl}$. Aus VII in absol. Methylalkohol u. Sättigen mit trockenem HCl. Farblose Schuppen aus Methylalkohol, F. 111,5°. — α -Phenyl- β -[*p*-chlorbenzoyl]-propionsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Cl}$ (VIII). Durch Verseifung vorst. Verb. mit 10%ig. KOH in Methylalkohol. Farblose Blättchen aus Methylalkohol, F. 152°. — α -Phenyl- β -brom- β -[*p*-chlorbenzoyl]-propionsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{ClBr}$ (IX). Durch Bromieren von VIII in h.

Chlf. Farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 216°. Eine Lsg. von IX in 1%ig. NaOH gibt nach 18 Stdn. die Säure VI, die beim Behandeln mit Hydroxylaminhydrochlorid in 5%ig. NaOH die Säure V liefert. Beim Verestern von V mit Methylalkohol (+ HCl) entsteht IV. IV kann auch durch Verestern von VI u. darauffolgendes Einführen der Oximidogruppe erhalten werden. — *Methyl- α -phenyl- β -oxy- γ -oxo-[p-chlorphenyl]-buttersäure*, $C_{17}H_{15}O_4Cl$. Farblose Blättchen, F. 105°. — *Monoacetat*, $C_6H_5CH(CO_2CH_3) \cdot CHO \cdot C(C_6H_4Cl) : NOCOCH_3$. Aus IV u. Essigsäureanhydrid. Farblose Prismen aus PAe. + Ä., F. 105°. Liefert bei der Hydrolyse mit HCl in Methylalkohol IV zurück. — *α -Phenyl- β -oxy- γ -oximido- γ -[p-chlorphenyl]-butyramid*, $C_{18}H_{17}O_4N_2Cl$. Aus dem Monoacetat oder IV u. Ammoniak. Kleine Nadeln aus Aceton, F. 171°. Gibt ein unl. Cu-Deriv. — *Acetat des Methylesters von VI*, $C_6H_5CH(CO_2CH_3) \cdot CH(OCOCH_3) \cdot COC_6H_4Cl$. Durch Kochen des Methylesters von VI mit Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln aus PAe. + Ä., F. 84—85°. — *Diacetat*, $C_6H_5 \cdot CH(CO_2CH_3) \cdot CH(OCOCH_3) \cdot C(C_6H_4Cl) : NOCOCH_3$. Aus dem N-Monoacetat oder IV u. Acetylchlorid. Farblose Blättchen, F. 122°, wl. in Ä., l. in Methylalkohol u. Aceton. Liefert bei der Hydrolyse mit wss. Ammoniak eine Verb. $C_{16}H_{18}O_5NCl$ in farblosen Nadeln vom F. 151°. — *Monobenzoat*, $C_6H_5CH(CO_2CH_3) \cdot CHO \cdot C(C_6H_4Cl) : NOCOC_6H_5$. Aus IV nach SCHOTTEBAUMANN. Nadeln aus Aceton + Ä., F. 134—135°. — *Benzoat*, $C_6H_5CH(CO_2CH_3) \cdot CH(OCOCH_3) \cdot C(C_6H_4Cl) : NOCOC_6H_5$. Aus dem entsprechenden Monoacetat u. Benzoylchlorid. F. 128°. — *Dibenzoat*, $C_6H_5CH(CO_2CH_3) \cdot CH(OCOC_6H_5) \cdot C(C_6H_4Cl) : NOCOC_6H_5$. Aus IV u. Benzoylchlorid in Ggw. von Pyridin. Nadeln aus Methylalkohol, F. 135°. — *5-Phenyl-3-[p-chlorphenyl]-6-oxoorthoxazin*, $C_{16}H_{10}O_2NCl$ (X). Entsteht als Nebenprod. der Rk. von K-Acetat mit I. Nadeln, F. 164°, ll. in Methylalkohol u. Chlf., l. in Aceton. Reduziert Permanganat in W. u. Aceton. *Na-Verb.* unl. in A., l. in W., liefert beim Ansäuern X zurück. — *5-Phenyl-3-[p-chlorphenyl]-4-oxy-6-methoxyorthoxazin*, $C_{17}H_{14}O_3NCl$, (XI oder XII). Aus IV durch Kochen mit Dimethylsulfat in Ä. u. Zufügen von 10%ig. wss. NaOH. Blättchen aus Methylalkohol, F. 184°. Gibt bei der Benzoylierung in Ggw. von Pyridin ein *Benzoat*, $C_{24}H_{18}O_4NCl$. Nadeln aus Aceton, F. 215—216°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2425—34. Cambridge, Massachusetts, Univ.)

KINDSCHER

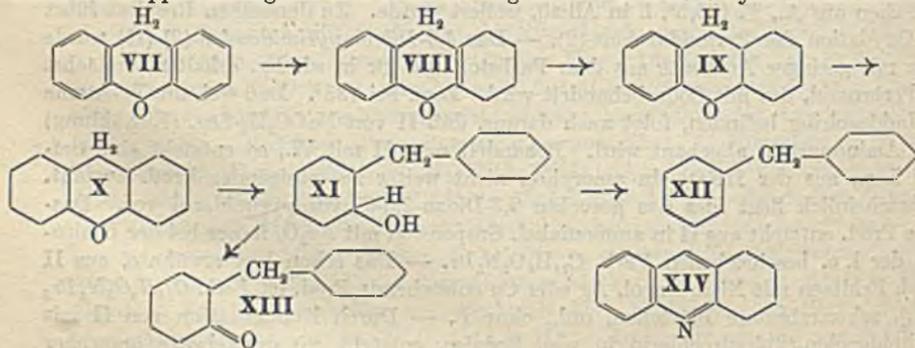
Fritz Rosendahl, *Über 3,3-Dibrompyrimidazol-(2) und Versuche zur Darstellung von 2,3-Dioxo-2,3-dihydropyrimidazol*. Ein großer Teil dieser Arbeit ist schon von REINDEL u. ROSENDAHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1064; C. 1926. I. 3603) mitgeteilt worden. Nachzutragen ist folgendes: Anfangs wurde versucht, durch oxydativen Abbau des aus Pyrimidazol-(2) u. K_3FeCy_6 erhaltenen Farbstoffes zum 2,3-Dioxo-2,3-dihydropyrimidazol zu gelangen. Mit $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 erhält man amorphe hellrote Prodd. u. infolge Abspaltung des Imidazolringes 2-Aminopyridin. Dagegen wird durch $KMnO_4$ in schwefelsaurer oder alkal. Lsg. der Pyridinring weg-oxydiert unter B. des Imidazolderiv. I., welches als *Phenylhydrazon*, $C_{10}H_8O_3N_4$, Blättchen aus A., F. 185,5°, l. in Alkali, isoliert wurde. Zu demselben Resultat führt die Oxydation des Pyrimidazolons-(2). — Das 3,3-Dibrompyrimidazol-(2) (II) wurde auch mit geringer Ausbeute aus dem Farbstoff mit Br in sd. Eg. erhalten, zunächst als Perbromid, das mit Soda behandelt wird. Zers. bei 135°. Daß sich die Br-Atome im Imidazolring befinden, folgt auch daraus, daß II von $NaOC_2H_5$ -Lsg. (Eiskühlung) zu 2-Aminopyridin abgebaut wird. Behandelt man II mit W., so entsteht eine tiefrote Lsg., aus der HNO_3 ein amorphes, nicht weiter zu reinigendes Prod. ausfällt. Wahrscheinlich liegt hier das gesuchte 2,3-Dioxo-2,3-dihydropyrimidazol vor. Dasselbe Prod. entsteht aus II in ammoniakal. Suspension mit Ag_2O , ferner bei der Hydrolyse der l. c. beschriebenen Verb. $C_{14}H_8O_2N_5Br$. — Das schon l. c. erwähnte, aus II durch Erhitzen mit Nitrobenzol, Ag oder Cu entstehende Prod. ist Verb. $C_{14}H_8O_2N_4Br_2$ (III.), schwarzbraune Blättchen, unl., ohne F. — Durch Kondensation von II mit Pyrimidazol-(2)-hydrochlorid in wss. Sodalsg. entsteht ein dunkelroter amorpher



Farbstoff, der in der Nuance seiner Lsgg. u. auch spektroskop. mit dem aus Pyrimidazol-(2) u. K_3FeCy_6 erhaltenen Farbstoff übereinstimmt, jedoch in Alkalien kaum l. ist u. kein charakterist. Na-Salz bildet. Wahrscheinlich handelt es sich um Gemische. — II liefert mit etwas über 1 Mol. p-Aminodimethylanilin eine tiefviolette Lsg., in der zweifellos das bromwasserstoffsäure Anil vorliegt. Es wird von Ä. amorph gefällt u. läßt sich nicht reinigen. Mit überschüssigem Amin wird die violette Lsg. entfärbt, u. W. fällt jetzt ein amorphes Prod., wahrscheinlich die dem 3,3-Dianilinderiv. entsprechende Verb. — Um zu Anilen des 2,3-Dioxo-2,3-dihydropyrimidazols zu gelangen, wurde die Synthese von SANDMEYER — Überführung von Diphenylthioharnstoff in Isatinanil — auf vom 2-Aminopyridin abgeleitete Thioharnstoffe übertragen. Neu dargestellt wurde *Di-[2-pyridyl]-thioharnstoff*, $C_{11}H_{10}N_4S$. Aus 2-Aminopyridin mit 1,25 Moll. CS_2 u. 40%ig. NaOH (Wasserbad), mit Essigsäure fällen. Nadelchen aus A., F. 150—160°, unl. in W., l. in Säuren. *Pikrat*, $C_{17}H_{13}O_7N_3S$, aus stark verd. HCl-Lsg. gefällt, Blättchen aus W., Zers. bei 175°. *Disulfid*, $C_{22}H_{18}N_8S_2$; mit K_3FeCy_6 in w. verd. NaOH; gelbe Blättchen aus A., Zers. bei 244°; kann gut zum Nachweis obigen Thioharnstoffs benutzt werden. — Wenn man letzteren nun mit bas. $PbCO_3$ in sd. A. behandelt, so erfolgt keine Rk. im Sinne der SANDMEYERSchen Synthese, sondern einfach ein Austausch von S gegen O unter B. des bekannten *Di-[2-pyridyl]-harnstoffs*, $C_{11}H_{10}ON_4$, Nadelchen aus verd. A., F. 182°. Analog wird der *2-Pyridylphenylthioharnstoff* zum *2-Pyridylphenylharnstoff*, $C_{12}H_{11}ON_3$, Nadelchen aus A., F. 185—186°, entschweifelt. — Aus 2-Aminopyridin u. $COCl_2$ bei 150° entsteht *Di-[2-pyridyl]-harnstoff*. (Metallbörse 16. 1785—86. 1841—42. 1897—98. 1962—64. 2021.)

LINDENBAUM.

Julius v. Braun und Otto Bayer, *Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen*. XI. Xanthon. (X. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 920; C. 1926. I. 3543.) Eine Bestätigung der früheren (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2667; C. 1926. I. 1553) Schlußfolgerung wurde durch die Hydrierung des Xanthons gegeben, indem primär der Angriff des H auf das Carbonyl des mittelständigen Ringes erfolgt, nur daß eine sofortige weitere Hydrierung zu VII erfolgt, da das zunächst zu erwartende Xanthhydrone keine Möglichkeit zur Wasserabspaltung bietet. Die weitere Hydrierung erfolgt stufenweise zu den Verb. VIII—XII, wobei VIII nicht einwandfrei einheitlich ist. — Gegenüber dem Weg, den die Hydrierung in der tricycl. Anthracenreihe u. bei Tetrahydroacridin (XIV) einschlägt, werden hier infolge des nichtaromat. Charakters des Mittelringes erst auf der einen, dann auf der anderen Seite des tricycl. Gebildes sämtliche Doppelbindungen durch H restlos abgesätt. — Das neue Cyclohexanlderiv.



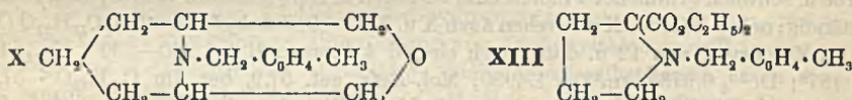
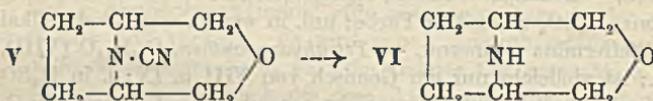
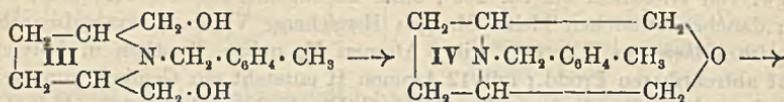
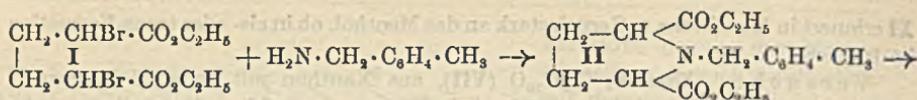
XI erinnert in Konsistenz u. Geruch stark an das Menthol, ob in cis- oder trans-Formation ist fraglich.

Versuche. *Xanthen*, $C_{13}H_{10}O$ (VII), aus Xanthen mit genau 4 Atomen H bei Ggw. von Ni-Salzen bei ca. 200°, ohne Lösungsm.; farblose Krystalle, aus A., F. 99°; daneben entstehen kleine Mengen H-reicherer Verb. (Hexahydroverb.). — *Hexahydroxanthen* aus Xanthon mit 8 Atomen H, neben Xanthen u. H-reicheren, schlecht abtrennbaren Prodd.; mit 12 Atomen H entsteht ein Gemisch von Hexa- u. Tetrahydroverb. — *Hexahydroxanthen*, $C_{13}H_{16}O$ (IX), F. 78°; geht bei 135—154° (13 mm) über; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe; unl. in wss. u. wss.-alkoh. Alkali; riecht angenehm, an Pfefferminz erinnernd. — *Tetrahydroxanthen*, $C_{13}H_{14}O$ (VIII), F. 42—43°, aus A. + W.; ist vielleicht nur ein Gemisch von VIII u. IX; l. in H_2SO_4 mit gelber Farbe u. schwach grünlicher Fluorescenz; ist gegen k. schwefelsaure $KMnO_4$ -Lsg. relativ beständig; neben VIII u. IX entstehen auch X u. XI. — *Dodekahydroxanthen*, $C_{13}H_{22}O$ (X), B. bei Zuführung von 12 u. dann noch einmal 4 Atomen H bei 220—230°; Kp.₁₃ 135 bis 137°; D. d_4^{20} 0,9733; $n_D^{20} = 1,4930$; Mol.-Refr. gef. 57,9, ber. für $C_{13}H_{22}O < 57,3$; bildet ein Gemisch von Raumisomeren; farbloses Öl, schwach pfefferminzartiger Geruch. — *o-Hexahydrobenzylcyclohexanol*, $C_{13}H_{24}O$ (XI), entsteht neben dem Perhydroxanthen; Kp.₁₃ 151°; F. 55°; farblos, mentholähnlicher Geruch, ll. in allen Lösungsm.; geringes Sintern von ca. 47° ab (Ggw. zweier stereoisomere Formen?); *Phenylurethan*, $C_{20}H_{22}O_2N$, Nadeln, aus Lg., F. 104—106°. — XI entsteht in besserer Ausbeute, wenn man dem Xanthen in 3 Etappen 18 Atome H zuführt; wenn man ihm noch einmal 2 Atome H zuführt, oder das Xanthen 20 Atome H aufnehmen läßt, so entsteht das durch etwas Perhydroxanthen verunreinigte *Dodekahydrodiphenylmethan* (XII), Kp.₁₃ 130°. — *o-Hexahydrobenzylcyclohexanon*, $C_{13}H_{22}O$ (XIII), aus XI in Essigsäure mit Chromsäure; Kp.₁₃ 143—145°; D.^{18,5} 0,9805; $n_D^{21} = 1,4946$; Mol.-Refr. 57,7; ber. für $C_{13}H_{22}O$: 57,9; farbloses Öl; riecht angenehm, an Bergamottöl erinnernd; *Semicarbazon*, $C_{14}H_{25}N_3O$, Nadeln, aus Lg., F. 154—155°; ll. in A., Bzl., wl. in Ä., swl. in Lg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2317—23.)

BUSCH.

Julius v. Braun und Wilhelm Leistner, *Bicyclische Morpholine*. II. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1840; C. 1923. III. 1363.) Da der p-methylierte Benzylrest sehr viel lockerer als der Benzylrest am N haftet (vgl. LIEBIGS Ann. 436. 299; C. 1924. II. 633), konnte das Morphopyrrolidin VI auf dem Wege von I—VI erhalten werden. — Die Synthese der nächst höheren Ringhomologen, des *Morphopiperidins* wurde wegen der Materialfrage nur bis X durchgeführt; VI zeigte pharmakolog. keine besonders charakterist. Wrkgg. — Vers. einer *Prolin*-Synthese auf demselben Wege führten nicht zum Ziel, da die beiden C: O-Komplexe in β, β' -Stellung zum N in XIII die Bindung des N an das die Carbäthoxygruppen tragende C-Atom so schwächen, daß mit BrCN nur Ringsprengung erfolgt.

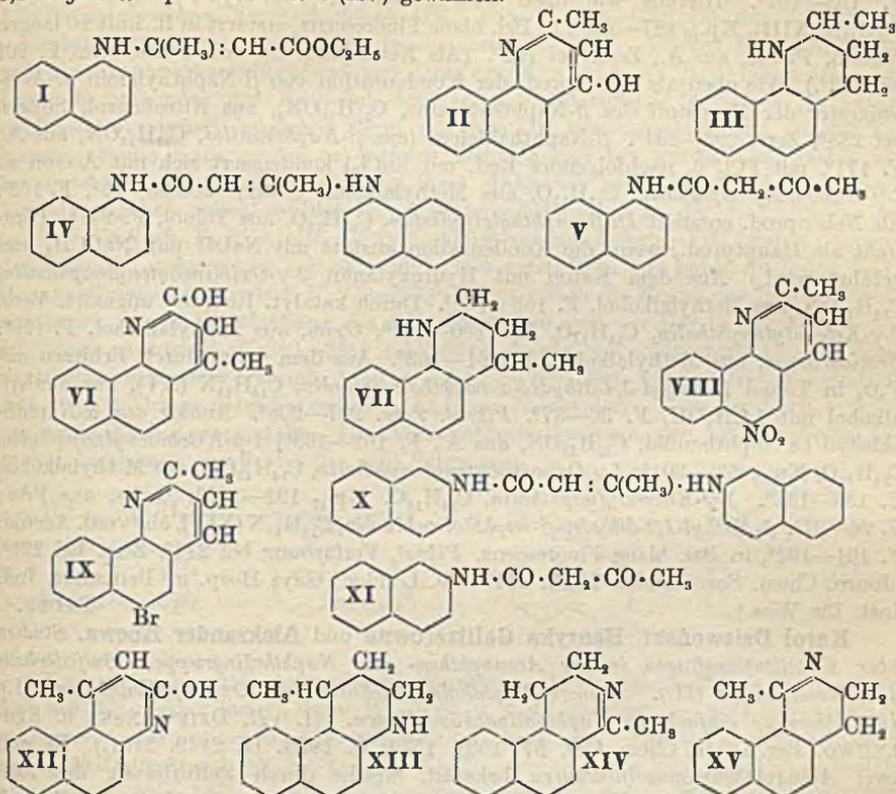
Versuche. 1 Mol. α, α' -Dibromadipinsäurediäthylester (I), in der Mesoform vom F. 67°, gibt mit 3 Moll. p-Methylbenzylamin *N-p-Methylbenzylpyrrolidin- α, α' -dicarbonsäurediäthylester*, $C_{18}H_{25}O_4N$ (II); Kp.₁₃ 207—209°; riecht bas., fast farblos. — Gibt mit alkoh. Alkali die Säure $C_{14}H_{17}O_4N$, wl. in W., A., F. 238°. — Neben II entsteht durch Austausch von Br gegen den Rest $NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ in ein Prod., das mit wss.-alkoh. KOH die α, α' -Bis-[p-methylbenzylamino]-adipinsäure, $C_{22}H_{26}O_5N_2$, liefert; ll. in A., l. in h. W., F. 164°. — *N-p-Methylbenzyl- α, α' -bisoxymethylpyrrolidin*, $C_{14}H_{21}O_2N$ (III), aus II mit Na u. A.; Kp.₁₈ 215—218°; sehr zäh, riecht unangenehm. — Gibt mit 70%ig. H_2SO_4 im Rohr bei 175° *N-p-Methylbenzylmorphopyrrolidin*, $C_{14}H_{19}ON$ (IV); Kp.₁₅ ca. 170°; F. 38°; Chlorhydrat, F. 209°; Pikrat, F. 161°; Jodmethylat, F. 240°. — *N-Cyanmorphopyrrolidin*, $C_7H_{10}ON_2$ (V), aus IV mit BrCN bei 60° neben dem Bromhydrat der Ausgangsbasis (F. 215°) u. *p-Methylbenzylbromid* (als *p-Methylbenzyltrimethylammoniumbromid*, $C_{11}H_{18}NBr$, identifiziert); Kp.₁₇ 140—145°; ll. in den meisten Lösungsm., F. 45—46°. — Gibt mit sd. 25%ig. H_2SO_4 *Morphopyrrolidin* (VI),



sl. in W.; Chlorhydrat, sehr hygroskop., F. 210°; *p*-Nitrobenzoylverb., C₁₃H₁₄O₄N₂, aus A., F. 142°. — α,α'-Dibrompimelinsäurediäthylester gibt mit 3 Moll. *p*-Methylbenzylamin *N*-*p*-Methylbenzylpiperidin-α,α'-dicarbonsäurediäthylester, C₁₉H₂₇O₄N, Kp.₁₂ 225°, riecht schwach u. den Ester der α,α'-Bis-[*p*-methylbenzylamino]-pimelinsäure. — *N*-*p*-Methylbenzyl-α,α'-bisoxymethylpiperidin, C₁₅H₂₃O₂N, aus dem Ester mit Na u. A., Kp.₁₂ 238—240°, riecht unangenehm. — *N*-*p*-Methylbenzylmorphopiperidin, C₁₅H₂₁ON (X), aus dem bas. Glykol schwieriger als IV aus III; der Rk.-Verlauf ist bedingt durch das Vorliegen der meso- u. rac. Form im Dibrompimelinsäureester u. der cis- u. trans-Form in dem cycl. Ester u. Glykol; fast farblos, riecht bas.; Kp.₁₄ 183—188°; Pikrat, F. 146 bis 148°; Jodmethylat, F. 204—205°. Gibt mit BrCN Geruch nach *p*-Methylbenzylbromid. — *N*-*p*-Methylbenzylpyrrolidin-α,α'-dicarbonsäurediäthylester, C₁₈H₂₅O₄N (XIII), aus γ -Brompropylbrommalonester mit 3 Moll. *p*-Methylbenzylamin; riecht schwach bas., Kp.₁₈ 200—205°; Jodmethylat, F. 90° (nicht scharf). — Verföhrt man mit XIII wie mit IV u. X, so erhält man keine greifbaren Mengen eines in Ä. unl. Prod. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2323—29. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

Charles Stanley Gibson, Kalvoi Venkatakrishna Hariharan, Kottiazath Narayana Menon und John Lionel Simonsen, *Derivate des Naphthochinolins und Naphthoisochinolins*. Vff. konnten nach der Vorschrift von CONRAD u. LIMPACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 531 [1888]) zur Herst. von I aus α -Naphthylamin u. Acetessigester lediglich Acetylaceto- α -naphthalid (V) gewinnen, leicht entsteht jedoch I bei Ggw. geringer Mengen Diäthylamin. I liefert in der Hitze 4-Oxy-2-methyl- α -naphthochinolin (II) u. hieraus mit PCl₅ 4-Chlor-2-methyl- α -naphthochinolin u. durch Red. *d* l-2-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro- α -naphthochinolin (III). Nach KNORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 543 [1884]) entsteht aus α -Naphthylamin u. Acetessigester β -1-Naphthylaminocrotonyl-1-naphthylamid (IV) u. hieraus durch Verseifen V. Die Umwandlung von V in 2-Oxy-4-methyl- α -naphthochinolin (VI) stößt auf große Schwierigkeiten, doch konnten Vff. genügend Material zur Herst. von *d* l-4-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro- α -naphthochinolin (VII) gewinnen. Merkwürdig ist, daß, obwohl α -Naphthylamin selber sich nicht mit Paraldehyd kondensiert, die 4-Nitro- u. 4-Bromderiv. leicht 6-Nitro-2-methyl- α -naphthochinolin (VIII) u. 6-Brom-2-methyl- α -naphthochinolin (IX) geben. Unter den für die α -Verb. angewandten Bedingungen entsteht aus β -Naphthylamin u. Acetessigester β -2-Naphthylaminocrotonyl-2-naphthylamid (X) u. durch Verseifung Acetylaceto- β -naphthalid (XI). XI gibt beim Erwärmen mit konz. HCl 3-Oxy-1-methyl- β -naphthochinolin (XII). Ferner wie oben 3-Chlor-1-methyl- β -naphthochinolin u. *d* l-1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro- β -naphthochinolin (XIII). Nach dem Prinzip von KAUFMANN u. RADOSEVIC (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 675; C. 1916. I. 889) erhielten Vff. aus

α - u. β -Naphthaldehyd u. Aceton 1- u. 2- γ -Ketobutenyl-naphthalin, $C_{10}H_7 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$ u. durch Red. die entsprechenden γ -Ketobutenyl-naphthaline. Aus den Oximen der letzteren lassen sich dann 4-Methyl-1,2-dihydro- β -naphthoisoquinolin (XIV) u. 1-Methyl-3,4-dihydro- α -naphthoisoquinolin (XV) gewinnen.



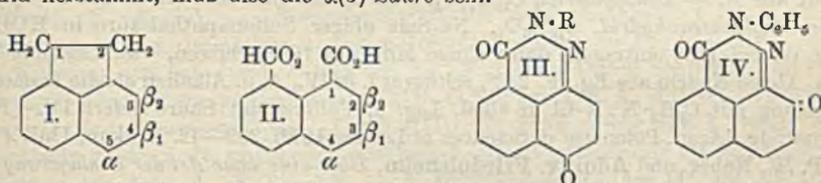
Versuche. 4-Oxy-2-methyl- α -naphthochinolin (s. o.) liefert in Tetrachlor-
 äthan mit PCl_5 4-Chlor-2-methyl- α -naphthochinolin, $C_{14}H_{10}NCl$, aus A., F. 92—93°,
 Pikrat, F. 196—197°. Durch Red. mit Na u. A. aus der Cl-Verb. *d l*-2-Methyl-1,2,3,4-
 tetrahydro- α -naphthochinolin, $C_{14}H_{16}N$ (III), Kp.₂₀ 202—203°, in Lsg. blaue Fluorescenz;
 Benzoylderiv., $C_{21}H_{16}ON$, aus Methylalkohol, F. 102—103°; Hydrochlorid, Zers. bei
 252—253; Sulfat, Zers. bei 211—212°; Chloroplatinat, Zers. bei 207—208°; Pikrat,
 F. 88—89°, getrocknet F. 153—154°. α -Naphthylamin u. Acetessigester liefern 24 Stdn.
 auf dem Wasserbad u. 4 Stdn. auf 150—170° erhitzt β -1-Naphthylaminocrotonyl-
 1-naphthylamid, $C_{24}H_{20}ON_2$ (IV), dimorph, aus A., F. 167—168°, aus Bzl., Sintern bei
 135°, F. 144—145°. Aus IV mit 4% HCl Acetylaceto- α -naphthalid, $C_{14}H_{13}O_2N$ (V), aus
 Bzl., F. 107°. Hieraus nach KNORR (l. c.) VI u. mit PCl_5 2-Chlor-4-methyl- α -naphthochi-
 nolin, $C_{14}H_{10}NCl$, aus A., F. 134—135°. Durch Red. mit Na u. A. wie oben *d l*-4-Methyl-
 1,2,3,4-tetrahydro- α -naphthochinolin, $C_{14}H_{15}N$ (VII), Kp.₁₀ 186—188°, in Lsg. blaugrüne
 Fluorescenz; Pikrat, Zers. bei 205—206°. Wird bei der Herst. von IV (s. o.) das Er-
 hitzen auf dem Wasserbad unterlassen, so entsteht der Harnstoff des α -Naphthylamins
 $C_{21}H_{16}ON_2$, aus Eg. oder Nitroblz., F. 280°. 4-Nitro- α -naphthylamin u. Paraldehyd
 kondensieren sich mit konz. HCl zu 6-Nitro-2-methyl- α -naphthochinolin, $C_{14}H_{10}O_2N_2$
 (VIII), aus A., F. 141—142°; Chloroplatinat, Zers. 229—230°. Analog aus 4-Brom-
 α -naphthylamin 6-Brom-2-methyl- α -naphthochinolin, $C_{14}H_{10}NBr$ (IX), aus Methylalkohol,

F. 99—100°; *Chloroplatinat*, Zers. bei 238°; *Pikrat*, F. 185—186°. *3-Oxy-1-methyl- β -naphthochinolin* (XII) (nach dem etwas modifizierten Verf. von KNORR l. c., *Pikrat*, F. 230—231°) liefert mit PCl_5 *3-Chlor-1-methyl- β -naphthochinolin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NCl}$, aus A., F. 153—154°. Hieraus wie oben *d,l-1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro- β -naphthochinolin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}$ (XIII), Kp.₁₀ 187—190°, in Bzl. blaue Fluoreszenz, erstarrt in fl. Luft zu langen Nadeln, *Pikrat*, aus A., Zers. bei 162°. (Als Nebenprod. ein swl. *Pikrat* vom F. 201 bis 202°.) Wie oben als Nebenprod. der Kondensation von β -Naphthylamin u. Acetessigester der Harnstoff des β -Naphthylamins, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{ON}_2$, aus Nitrobenzol, Sintern bei 288°, Zers. 293—294°. β -Naphthaldehyd (aus β -Naphthanilid, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ON}$, aus A., F. 171°, mit PCl_5 u. nachfolgender Red. mit SnCl_2) kondensiert sich mit Aceton zu *2- γ -Ketobutenyl-naphthalin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$, aus Methylalkohol Sintern bei 95—96°, F. 102°. Als Nebenprod. entsteht *Di- β -naphthylvinylketon*, $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}$, aus Toluol, F. 241°. (Entsteht als Hauptprod., wenn die Kondensation anstatt mit NaOH mit NaOCH_3 ausgeführt wird.) Aus dem Keton mit Hydroxylamin *2- γ -Oximinobutenyl-naphthalin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}$, aus Methylalkohol, F. 158—160°. Durch katalyt. Red. der ungesätt. Verb. *2- γ -Ketobutyl-naphthalin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$, Kp. 180—182°; *Oxim*, aus Methylalkohol, F. 129°; *Semicarbazon*, aus Methylalkohol, F. 161—162°. Aus dem Oxim durch Erhitzen mit P_2O_5 in Toluol *1-Methyl-3,4-dihydro- α -naphthoisoquinolin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$ (XV), aus Methylalkohol mit $1\text{CH}_3\text{OH}$, F. 36—37°, *Pikrat*, Zers. 207—208°. Analog aus α -Naphthaldehyd (α -Naphthanilid, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ON}$, aus A., F. 162—163°) *1- γ -Ketobutenyl-naphthalin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$, Kp.₁₀ 200—201°; *1- γ -Oximinobutenyl-naphthalin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}$, aus Methylalkohol, F. 136—137°. *1- γ -Ketobutyl-naphthalin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$, Kp.₁₇ 192—195°; *Oxim*, aus PAe., F. 96—97°. *4-Methyl-1,2-dihydro- β -naphthoisoquinolin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$ (XIV), aus verd. Aceton, F. 101—102°, in Bzl. blaue Fluoreszenz, *Pikrat*, Verfärbung bei 214°, Zers. bei 221°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2247—60. London, Guys Hosp. u. Bangalore, Ind. Inst. für Wiss.)

TAUBE.

Karol Dziewoński, Henryka Galitzerówna und Aleksander Kocwa, Studien über Konstitutionsfragen in der Acenaphthen- und Naphthalingruppe. Sulfoderivate des Acenaphthens (II.). Isomere Naphthalsulfonsäuren und Oxynaphthalsäuren (II.). Ihr Abbau zu einfacheren Naphthalinabkömmlingen. (I. vgl. DZIEWOŃSKI u. STOLYHWO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1531. 1540; C. 1924. II. 2149. 2151.) Es sind zwei *Acenaphthenmonosulfonsäuren* bekannt, welche durch Sulfurierung des Acenaphthens bei hoher bzw. tiefer Temp. erhalten worden sind. Erstere soll nach OLIVERI-MANDALÀ (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 779; C. 1912. II. 827) die $\alpha(5)$ -Säure, letztere nach der 1. Mitt. die $\beta_2(3)$ -Säure sein (Bezeichnung nach Formel I.). Demnach würde sich Acenaphthen bei der Sulfurierung umgekehrt verhalten wie Naphthalin u. seine Derivv., zu denen es ja auch gehört. Diese Anomalie konnte dahin aufgeklärt werden, daß die beiden Säuren bzgl. der Stellung des SO_3H miteinander zu vertauschen sind. Die bisherige Strukturermittlung basierte auf der Oxydation zu den *Sulfonaphthalsäuren* u. der Umwandlung dieser in die *Oxynaphthalsäuren* bzw. deren *Anhydride*, welche letztere nach älteren Literaturangaben u. der 1. Mitt. sämtlich bekannt zu sein scheinen, nämlich $\alpha(4)$ -Verb. vom F. 257°, $\beta_1(3)$ -Verb. vom F. 279—280° (nicht 287°, 1. Mitt.) u. $\beta_2(2)$ -Verb. vom F. 350—351° (Bezeichnung nach Formel II.). Die Konst der Verb. F. 279—280° steht zweifellos fest, nachdem in der 1. Mitt. gezeigt wurde, daß die zugehörige Säure die einzige ist, welche mit Diazoverbb. ohne Verlust eines CO_2H kuppelt. Zudem haben Vff. die Verb. durch Dest. mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu β -Naphthol abgebaut. — Die Verb. F. 257° ist auf verschiedene Weise erhalten, aber immer ungenau beschrieben worden, u. a. auch aus der Acenaphthensulfonsäure von OLIVERI-MANDALÀ, wie oben angegeben. Als Vff. nun das letztere Verf. wiederholten u. die Verb. der Dest. mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ unterwarfen, erhielten sie nicht α -, sondern β -Naphthol, u. außerdem ergab die Analyse, daß überhaupt kein Oxynaphthalsäureanhydrid, sondern eine Oxynaphthoesäure

vorlag, was auch durch Darst. von Derivv. bestätigt wurde. Daß es sich um die 2-Oxy-8-naphthoesäure handelt, folgt daraus, daß sie mit $C_6H_5 \cdot N : N \cdot Cl$ ohne Verlust des CO_2H zu einem dunkelroten, alkalil. Prod. kuppelt u. letzteres beim Erwärmen mit Säuren oder Umkrystallisieren aus organ. Solventien unter H_2O -Abspaltung in 1,8-[Phenylpyridazon]-2-naphthochinon (IV.) vom F. 238—240° [in der 1. Mitt. als α -Naphthochinonderiv. (nach III.) beschrieben] übergeht. Daraus folgt nun auch, daß die Acenaphthensulfonsäure von OLIVERI-MANDALÀ die $\beta_2(3)$ -Säure ist. Die durch Kalischmelze der $\beta_2(2)$ -Sulfonaphthalsäure intermediär gebildete $\beta_2(2)$ -Oxy-naphthalsäure verliert bei hoher Temp. das dem OH benachbarte CO_2H . In der Tat konnte, als die Kalischmelze bei tieferer Temp. ausgeführt wurde, diese bisher unbekannte Oxynaphthalsäure in Form ihres Anhydrids gewonnen werden. — Nach Literaturangaben sollen α -Chlor- u. α -Bromnaphthalsäure in der Kalischmelze bei ca. 300° die Verb. F. 257°, also 2-Oxy-8-naphthoesäure, liefern. Vff. fanden dagegen, daß diese Schmelze schon bei 240—250° glatt verläuft u. mit guter Ausbeute $\beta_1(3)$ -Oxynaphthalsäure (Anhydrid, F. 279—280°) liefert. Falls die Konst. der Halogenverb. richtig ist, würde Verschiebung des OH eingetreten sein. — Das in der 1. Mitt. beschriebene Anhydrid F. 350—351° schließlich wurde mit Sicherheit als $\alpha(4)$ -Oxynaphthalsäureanhydrid erkannt, denn es liefert bei der Dest. mit $Ca(OH)_2$ α -Naphthol. Außerdem bildet es ohne Verlust von CO_2H ein Nitrosoderiv. Von der Verb. wurden zahlreiche Derivv. dargestellt. Die Acenaphthensulfonsäure, von welcher dieses Anhydrid herkommt, muß also die $\alpha(5)$ -Säure sein.

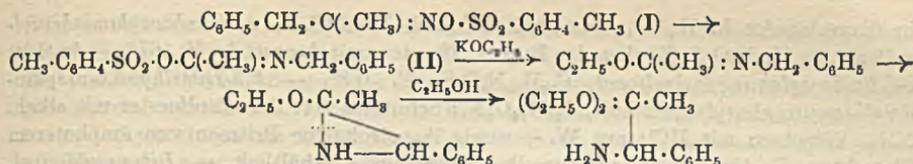


Versuche. $\alpha(5)$ -Acenaphthensulfonsäure. Darst. vgl. 1. Mitt. Temp. kurze Zeit auf 20° steigen lassen, dann W., Soda u. NaCl zusetzen. — $\alpha(4)$ -Sulfonaphthalsäure. Aus dem vorigen Na-Salz mit $Na_2Cr_2O_7$ in sd. Eg. Na-Salz, Nadeln aus A. — α -Naphthalsulfochlorid, $O < (CO)_2C_{10}H_5 \cdot SO_2Cl$. Aus dem Na-Salz mit PCl_5 . Nadeln aus CCl_4 , F. 191—193°. — α -Naphthalsulfonsäuremethylester, $C_{13}H_8O_6S$. Aus vorigem mit sd. CH_3OH . Nadeln aus Lg., F. 210°. — α -Naphthalimidsulfamid, $NH < (CO)_2C_{10}H_5 \cdot SO_2NH_2$. Aus dem Chlorid mit h. $NH_4(OH)$. Säulen aus W., A. oder Eg., F. 316°. — $\alpha(4)$ -Oxynaphthalsäureanhydrid, $C_{12}H_6O_4$. Darst. vgl. 1. Mitt. Kalischmelze bei 240° (10 Min.). F. 350—351°. — Methyläther, $C_{13}H_8O_4$. Mit $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 257°. — Acetylderiv., $C_{14}H_8O_5$, hellgelbe, seidige Nadeln aus A. oder Eg., F. 188—189°. — Benzoylderiv., $C_{19}H_{10}O_5$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 235—236°. — Nitrosoderiv., $C_{12}H_8O_5N$. Mit $ZnCl_2$ u. $NaNO_2$ in sd. A., ziegelrotes Zn-Salz mit h. 10%ig. NaOH zerlegen. Aus verd. A., bräunlichgelb, mikrokristallin., F. 230°, ll. in A., Eg., swl. in W. Ausgesprochener Beizenfarbstoff, Eisenlack dunkelgrün. — Phenylhydrazon, $C_{18}H_{12}O_3N_2$, bronzegelbe Nadeln aus A. oder Eg., F. 335 bis 336°. — Oxim, $C_{12}H_8O_4N$, citronengelbe Nadeln aus A., schm. nicht bei 350°. Na-Salz, zinnberrote Krystalle. — Nitroderiv., $C_{12}H_8O_6N$. Mit HNO_3 (D. 1,48) in Eg., erst bei 5—15°, dann 40° ($\frac{1}{2}$ Stde.). Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 222°, ll. in A., zl. in W. — Di-K-salz der α -Oxynaphthalsäure, $C_{12}H_6O_5K_2$. Lsg. des Anhydrids in CH_3OH mit 10%ig. alkoh. KOH versetzen, wobei die erst tiegelbe Lsg. des phenol. Salzes farblos wird. — α -Oxynaphthalimid, $C_{12}H_7O_3N$. Anhydrid mit gesätt. alkoh. NH_3 unter Druck 4 Stdn. auf 100° erhitzen. Gelbe Nadeln aus A. oder Eg., F. über 300°, wl. in A., swl. in Bzl., Lg., sublimierbar. — Di- NH_4 -salz der α -Aminonaphthalsäure, $C_{12}H_{15}O_4N_3$. Oxyanhydrid mit $(NH_4)_2SO_3$, konz. NH_4OH u. W. im Rohr auf

160° erhitzen. Goldgelbe Krystalle aus W., F. 222° (Zers.). — α -Aminonaphthalsäureanhydrid, $C_{12}H_7O_3N$. Aus vorigem mit sd. HCl. Mkr. gelbbraune, metallglänzende Scheibchen aus Eg., schm. nicht bei 350°, wl., auch in HCl. H_2SO_4 -Lsg. fluoresciert grün. Kann auch von der α -Nitronaphthalsäure aus dargestellt werden. — 1,8-[Phenylpyridazon]-4-naphthochinon (III., R = C_6H_5). Darst. vgl. 1. Mitt., F. 201—202°. — 4'-Nitroderiv., $C_{17}H_9O_4N_3$ (R = $C_6H_4 \cdot NO_2$). Mit (p) $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot Cl$ über das rötlichviolette Na-Salz des Oxyazofarbstoffes. Rote Nadeln aus Xylol, F. 305—307°. — 1,8-[α -Naphthylpyridazon]-4-naphthochinon, $C_{21}H_{12}O_2N_2$ (III., R = α - $C_{10}H_7$). Mit α - $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot Cl$. Violette Nadeln aus Xylol. — α -Oxynaphthalfluorescein, $C_{24}H_{14}O_6$. Aus dem Anhydrid, Resorcin u. $ZnCl_2$, erst bei 180°, dann 215° (ca. 2 Stdn.). Nach Umfällen aus alkal. Lsg. mkr. orangefote Nadelchen aus Ä., dann verd. A., Zers. oberhalb 300°, ll. in A., Ä., Eg., wl. in Bzl., Lg. Alkal. Lsgg. kirschrot, blaugrün fluorescierend. Kräftig saurer Farbstoff, Chromlack rotbraun.

$\beta_2(3)$ -Acenaphthensulfonsäure. Aus 10 g Acenaphthen u. 8 g konz. H_2SO_4 (100°, 12 Stdn.), Na-Salz mit NaCl ausfällen. Methylester, Nadeln, F. 122—123°. — $\beta_2(2)$ -Sulfonaphthalsäure. Aus vorigem wie oben. — 2-Oxy-8-naphthoesäure, $C_{11}H_8O_3$. K-Salz des vorigen mit KOH u. wenig W. verschmelzen, erst bei 200°, dann 240—250° (ca. 15 Min.), mit verd. H_2SO_4 fällen. Nadeln aus A., dann Eg., F. 257°, ll. in sd. A., Eg., wl. in W. Gibt mit $FeCl_3$ schokoladenbraunen Nd. — Methylläther, $C_{12}H_{10}O_2$. Mit $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH. Nadeln aus Lg., F. 167,5°, zl. in A., Eg., Lg. Ag-Salz, $C_{12}H_8O_3Ag$, Nadeln aus A. — Benzoylderiv., $C_{18}H_{12}O_4$, Nadeln aus Bzl. oder A., F. 194°. — $\beta_2(2)$ -Oxynaphthalsäureanhydrid, $C_{12}H_6O_4$. Na-Salz obiger Sulfonaphthalsäure in KOH + wenig W. bei 150° eintragen, dann einige Min. auf 160° erhitzen, wss. Lsg. mit HCl fällen. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 242°, schwerer l. in W., A. u. Alkalien als die Isomeren. Kuppelung mit $C_6H_5 \cdot N : N \cdot Cl$ in alkal. Lsg. u. Fällung mit Säure liefert IV. (Bull. Internat. de l'Acad. Polonaise d. Sciences et Lettres 1926. 209—42. Krakau, Univ.) Lb.

P. W. Neber und Adolf v. Friedolsheim, *Über eine neue Art der Umlagerung von Oximen*. Es wird die bei der Einw. von aromat. Sulfochloriden auf Oxime eintretende Umlagerung untersucht u. festzustellen gesucht, ob in den Sulfoestern der Oxime nur Ersatz des H-Atoms durch einen Benzolsulfoest stattgefunden hat, oder ob das Sulfochlorid als solches bereits umlagernd auf die Oxime einwirkt, wozu die Verseifung unter Bedingungen, die eine nachträgliche Umlagerung mit ziemlicher Sicherheit ausschließen, angewandt wurde. Die schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1236; C. 1925. II. 1162) ausgeführte Verseifung des Benzolsulfoesters des α -(o-Nitrobenzyl)-methylketoxims mit alkoh. NH_3 hatte eine stark ungesätt. Substanz der Zus. $C_9H_8O_2N_2$ von nicht ermittelter Konstitution ergeben; jetzt wurde der p-Toluolsulfoester des nicht nitrierten Oxims, des Benzylmethylketoxims (I) durch A. allein umgelagert u. unter Abspaltung der Acetylgruppe p-toluolsulfosaures Benzylamin erhalten. Analog verläuft die Umlagerung des o-nitrierten [Benzylmethylketoxim]-benzol- (bezw. p-toluol)-sulfoesters. Durch besondere Verss. konnte bewiesen werden, daß sich der Ester I zunächst (abhängig von der Temp.) in eine fl. Substanz II umlagert, die durch W. zum festen p-toluolsulfosaurem Acetylbenzylamin verseift wird. p-Toluolsulfochlorid wirkt also nicht als umlagerndes Agens, sondern es wird durch die Einführung des Säurerestes das Gefüge der Oxime wesentlich instabiler u. drängt einem gesättigteren Zustand zu. Behandelt man I mit der berechneten Menge K-Äthylat in der Kälte, so entsteht 2,5-Dimethyl-3,6-diphenyl-1,4-diazin u. analog liegt in der eben erwähnten Verb. $C_9H_8O_2N_2$ das entsprechende Dinitro- u. zugleich dehydrierte Pyrazin vor. Diese p-Diazine hätten aus 2 Moll. des beim Verseifungsvorgang regenerierten Oxims unter W.-Abspaltung entstanden sein können; doch machte die beobachtete B. des Acetats des α -Diäthoxy- β -amino- α -phenylpropane u. des ihm entsprechenden Chlorhydrats des α -Amino- β -ketophenylpropane folgenden Rk.-Verlauf wahrscheinlich:



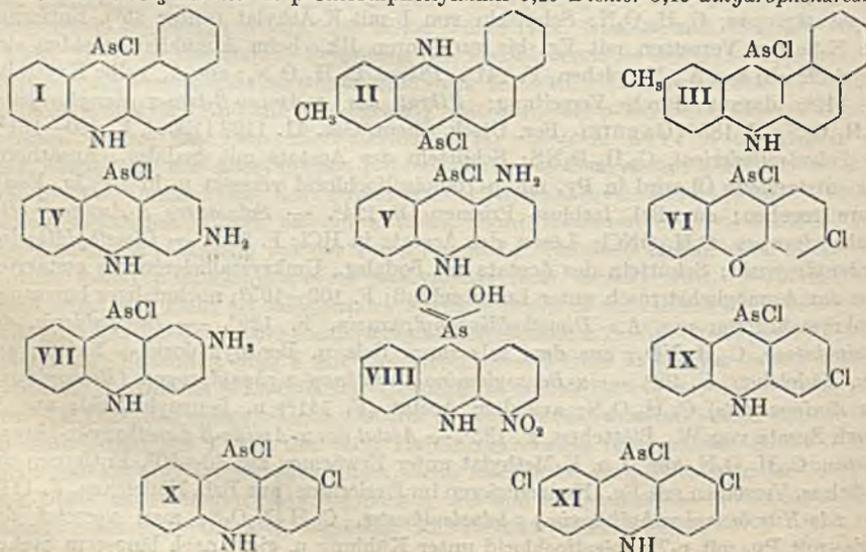
Es entsteht also α -Amino- β -diäthoxy- α -phenylpropan. — Man erhält bei dieser Umlagerung zum Unterschied von der Beckmannschen aus einem Oxim $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$ ein Aminoketon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COCH}_3$, wobei besonders auffallend ist, daß der Benzylrest nach wiederholtem Bindungswechsel am gleichen C-Atom wieder erscheint. Die Umlagerung läßt sich auch beim Sulfoester des o-Nitrobenzylmethylketoxims durchführen, doch ist das Aminoacetal nicht in Gestalt seines essigsauren Salzes wegen der acidifizierenden Wrkg. der Nitrogruppe faßbar; man erhält aber das salzsaure Salz des α -Amino- β -keto- α -(o-nitrophenol)-propan, aus dem beim Neutralisieren mit Alkalien das 2,5-Dimethyl-3,6-dihydro-3,6-di-(o-nitrophenyl)-1,4-diazin entsteht, wodurch auch die B. obiger „Pyrazine“ erklärt ist. — Die neue Umlagerung ist auf die Oxime aller Ketone mit der Atomgruppierung $\cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot$ anwendbar, soweit sie die richtige sterische Konfiguration besitzen.

Versuch. *Benzylmethylketoxim*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$, aus dem Keton in A. u. $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ u. Na-Acetat in W.; nach längerem Stehen erfolgt Trübung beim Zusatz von W., darauf Krystallisation (im Gegensatz zu KOLB, LIEBIGS Ann. 291. 285 [1896], der ein Öl erhielt). F. 68—70°. — [*Benzylmethylketoxim*]-*p*-Toluolsulfoester, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{NS}$ (I), Versetzen einer Lsg. des Oxims u. von *p*-Toluolsulfochlorid in Py. mit H_2SO_4 unter guter Kühlung, aus Bzl. durch Zusatz von Lg., F. 78°. — Durch Schütteln von I mit absol. A.: *p*-Toluolsulfosaures Benzylamin, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{NS}$, aus A. u. Ä., F. 180°. — *p*-Toluolsulfosaures Acetylbenzylamin, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{NS}$ (III); die Umlagerung von I erfolgt beim Stehenlassen an der Luft, wobei nach vorübergehender Verflüssigung III sich krystallin abscheidet; aus A. u. Ä., F. 81—82°. — *N*-Acetylbenzylamin, aus III mit Na-Acetat u. NaOH; aus Lg., F. 61°. — 2,5-Dimethyl-3,6-diphenyl-1,4-diazin, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2$, aus I u. K-Äthylat, absaugen vom K-Salz der *p*-Toluolsulfosäure, a) Zufügen von Sodalsg.; b) Eindampfen im Vakuum; aus Bzl. u. Lg., F. 125° (Sintern bei 115°). *Pikrat*, $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{N}_8$; aus A., gelbe Nadeln, F. 153—154°. — *Acetat des α -Amino- β -diäthoxy- α -phenylpropan*, $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$; Schütteln von I mit K-Äthylat (unter 35°), Entfernen des K-Salzes, Versetzen mit Eg. bis zur sauren Rk., beim Abkühlen scheiden sich Krystalle ab; aus A., Nadelchen, F. 141°. *Pikrat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_4$; aus A., gelbe Krystalle, F. 142°; daraus durch Verseifung; *Pikrat des α -Amino- β -keto- α -phenylpropan*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_4$, F. 183° (GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1152 [1908], F. 180—181°). — *Toluolsulfo derivat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{NS}$; Schütteln des Acetats mit Sodalsg., Ausäthern; das entstandene Öl wird in Py. mit *p*-Toluolsulfochlorid versetzt u. in 15%ig. Essigsäure gegeben; aus Bzl. farblose Prismen, F. 124°. — *Salzsaures α -Amino- β -keto- α -phenylpropan*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ONCl}$; Lösen des Acetats in HCl; F. 208°. — *Dimethyldihydro-diphenylpyrazin*; Schütteln des Acetats mit Sodalsg., Umkrystallisieren des erstarrten Öles aus A. möglichst rasch unter Luftabschluß; F. 102—105°; nochmaliges langsames Umkrystallisieren aus A.: *Dimethyldiphenylpyrazin*, F. 125°. — *Benzoylderiv. des Aminoketons*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2$; aus dem salzsauren Salz u. Benzoylchlorid + NaOH; aus Lg., Nadelchen, F. 98°. — α -Benzoylamino- β -diäthoxy- α -phenylpropan (*Benzoylderiv. des Aminoacetats*) $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}$; aus dem Acetat (F. 141°) u. Benzoylchlorid; aus A. durch Zusatz von W., Blättchen, F. 133°. — *Acetat des α -Amino- β -dimethoxy- α -phenylpropan*, $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$, aus I u. K-Methylat unter Erwärmen auf 40—50°, Entfernen des K-Salzes, Versetzen mit Eg., Konzentrieren im Exsiccator; aus Bzl., Nadelchen, F. 111°. — α -(o-Nitrobenzylmethylketoxim)-*p*-Toluolsulfoester, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$; man versetzt das Oxim mit Py. mit *p*-Toluolsulfochlorid unter Kühlung u. gießt nach längerem Stehen

in überschüssige k. H_2SO_4 ; aus Methylalkohol, F. 109° . — *o*-Nitrobenzylaminbenzolsulfonat, $C_{13}H_{14}N_2O_6S$; Kochen des Benzolsulfoesters mit A.; aus A., F. 167° . — Analog: *o*-Nitrobenzylaminthioisulfonat, $C_{14}H_{16}N_2O_6S$; F. 168° . — 2,5-Dimethyl-3,6-dihydro-3,6-di-(*o*-nitrophenyl)-1,4-diazin, $C_{16}H_{16}O_4N_4$; Schütteln von Benzolsulfoester mit alkoh. NH_3 , Versetzen mit HCl; aus W. + wenig A., strohgelbe Prismen von amphoterem Charakter, F. 186° ; auch auf dieselbe Weise aus I erhältlich. — Dibenzoylderivat, $C_{32}H_{24}O_6N_4$; aus Eg., F. 158° . — Diacetylverb., $C_{22}H_{20}O_6N_4$; aus Lg., F. $84-85^\circ$. — Salzsaures α -Amino- β -keto- α -(*o*-nitrophenyl)-propan, $C_9H_{11}N_2O_3Cl$; Versetzen des Esters mit K-Äthylat (ohne Kühlung), Filtrieren, Zugabe von Eg., Eindampfen, Ansäuern mit HCl, Extraktion mit Ä.; aus verd. A. durch Zusatz von Ä., F. 184° ; daraus ist ebenfalls obiges Diazin, F. 186° , gewinnbar. (LIEBIGS Ann. 449. 109—34. Tübingen, Univ.)

W. WOLFF.

Harold Burton und Charles Stanley Gibson, 10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin und seine Derivate. III. Homologe und Amino-, Chlor- und Kakodylderivate. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 1926. 464; C. 1926. I. 3054.) Nach dem früher beschriebenen Verf. stellten Vff. 12-Chlor-7,12-dihydrobenzphenarsazin (I), 7-Chlor-9-methyl-7,12-dihydrobenzphenarsazin (II) u. 12-Chlor-10-methyl-7,12-dihydrobenzphenarsazin (III) her. WIELAND u. RHEINHEIMER (LIEBIGS Ann. 423. 1; C. 1921. III. 725) haben *m*-Aminodiphenylamin mit $AsCl_3$ kondensiert u. 10-Chlor-3-amino-5,10-dihydrophenarsazin (IV) erhalten. Vff. konnten, ebensowenig wie die genannten Forscher, B. der isomeren Verb. V beobachten. Die Konst. von IV folgt ferner aus der Tatsache, daß *m*-Chlor-diphenyl mit $AsCl_3$ ausschließlich 3,10-Dichlorphenoxarsin (VI) bildet. WIELAND u. RHEINHEIMER haben ferner durch Red. der aus 10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin entstehenden Mononitrophenarsazinsäure 10-Chlor-2-amino-5,10-dihydrophenarsazin (VII) erhalten. Vff. stellten dieselbe Verb. aus $AsCl_3$ u. *p*-Aminodiphenylamin her u. bestätigten hierdurch die Konstitution. Durch Nitrierung der Phenarsazinsäure erhielten WIELAND u. RHEINHEIMER eine Nitrophenarsazinsäure (VIII), von welcher sie auch das Aminoderiv. herstellten. Vff. führten die Red. eine Stufe weiter u. gewannen die entsprechende Chlorverb. Aus der Diazotierung der Aminosäure schließen Vff. hingegen auf 10-Chlor-1-amino-5,10-dihydrophenarsazinsäure (V), wodurch der Wielandschen Nitrosäure die Konst. einer 1-Nitrophenarsazinsäure zukommen würde. Ferner aus $AsCl_3$ mit *m*- u. *p*-Chlordiphenylamin 3,10-Dichlor-5,10-dihydrophenarsazin



(IX) u. *2,10-Dichlor-5,10-dihydrophenarsazin* (X) mit *p p'*-Dichlordiphenylamin analog *2,8,10-Trichlor-5,10-dihydrophenarsazin* (XI). Mit Hypophosphoriger Säure entstehen aus den leichter l. Verb. die entsprechenden Kakodylderiv., so *10,10'-Bis-5,10-dihydrophenarsazin*, welche Verb. mit Br in CCl₄ 10-Brom-5,10-dihydrophenarsazin liefert u. in sd. Xylol durch den Luftsauerstoff zur farblosen Phenarsazinsäure oxydiert wird.

Versuche. Aus Phenyl- β -naphthylamin, AsCl₃ u. o-Dichlorbenzol durch 8-std. Erhitzen *12-Chlor-7,12-dihydrobenzphenarsazin*, C₁₆H₁₁NClAs (I), aus Tetrachloräthan, F. 249—250°. Analog aus *p*-Tolyl- α -naphthylamin *7-Chlor-9-methyl-7,12-dihydrobenzphenarsazin*, C₁₇H₁₃NClAs (II), aus Toluol, F. 252—255° (Zers.). Ebenso aus *p*-Tolyl- β -naphthylamin *12-Chlor-10-methyl-7,12-dihydrobenzphenarsazin*, C₁₇H₁₃NClAs (III), aus Tetrachloräthan, F. 266—267° (Zers.). Die nach WIELAND u. RHEINHEIMER (l. c.) hergestellte Aminosäure (s. o.) liefert ein *Dihydrochlorid*, Zers. bei 260°, in A. u. HCl gel. u. mit SO₂ bei Ggw. von J behandelt. *10-Chlor-1-amino-5,10-dihydrophenarsazinhydrochlorid*, C₁₂H₁₁N₂Cl₂As (V), aus alkoh. HCl gelbe Platten. Durch 8-std. Erhitzen von *m*-Chlordiphenylamin, AsCl₃ u. o-Dichlorbenzol *3,10-Dichlor-5,10-dihydrophenarsazin*, C₁₂H₈NCl₂As (IX), aus Bzl., F. 220—221° (Zers.). Analog aus *p*-Chlordiphenylamin *2,10-Dichlor-5,10-dihydrophenarsazin*, C₁₂H₈NCl₂As (X), aus Eg., F. 230—231° (Zers.). Aus *N*-Formyl-*p p'*-diaminodiphenylamin durch Diazotieren, Zers. mit CuCl u. Verseifen mit alkoh. HCl *p p'*-Dichlordiphenylamin, C₁₂H₈NCl₂, aus Lsg., F. 71—72° u. hieraus wie oben *2,8,10-Trichlor-5,10-dihydrophenarsazin*, C₁₂H₇NCl₃As (XI), aus Eg., F. 273—274° (Zers.). Aus 10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin in A. u. Aceton gel. mit alkoh.-wss. Hypophosphoriger Säure oder aus Phenarsazinsäure in Eg. mit Hypophosphoriger Säure u. einer Spur J *10,10'-Bis-5,10-dihydrophenarsazin*, C₂₄H₁₈N₂As₂ = [NH(C₆H₄)₂As]₂, F. 304—305° (Zers.), swl. in den üblichen organ. Lösungsm. Ferner aus *N*-Acetylphenarsazinsäure wie oben *10,10'-Bis-5-acetyl-5,10-dihydrophenarsazin*, C₂₈H₂₂O₂N₂As₂ = [CH₃·CO·N(C₆H₄)₂As]₂, F. 293—294° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2241—47. London, Guys Hosp. Med. School.) TAUBE.

Chas. E. Mullin, *Die chemischen Reaktionen des Keratins und ähnlicher Verbindungen. Die Reaktionen der verschiedenen Chemikalien, Reagenzien usw. auf die Klasse der Keratine*. I. Literaturzusammenstellung über die Struktur u. die Veränderungen der *Keratine*, die Einw. von Hitze, Licht u. W. u. von Säuren u. Alkalien. (Amer. Dye stuff Reporter 15. 633—37. Camden, N. J.) BRAUNS.

E. Biochemie.

Friedrich Boas, *Beiträge zur Hylergographie. Über die Wirkung von Salzen, namentlich Neutralsalzen, auf die Zelle*. Der Vf. bezeichnet mit *Hylergographie* die kolloidchem. Erforschung der Zelle durch das Studium der Beeinflussung der Leistung der Zelle sowie durch das der Wechselbeziehungen zwischen Zelle u. den auf diese einwirkenden Stoffen. Die auf Grund von Messungen der Leistung aufgestellten Ionensequenzen werden dynam. genannt im Gegensatz zu den stat., z. B. aus Plasmolysevers. Die (durch Wägung des CO₂-Verlustes bestimmte) Gärung lebender Hefe wird durch die Anionenreihe SCN < Cl < NO₃ < SO₄ (mit NH₄ als Kation u. in 1/4-n. Konz.) beeinflusst. Tageslicht steigert im allgemeinen die Gärgeschwindigkeit, verschiebt aber nicht die Reihenfolge. Aus der Permeabilitätsänderung der Zelle, die durch die Ninhydrinrk. bestimmt wurde, schließt Vf., daß bei mäßig erhöhter Permeabilität eine Leistungssteigerung, bei stark erhöhter (wie durch SCN) eine bedeutende Leistungshemmung erzielt wird. Während diese Anionenreihe an sich auch bei erheblicher Veränderung der Permeabilität durch Zusatz von Saponinen u. gallensauren Salzen sowie bei Änderung des p_H von 6,2 auf 4,0 im großen u. ganzen bestehen bleibt, kann sie durch Änderung der Salzkonz. (besonders bei K-Salzen in 1/50-n. Lsgg.) in eine völlige Gegenreihe umgewandelt werden. Vf. schließt aus den Verss., daß bei der

Zelle infolge ihrer Eigenpufferung ausschließlich die Hofmeisterschen lyotropen Reihen gültig sind, während die Loebischen Valenzreihen z. T. völlig verdreht werden. In den $\frac{1}{3}$ -n. Lsgg. entspricht bei den Anionen einer größeren Ionenhydratation eine größere Leistung der Zelle, während bei den Kationen die Leistungssteigerung mit zunehmender Hydratation (in der Reihenfolge $Li < Na < K < Rb < Cs$) sinkt. Aus weiteren Verss. mit der Tyrosinase aus Kartoffeln, der Wrkg. von Methylblau usw. wird eine Dehydratationstheorie der Zelleistung aufgestellt, nach der der Salzeinfluß ebenso wie auf Wrkgg. in der Zelle auch auf Wrkgg. zwischen den Ionen u. dem W. a u B e r h a l b der Zelle bezogen wird. Bei der Unters. des Salzeinflusses auf das Wachstum von Bakterien (*B. prodigiosus* u. *Azotobacter chroococcum*) u. verschiedenen Pilzen erwiesen sich *Br* u. *SCN* als physiol. Antipoden in der Weise, daß diese Anionen in Mischkulturen phylet. elektiv zur Trennung von Bakterien u. Pilzen verwendet werden können. Die mykotrope Anionenreihe war $Br > SO_4 > Cl > NO_3 > SCN$, die bakteriotrope $SCN > NO_3 > Cl > SO_4 > Br$. (Biochem. Ztschr. 176. 349—402. Weihenstephan, Hochsch. f. Landwirtschaft u. Brauerei.) LOH:

E₂. Pflanzenchemie.

V. Grafe und H. Magistris, *Zur Chemie und Physiologie der Pflanzenphosphatide*. III. Mitt. *Die wasserlöslichen und wasserunlöslichen Phosphatide aus Pisum arvense unicolor* (Möystad, gelbgrüne Erbse, Ernte 1925). (II. vgl. Biochem. Ztschr. 162. 366; C. 1926. I. 695.) Die nicht zerkleinerten Erbsen wurden unter halbsterilen Bedingungen mehrere Male je 48 Stdn. gegen dest. W. in der Kälte dialysiert u. die eingeeengten, eiweißfreien Dialysate nach einer ersten Fällung mit Schwermetallsalzen fraktioniert mit ammoniakal. Pb-Acetat gefällt. Das P:N-Verhältnis der einzelnen Phosphatidfraktionen nimmt von 1:3 auf 1:0,7 ab. Die Phosphatide enthalten besonders reichlich Pigment- u. Kohlenhydratgruppen, die jedoch nur allgemein definiert werden können. Bei der Dialyse der Erbsen gegen Mineralsalzlsgg. fördern die Alkalisalze den Austritt, während die Erdalkalisalze hemmend wirken. Auf Grund der chem. Unters. tritt *Phytin* erst als Zersetzungsprod. der Phosphatide auf; nach der Säurehydrolyse wurden *Palmitinsäure*, *Cholin* u. *Glycerophosphorsäure* isoliert. Durch Extraktion der Erbsen mit A. werden Phosphatide ohne Farbstoff- u. Zuckerkomponenten erhalten, die gegenüber den durch W.-Dialyse erhaltenen „Phosphatiden“ „Lecithine“ genannt werden; bei deren Hydrolyse [mit $Ba(OH)_2$] wurden außer den oben genannten Verbb. noch *Ölsäure* u. *Colamin* festgestellt. Die nachträgliche W.-Dialyse dieser mit A. extrahierten, abgetöteten Erbsen lieferte Phosphatide von etwas unterschiedlicher Zus., in denen z. B. die ungesätt. Fettsäuren fehlten, die jedoch zeigte, daß die Phosphatide schon in den ruhenden Erbsen vorgebildet sind. In der aus den wss. Dialysaten spontan u. besonders beim Erwärmen ausfallenden „unl. Fraktion“ wurden *Fe* u. *S* bestimmt. — Die Bedeutung der hochmolek., aber leicht diffusiblen Phosphatide für den Eintritt u. Austritt von Zellbestandteilen u. das Auftreten von organ. gebundenem P im Ackerboden wird erörtert. (Biochem. Ztschr. 176. 266—90.) LOHMANN.

V. Grafe und H. Magistris, *Zur Chemie und Physiologie der Pflanzenphosphatide*. IV. Mitt. *Über den Zusammenhang von Vitaminwirkung und Oberflächenaktivität der Phosphatide*. (III. vgl. vorst. Ref.) Nach den Unterss. von CRANNER u. den Vff. erscheinen die nativen, also durch W.-Dialyse bei Lebenstemp., nicht die durch chem. Eingriffe denaturierten, Phosphatide als die vitaminösen Bestandteile von Pflanzenstoffen. Die Vitaminwrkg. der Phosphatide steht in direktem Zusammenhang mit ihrer Oberflächenaktivität, wenn die Vff. auch nicht wie v. HAHN für den „vitaminoiden Charakter“ die Oberflächenaktivität als allein maßgeblich ansehen, sondern vielmehr noch die Fähigkeit dieser Stoffe, andere Komplexe u. Gruppen in adsorptiver oder stöchiometr.-chem. Bindung zu erhalten; denn für die Vitaminwrkg. ist

nicht der „Lecithinern“ der Phosphatide, sondern nur die akzessor. Gruppen (hochmolek. Kohlenhydratgruppen u. 2 Farbstoffkomponenten), die ausschließlich in den nativen, stark oberflächenaktiven Phosphatiden auftreten, verbindlich. Die Vff. halten die Einteilung der Vitamine nach ihrer Wirksamkeit u. Lösungsfähigkeit nicht mehr für berechtigt. — In den Verss. wurde die Oberflächenaktivität (stalagmometr.) von Preßsäften (nach v. HAHN) u. nativen Dialysaten von Früchten u. Pflanzen sowie von den aus Erbsen erhaltenen Phosphatiden u. deren Spaltprodd. bestimmt. (Biochem. Ztschr. 177. 16—26. Neue Wiener Handelsakad.) LOHMANN.

Peter Masucci und Ko Suto, *Notiz über den Ephedringehalt von Ephedra vulgaris, var. helvetica*. Vff. finden einen Alkaloidgehalt von 0,3117%, während CHEN (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 189; C. 1925. II. 212) nur 0,018—0,091% fand. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 15. 748.) ROJAHN.

L. Berczeller und H. Wastl, *Ernährungslehre und Variationsstatistik*. I.—III. Mitt. I. *Über die chemische Zusammensetzung der Weizenkörner*. Es werden etwa 4000 von ZAHARIA in 6 Jahren (1900—1905) an rumän. Weizen durchgeführte Analysenreihen über den Gehalt der Weizenkörner (hauptsächlich von 4 verschiedenen Sorten) an Eiweiß, Fett, Cellulose u. Asche statist. ausgewertet. Im allgemeinen ist der Anteilgehalt, dessen Variationsbreite am wenigsten schwankt, die charakteristischste Größe des Weizens, während der Eiweißgehalt die am wenigsten charakterist. Eigenschaft des Weizens darstellt. Der Cellulosegehalt wies von 1900—1905 eine stetige Zunahme auf.

II. *Über die Korngröße und das Hektolitergewicht des Weizens*. Die Korngröße u. besonders das Hektolitergewicht zeigen nach den Analysen von ZAHARIA eine große Variabilität, die sich hinsichtlich der Häufigkeitskurve nicht so gut wie die chem. Eigenschaften charakterisieren u. sich auch nicht mit ihnen vergleichen lassen. Auch hier geschieht wie bei den chem. Eigenschaften die Verteilung der beiden Größen sowohl im Durchschnitt mehrerer Jahre wie des einzelnen Jahres nicht nach der Binomialkurve.

III. *Über den Cellulosegehalt der Weizenkörner*. Die vier hauptsächlich untersuchten verschiedenen Weizensorten weisen charakterist. Unterschiede im Cellulosegehalt der Körner auf; der in den 6 Jahren im Gesamtdurchschnitt ständig steigende Cellulosegehalt wiederholt sich jedoch regelmäßig bei den einzelnen Weizensorten. (Biochem. Ztschr. 177. 168—80. 181—89. 190—95. Wien, Physiol. Inst. d. Univ.) LOHMANN.

E₃. Tierphysiologie.

N. R. Dhar, *Der Stoffwechsel bei Diabetes und die Ähnlichkeit der Funktionen innerer Sekrete mit denen der Vitamine*. Die Wrkg. der Kohlehydrate im Stoffwechsel erklärt sich Vf. folgendermaßen: Es sind hauptsächlich die Kohlehydrate, die die Oxydation der Fette merklich verzögern, doch besitzt auch Eiweiß in geringerem Maße diese Fähigkeit. Eine vollständige Verbrennung der Fette bis CO₂ u. H₂O ist gebunden an die Ggw. von Kohlehydraten, die gleichzeitig oxydiert werden. Führt man ein reduzierendes Agens wie z. B. Phosphor oder Phloridzin in den Körper ein, so wird die Verbrennung der Kohlehydrate verzögert, Glucose verläßt unverbrannt den Körper u. es folgt eine gesteigerte Oxydation von Proteinen u. Fetten. Hemmt das reduzierende Agens auch die Oxydation der Fette, so zehrt der Organismus von seinem Eiweiß, demzufolge findet sich eine gesteigerte Abgabe von Ammoniak u. Aminosäuren im Harn. Vf. ist der Ansicht, daß *Vitamin B* u. *Pankreassekret* ident. sind, Mangel an diesen Beschleunigern der Kohlehydratverbrennung zu Diabetes führt. Er stellt die Behauptung auf, daß Beriberi durch Insulin heilbar sein müsse. Weiterhin identifiziert er *Vitamin A* mit *Schilddrüsensekret*, da beide wahrscheinlich wirksame Promotoren der Fettoxydation darstellen u. ihr Fehlen das Auftreten von Ostomalacie, Rachitis etc. auslöst. (Chemie d. Zelle u. Gewebe 13. 119—33. Allahabad, Univ.) H.-K.

René Fabre, *Die chemischen und physiologischen Eigenschaften der Wirkungsstoffe der endokrinen Drüsen. Anwendung bei der Untersuchung der organotherapeutischen Produkte.* (Journ. Pharm. et Chim. [8] 4. 13—27. 77—84. 114—22. 168—85.) ROJ.

G. Wesenberg, *Einiges über Tetanusotoxin und seine Zerstörung.* Der Inhalt der Arbeit ist bereits früher (vgl. WESENBERG u. HOFFMANN, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 94. 416; C. 1925. II. 202) referiert worden. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1004—06. Elberfeld.)
OPPENHEIMER.

Thomas B. Downey, *Über den Nährwert der Gelatine.* Durch ihren hohen Gehalt an Lysin hat *Gelatine* günstigen Einfluß auf die Entwicklung von weißen Ratten, die zuerst nur Hafer, Weizen oder Gerste erhielten. Fast unwirksam bleiben ihre Spaltungsprodd. dagegen bei Fütterung mit Erbsen oder Bohnen. Pasteurisierte Milch verdankt ihren wachstums- u. gesundheitsfördernden Einfluß hauptsächlich dem Gelatinezusatz, dessen günstige Wrkg. auf die Fortpflanzung in gleicher Weise unverkennbar ist. Bei ausschließlicher Fütterung mit Milchprodukten sind die kolloidalen Eigenschaften der Gelatine für die Verdaulichkeit u. Absorption von Bedeutung, ja ihrem Wert als Eiweißkörper zum mindesten gleichwertig, wenn nicht sogar überlegen. (Journ. Metabol. Res. 5. 145—68.)
HIRSCH-KAUFFMANN.

R. Burri, *Der gegenwärtige Stand der Vitaminfrage.* Vf. gibt zunächst einen Überblick über die Kenntnis von den Vitaminen bis 1923, wendet sich dann der neuen Einteilung in die Faktoren A (antixerophthalmatisch), B (antineuritisch), C (antiskorbutisch) u. D (antirachitisch) zu u. erwähnt schließlich auch den in den letzten Jahren bekannt gewordenen Faktor E oder X, dessen Fehlen eine Entartung der Fortpflanzungsorgane bedingt. Reindarst. der Vitamine ist bisher nicht gelungen; die Annahme, daß sie also nur eigentümliche Abarten oder Zustände bekannter Stoffe sind, erscheint dem Vf. berechtigt, zumal die Wrkg. der Faktoren A u. D sicher hauptsächlich an Cholesterin oder cholesterinähnliche Stoffe gebunden ist u. zwar in Verb. mit photochem. wirksamen Strahlen. Vf. legt besonderen Wert auf die Findlayschen Arbeiten, die zeigen, daß erhöhte Disposition für Infektionskrankheiten durch Mangel an Vitamin der fett- wie der wasserlöslichen Gruppe ausgelöst wird. Zum Schluß geht er noch ein auf den Vitamingehalt verschiedener Nahrungsmittel (u. a. Milch, Fleisch, Honig) u. den Einfluß der Behandlung auf die wirksamen Faktoren. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 17. 140—51. Bern-Liebefeld.)
HIRSCH-KAUFFMANN.

Otto Rosenheim und **Thomas Arthur Webster**, *Die antirachitischen Eigenschaften bestrahlter Sterine.* (Vgl. Lancet 208. 1025; C. 1926. I. 433.) Fütterungsverss. bei Ratten erwiesen die antirachit. Eigenschaften des mit ultraviolettem Licht bestrahlten *Cholesterins*. In sauerstoffreicher Atmosphäre bestrahltes Cholesterin behielt diese Wirksamkeit bedeutend länger bei. Durch Fällung mit Digitonin gelang es, aus dem „aktivierten“ Cholesterin eine amorphe Substanz zu isolieren, von der $\frac{1}{100}$ mg pro die bei den Ratten als Schutz gegen die Rachitis genügte. Bestrahlung von Cholesterinderivv. mit ultraviolettem Licht ergab nur dann eine „Aktivierung“, wenn sowohl die OH-Gruppe wie auch die ungesätt. C-Kette unversehrt geblieben waren, d. h. bei den sogenannten „protoplasmatis.“ Sterinen: Cholesterin, *Sitosterin* u. *Ergosterin*, C₂₂H₄₂O. (Biochemical Journ. 20. 537—44. Hampstead, NW. 3, Nat. Inst. for Med. Research.)
HIRSCH-KAUFFMANN.

Sadayuki Hamano, *Photoaktivierung von Vitamin A, Cholesterin, Fetten und anderen Substanzen durch Ultraviolettstrahlen.* Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 53—55.
— C. 1926. I. 2717.)
MEIER.

Sadayuki Hamano, *Photoaktivierung von Cholesterin, Fetten und anderen Substanzen durch X-Strahlen.* (Vgl. vorst. Ref.) Durch Röntgenstrahlung wurden *Cholesterin*, *Borneol*, *Elaidinsäure* photoakt., *Ölsäure* u. *Liebertran* stärker akt. als vorher. Bei Füllung des Reagensrohrs mit CO₂ trat keine Photoaktivierung auf. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 56—57.)
MEIER.

Harriette Chick und **Margaret Honora Roscoe**, *Über den Einfluß von Ernährung und Sonnenlicht auf den Vitamin A- und D-Gehalt der Kuhmilch*. Der Vitamin A- u. D-Gehalt der Kuhmilch erreichte sein Maximum, wenn die Kuh im Sommer auf die Weide gelassen wurde. Frisches Grünfütter, im *dunklen Stall* verabfolgt, änderte nichts am Vitamin A-Gehalt, während die Ernährung im Winter mit Cerealien u. Wurzeln ihn wesentlich herabsetzte. Dagegen litt der Vitamin D-Gehalt gerade bei Mangel an Sonnenlicht, wie Verss. an Ratten ergaben, die vorher mit einer phosphorarmen, Rachitis erzeugenden Diät gefüttert wurden. Es scheint so, als ob die Art des Futters nicht ohne Einfluß auf das Vitamin D bliebe, da die Milch der mit Cerealien u. Wurzeln ernährten Kuh das Maximum ihrer antirachitischen Wirksamkeit auch dann nicht erreicht, wenn man das Tier der stärksten Sommersonne aussetzt. — Kühe, deren Milch für die Ernährung von Kindern bestimmt ist, sollten daher nicht in Ställen gehalten werden. — Aus antirachit. wirksamer Milch hergestellte Butter hatte, in gefrorenem Zustand aufbewahrt, noch nach Verlauf von 2 Jahren die gleiche Heilkraft. (Biochemical Journ. 20. 632—49. London, Lister Inst.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Charles Gaspard Daubney und **Sylvester Solomon Zilva**, *Der Einfluß reduzierender Agentien auf den durch Luftzufuhr unwirksam gemachten antiskorbutischen Faktor*. Die Reduktionsvers. durch Elektrolyse, naszierenden Wasserstoff etc. führten nicht zu einer Aktivierung des antiskorbut. Faktors. (Biochemical Journ. 20. 519—23. London, Lister Inst.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Arthur D. Holmes, *Untersuchungen über die Vitaminwirksamkeit von Lebertran*. V. *Beeinflußt Lebertranzugabe nach vitaminfreier Ernährung die Fortpflanzung bei Albinoratten?* (IV. vgl. Journ. Metabol. Res. 3. 583; C. 1924. I. 1429.) Die experimentellen Unterss. des Vf. ergaben, daß Lebertran von einigen Fischen (z. B. Kabeljau u. Hechtdorsch) imstande war, die bei Vitamin-A-Mangel aufgetretene Sterilität weiblicher Ratten aufzuheben. (Journ. Metabol. Res. 5. 251—57.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Arthur D. Holmes, *Untersuchungen über die Vitaminwirksamkeit von Lebertran*. VIII. *Wirksamkeit von Schellfisch-Lebertran*. (VII. vgl. Amer. Journ. Physiol. 69. 67; C. 1925. I. 693.) Zugabe von 1—2 mg. Schellfischlebertran zu Vitamin A-freier Ernährung war nötig, um normales Wachstum bei jungen Albinoratten zu erzielen, während schon 1 mg Kabeljau- oder Hechtdorschlebertran dieselbe Wrkg. hervorriefen. Allerdings wurde der Schellfischlebertran von laichenden Fischen gewonnen. Die fortgeschrittene Jahreszeit machte eine Nachprüfung der Ergebnisse mit dem Lebertran nicht laichender Schellfische unmöglich. (Journ. Metabol. Res. 5. 259—63. E. L. Patch Co., Boston [Mass.].) HIRSCH-KAUFFMANN.

J. A. Collazo und **Casimir Funk**, *Vitamin-B-Bedürfnis für den Stoffwechsel bei einer Ernährung, die Eiweiß und Kohlehydrate in wechselndem Verhältnis enthält*. 5 Tauben erhielten steigende Mengen von Stärke, 5 andere Eiweiß in verschiedener Höhe, 5 Tiere nur die Grunddiät. Es ergab sich, daß trotz kalorisch gleicher Ernährung doch durch Eiweiß- bzw. Kohlehydratsteigerung ein Gewichtsverlust hervorgerufen wurde. Erst nach geraumer Zeit paßten sich die Tiere der neuen Nahrungszus. an. Herabsetzung des Eiweißgehaltes der Nahrung hatte in 2 Fällen sichere Xerophthalmie zur Folge, bei anderen Tieren Verfärbung der Iris u. Entrundung der Pupille. Bei einem Verhältnis von Eiweiß zu Kohlehydraten wie 1: 8, das sich auch in allen Getreidearten findet, konnte bei einer Vitamin B-Einheit (in diesem Falle 1 cem Hefe) eine relativ maximale Nahrungszufuhr stattfinden, ohne daß irgendwelche Schädigungen bei den Tieren beobachtet wurden. (Journ. Metabol. Res. 5. 187—94. Warschau, Polen.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Juan Antonio Collazo und **Casimir Funk**, *Der Stoffwechsel des Vitamin B als Bestandteil der Nahrung und seine Ausscheidung bei Tauben*. (Journ. Metabol. Res. 5. 195—204. — C. 1926. I. 3249.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Arthur Scheunert und Martin Schiebllich, *Vergleich des Gehaltes von Frischhefe und der daraus hergestellten Trockenhefe an Vitamin B*. Fütterungsverss. bei weißen Ratten u. Tauben zeigen, daß kein nennenswerter Unterschied im Vitamin B-Gehalt bei Trocken- u. Frischhefe besteht, der Trocknungsprozeß mithin nicht als schädlich für den Vitamingehalt anzusehen ist. (Chemie d. Zelle u. Gewebe 13. 79—86. Leipzig, Univ.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Jaroslav Křiženecký und Ivan Petrov, *Über die Bedeutung des antineuritischen (B-)Vitamins für die Neubildung des Gefieders*. Angeregt durch die Untersuchungen ABELS fütterten die Vff. Tauben mit Reis unter Zugabe von getrockneter Bierhefe bzw. *Bioklein* (einem an B-Vitamin reichen Vitaminpräparat), u. prüften so an einem größeren, möglichst gleichartigen Tiermaterial die Bedeutung des B-Vitamins für die Regeneration des Gefieders. Mangel an Vitamin B beeinflusst die Dichtigkeit der Befiederung u. die Größe der Einzelfeder ungünstig, bei zu geringem Gehalt der Nahrung an Baunährsubstanzen blieb die wachstumsfördernde Kraft des Vitamin B aus. Bei Verss. an einem größeren Tiermaterial u. genügender Zufuhr von Baunährsubstanzen ließe sich nach Ansicht der Vff. die Regeneration des Gefieders nach ABELS Vorschlag zur Best. des B-Vitamins in der Nahrung durchaus anwenden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 213. 5—18.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Harriette Chick, Vladimir Korenchevsky und Margaret Honora Roscoe, *Über den Unterschied in der chemischen Knochenzusammensetzung bei jungen normal ernährten Ratten gegenüber gleichaltrigen Tieren, die ohne fettlösliche Vitamine bzw. mit phosphorarmer, Rachitis erzeugender Kost ernährt wurden*. Bei den Versuchsratten wurden die Knochen der unteren Extremitäten gleich nach dem Tode sorgfältig präpariert, getrocknet, in A. u. Ä. extrahiert u. dann verascht. Bei den Tieren, die ohne fettlösliche Vitamine ernährt worden waren, fand sich ein übernormaler Fettgehalt in den Knochen, ein Ascheghalt (A) unter der Norm, organ. Material, Knorpel, Bindegewebe etc. (R) wie bei richtig ernährten Tieren, dabei aber ein Verhältnis von A:R von nur 0,9 bis 1,2 gegenüber dem normalen Wert von ca. 1,5. Auch der Prozentgehalt an Ca (auf das Trockengewicht der Knochen berechnet) blieb ungewöhnlich niedrig, wenn auch der Wert sich bei Berechnung am fettfreien Knochen dem normalen erheblich näherte; dabei fehlten im histolog. Bilde alle Zeichen von Rachitis. In gleicher Weise fand sich in den Knochen phosphorarm ernährter Tiere ein subnormaler Aschengehalt (A), sehr viel mehr W. als bei den Kontrolltieren, ein leichter Anstieg im Gehalt an Fett u. organ. Material (R), schließlich ein Verhältnis von A:R zwischen 0,4 u. 0,8 gegenüber einem Wert von 1,0 bei Tieren, denen zu der phosphorarmen Nahrung Lebertran zugefüttert wurde. Für die chem. Unters. zur Sicherung der Diagnose einer Rachitis erscheint daher dieses Verhältnis zwischen dem Gehalt an Asche u. organ. Material als bestes Kriterium. (Biochemical Journ. 20. 622—31.) HI.-KA.

Clarice M. Dugdale und Reginald J. Munro, *Vitamingehalt der in der Hitze sterilisierten Nahrungsmittel*. Fütterungsverss. an Vitamin A- u. B-frei ernährten Ratten mit hitzesterilisierten Nahrungsmitteln (Fleisch für 30 Min. bei durchschnittlich 105—110° u. Suppen bei etwa 110° sterilisiert) führten zu einer normalen Entwicklung der Tiere, sprechen also für eine geringe Beeinflussung des Vitamin A- u. Vitamin B-Gehaltes durch den Sterilisationsprozeß. (Journ. Soc. Chem. Ind. 45. T 135—140.) H.

Carey D. Miller, *Die Vitamine (A, B und C) von Papaya*. Um den Gehalt von Vitamin A u. B von Papaya zu ermitteln, wurden Ratten, die bei einer bestimmten Grunddiät im Gewicht stehen blieben, 5—20 g Papaya gegeben. Ähnliche Verss. zur Best. des Vitamin C-Gehaltes wurden an Schweinen angestellt. Diese blieben gänzlich frei von Skorbut u. nahmen an Gewicht erheblich zu, dabei erhielt eins der Tiere nur 3 g Papaya, ohne daß ein Unterschied gegenüber den mit 5 g gefütterten sich geltend machte. Der Vitamin C-Gehalt von Papaya erscheint danach sehr groß, während

Vitamin A u. besonders Vitamin B in geringeren Mengen darin vertreten sind. (Biochemical Journ. 20. 515—18. Honolulu, Univ. Hawaii.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Ken Iwasaki, *Untersuchungen zur Frage der „Neoglucosen“*. Die Angabe von LUNDSGAARD u. HOLBØLL (vgl. C. r. soc. de biologie 92. 115; C. 1925. I. 2021), daß aus zugesetzter α,β -Glucose unter der Wrkg. von *Insulin* bei gleichzeitiger Anwesenheit von frischer Muskelsubstanz eine „Neoglucose“ von gleichem Reduktions- aber niedrigerem Drehungswert entstehen sollte, konnte nicht bestätigt werden. Die Verss. wurden mit variierten Mengen von *Insulin* (holländ. *Insulin-Neu*) u. Muskeln von weißen Mäusen angesetzt. Dialysiert wurde durch Kollodiummembranen. (Biochem. Ztschr. 177. 10—15. Berlin, Charité, Pathol. Inst. d. Univ.) LOHMANN.

William Ogilvy Kermack, Charles George Lambie und Robert Henry Slater, *Studien über den Kohlehydratstoffwechsel. I. Die Verwertung von Dioxyaceton im tierischen Körper und eine Methode zu seiner Bestimmung*. Vf. stellten durch Verss. an Ratten, Mäusen u. teilweise auch an Menschen fest, daß *Dioxyaceton* im gleichen Zeitraum u. im gleichen Maße wie *Glucose* den durch *Insulin* hervorgerufenen hypoglykäm. Symptomenkomplex kompensiert, dabei, sogar in großen Mengen, schneller als *Glucose* oder *Lävulose* vom Blutstrom durch die Muskeln getragen u. sofort von den Geweben verwertet wird. Es erfolgt diese Verwertung direkt, nicht erst nach Umwandlung in *Glucose*. Die zur Best. des *Dioxyacetons* angegebene Methode ist folgende: Man schüttelt 0,4 ccm Blut mit 9,6 ccm Methylalkohol, läßt das Ganze 2 Stdn. stehen, filtriert dann u. entfernt den Methylalkohol im Vakuum bei 50° vollständig. Nun gibt man eine Lsg. von Phenol in H_2SO_4 hinzu u. vergleicht die entstehende Farbe mit Testlsgg., deren Herst. ebenfalls angegeben wird. (Biochemical Journ. 20. 486—96. Edinburgh, Univ.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Poul Brandt Rehberg, *Studien über die Nierenfunktion. I. u. II. Mitt. I. Filtration und Absorption in der menschlichen Niere*. Vf. ist der Ansicht, daß die Filtrations-Absorptionstheorie nicht zu halten ist, wenn man in der Filtration den Hauptfaktor der Exkretion durch die Niere sieht. Eine Filtration bis zu 200 ccm pro Min. ist möglich, wie Verss. mit Kreatininbelastung zeigen. Für die zur Konz. des Urins nötige Absorption genügt die Oberfläche des Anfangsteils der Tubuli contorti vollkommen. Schließlich werden die verschiedenen Wege für die Diurese aufgezählt.

II. *Analyse der Harnstoff- und Chlorausscheidung nach einer modifizierten Filtrations-Absorptionstheorie*. Nach Vf. enthält das in den Bowmanschen Kapseln gebildete Filtrat alle diffusiblen Substanzen aus dem Plasma in Lsg. Ein Teil von ihnen, die sogenannten „threshold substances“, wird von Zellen der Tubuli aktiv resorbiert. Doch geschieht das nur, wenn ihr Prozentgehalt im Plasma unter den „Optimalwert“ sinkt, sonst diffundieren sie ebenso wie die übrigen sogenannten „no-threshold“ Substanzen. Es bleibt noch die Frage offen, welche Substanzen der einen, welche der anderen Gruppe angehören. Nach den Verss. des Vf. ist *Harnstoff* sicher eine „no-threshold“ Substanz, während *Zucker* u. *Chlor* danach zu den „threshold“ Substanzen zählen müßten. Das *Chlor* betrachtet Vf. jedoch nur als scheinbare „threshold“ Substanz, als Indicator für einen echten Vertreter dieser Gruppe, nämlich das Natrium. Die Absorption des *Chlors* u. wohl auch der anderen „threshold substances“ erfolgt ebenso wie die des *Wassers* hauptsächlich hoch oben in den Tubuli contorti, die *Urinkonz.* vollzieht sich weiter unten in den Tubuli durch erneute Absorption kleiner Wassermengen. (Biochemical Journ. 20. 447 bis 460, 461—82. Kopenhagen, Univ.) HIRSCH-KAUFFMANN.

B. Sjollema und L. Seekles, *Über die Zuckerbildung aus dem Methylglyoxal im normalen Tierkörper. Beitrag zur Kenntnis der toxischen Eigenschaften des Methylglyoxals und Methylglyoxalacetats*. *Methylglyoxal* wird vom normalen Organismus (Kaninchen) viel schwerer aufgenommen als *Dioxyaceton*; dabei ist der *Milchsäurespiegel* des Blutes u. des Harns manchmal erhöht. Im Gegensatz zu DAKIN u.

DUDLEY wird gefunden, daß intravenös schon 0,34 g, per os 1,5 g pro kg Körpergewicht tödlich wirken; subcutan waren noch 1 g unschädlich. Je nach der Größe der Gaben traten Hyperglykämie u. Hyperglycosurie auf, die jedoch nicht auf den direkten Übergang des Methylglyoxals in Glucose, sondern auf sekundäre Veränderungen im Tierkörper zurückgeführt werden. Methylglyoxal, von dem sich *Methylglyoxal-diacetat* physiol. nicht unterscheidet, vermag nicht wie Glucose eine Insulinhypoglykämie aufzuheben. (Biochem. Ztschr. 176. 431—40. Utrecht, Univ.) LOHMANN.

Eugen Baráth und Josef Vándorfy, *Experimentelle Untersuchungen über die physikalisch-chemischen Grundlagen der Geschmacksempfindung nach Säurelösungen*. Auf Grund der Prüfung der Geschmacksempfindung mit HCl u. Essigsäure bzw. Gemischen an 70 Personen scheint das verschiedene Verh. der starken u. schwachen Säuren beim Auslösen der Geschmacksempfindung hauptsächlich (im Sinne LILJESTRANDS) auf ihrer verschiedenen potentiellen Acidität zu beruhen. Eine stark verd. ($\frac{1}{1000}$ -n. Essigsäure) löste die Säureempfindung öfter aus als eine $\frac{1}{1000}$ -n. HCl. Ein Zusammenhang zwischen den Aciditätsverhältnissen des Magens u. der Geschmacksschärfe besteht nicht. (Biochem. Ztschr. 176. 473—77. Budapest, Pázmány-Péter-Univ.) LOHMANN.

E. Kaufmann und G. Panzer-Osenberg, *Zur Behandlung schwerer Herzkrankheiten mit Cyamarin (gleichzeitig eine differentielle Betrachtung verschiedener Herzmittel)*. Klin. Mitteilungen in Ergänzung einer früheren Arbeit (S. 463). (Ztschr. f. klin. Med. 103. 286.) PFLÜCKE.

Charles C. Haskell, *Die Wirkung von Coffein auf das vergiftete Herz*. Coffein erhöht beim Hund die Giftwrkg. von Acetanilid, A., Morphin u. Chloralhydrat u. verursacht Herzdepression. Herzkurven im Original. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 15. 744—47.) ROJAHN.

F. R. Greenbaum, *Die Goldbehandlung der Tuberkulose*. Überblick. (Amer. Journ. Pharm. 98. 471—75. Philadelphia, Pa.) ROJAHN.

F. Pharmazie. Desinfektion.

E. Léger, *Vergleichswert verschiedener Chinarindenzubereitungen*. Das Gewicht der rohen Alkaloide aus 100 g nicht getrocknetem, 9% W. enthaltendem Rindenpulver ist gleich der Menge der reinen Alkaloide aus demselben bei 100° getrockneten Pulver, wenn titrimetr. bestimmt. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 4. 156—63.) ROJAHN.

A. Bilhuber, *Digitalis-Standardisierung in Genf*. Bericht über Vorträge in der „Gesundheitskommission der Liga der Nationen“ im September 1925 u. Beschlüsse über Digitaliseinstellung. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 15. 748—50.) ROJAHN.

J. Bouillot, *Das Kakodylat des Strychnins*. Vf. zeigt, daß das im Handel befindliche Kakodylat keine chem. Verb., sondern eine Mischung von Strychnin u. Kakodylsäure von inkonstanter Zus. ist u. daher nicht therapeut. angewandt werden sollte. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 4. 145—56.) ROJAHN.

—, *Neue Arzneimittel. Jodipin ascendens* (E. Morek, Darmstadt), Jodipin-Ölpräparat mit 3,9% gebundenem J. Zur röntgenograph. Darst. des Rückenmarkkanals u. der Hirnventrikel. 1—2 ccm intralumbal zu injizieren. (Pharm. Ztg. 71. 1245.) ROJ.

—, *Neue Arzneimittel. Albroman* („Sanabo-Chinoin“, Fabr. chem.-pharm. Prod., G. m. b. H., Wien I u. Ujpest), *Isopropylbromacetylcarbamid* $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{Br} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$, F. 145°, Beruhigungsmittel u. mildes Schlafmittel bei Neurasthenie, Hysterie, Herzneurose usw., Dosis 0,3—1,2 g. — *Aljodan* („Sanabo Chinoin“, Fabr. chem. pharm. Prod., G. m. b. H., Wien I u. Ujpest), *Jodäthylallophanat*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{J}$, F. 190—192° unter Zers. Jodgehalt 49%. Gegen Arteriosklerose, Asthma bronchiale, tertiär. Syphilis,luet. Erkrankungen des Nervensystems, Kropf, Skrofulose, Leberschrumpfung. Dosis 0,25—1,0 g. — *Argolaval* (Chem.

u. pharmaz. Fabr., Dr. GEORG HENNING, Berlin-Tempelhof), angeblich eine in wss. Aminolsg. gel. Verb. von AgNO_3 mit Hexamethylenetetramin ($\text{AgC}_6\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_3$). Ag-Gehalt 0,635—0,762%. Als Spülmittel bei Blasenkatarrh u. Nierenbeckenentzündung. — *Demalgon* („Sanabo-Chinoin“, Fabr. chem. pharm. Prod., G. m. b. H., Wien I u. Ujpest). Additionsverb. aus 3 Moll. Dimethylaminophenyldimethylpyrazolon u. 2 Moll. Bromdiäthylacetylarnstoff, F. 88—90°. Gegen Schmerzen jeder Art, Kopfschmerzen, Neuralgie, Ischias, Tabes, schmerzhaft Menstruation, Zahnschmerzen. Dosis 0,5 bis 1,0 g. — *Ephedrin* „Merck“ an anderer Stelle als Ephidrin bezeichnet (vgl. S. 1984) *Novatropin* („Sanabo-Chinoin“ Fabr. chem. pharm. Prod., G. m. b. H., Wien I u. Ujpest), ist Homatropinmethylbromid, F. 180° unter Zers. Bei gleicher Wrkg. 50-mal weniger giftig als Atropin. Anwendung an Stelle von Homatropin u. Atropin, außer bei Morphinvergiftung. (Apoth.-Ztg. 41. 1000—1002.)

ROJAHN.

Carl Stern, *Über die Bedeutung der chemischen Reaktionen bei Salben und anderen dermatotherapeutischen Mitteln*. Die gebräuchlichen Salben u. Lsgg. zeigen, sowohl nach der Titriermethode wie nach der $[\text{H}^+]$ untersucht, erhebliche Verschiedenheiten in der chem. Endrk. Das Blutserum von Ekzemkranken zeigt Verschiedenheiten in der pH , die zwischen 8,0 u. 7,0 schwanken können. Das lokal entnommene Ekzemsrum zeigt Verschiedenheiten in der pH , die zwischen 7,6 u. 6,0 schwanken. Es erscheint notwendig, die Rk. der Salben u. therapeut. Mittel mindestens bei akuten Prozessen auf der Haut der Rk. der erkrankten Hautstelle anzupassen. (Klin. Wehschr. 5. 1794 bis 1797. Düsseldorf, Mediz. Akademie.)

FRANK.

Alfred Loeser, Berlin, *Herstellung von Antigonorrhoe-frischvaccinen* durch langsames Abtöten von Reinkulturen sogenannter vaccinefester Gonokokkenstämme, die von einem subakut oder leicht chron. erkrankten, ein oder mehrmals mit Frischvaccinen injizierten menschlichen Individuum stammen, 1. dad. gek., daß die Züchtung in einem menschliches u. tier. Eiwciß enthaltenden, vorzugsweise aus aus sterilem Mutterkuchen gewonnenem Preßsaft, etwa $\frac{1}{3}$ frischer Ascitesfl. u. etwa $\frac{1}{10}$ frischem Tierblut, z. B. Hammelblut, bestehenden Nährboden vorgenommen wird. — 2. dad. gek., daß bei der langsamen Abtötung der Gonokokkenkulturen durch Austrocknung auf einem Gewebestoff die Kulturen auf einen in einer Ampulle vorgesehene Seidenfaden aufgestrichen werden, worauf man die Ampulle schließt u. die Gonokokken absterben läßt. — Z. B. geht man von einer 2 Monate alten *Cervixgonorrhoe* aus, gibt in Abständen von 3 Tagen 2—3 Injektionen von Gonokokkenvaccine in die Cervixmuskulatur u. züchtet dann aus den in der Cervix noch vorhandenen Gonokokken. Diese werden mit schleimigem oder eitrigem Sekret entnommen u. auf den Nährboden in der Weise ausgesät, daß von dem Schleim u. Eiter immer größere Mengen mit auf die Zuchtplatte kommen. Wesentlich ist die Ggw. von tier. Eiweiß im Nährboden. Die Gonokokken sind schon makroskop. gut erkennbar, so daß die nach 24 Stdn. abgeschieden u. auf gleichem oder *Ascites-Löwinthalschem* Nährboden rein gezüchtet werden können. Sie dürfen aber nicht über mehr als 3 Platten gegangen sein, um nicht an Vitalität zu verlieren u. als frisch bezeichnet werden zu können. Diese Kulturen aus vaccinefesten Stämmen werden nun zweckmäßig in eine mit 0,2% ig. Lsg. von *8-Oxy-7-jodchinolin-5-sulfosäure* versetzte physiol. NaCl-Lsg. gebracht. In dieser Fl. sterben die Gonokokken langsam ab. Eine Injektion mit einer Frischvaccine aus so gewonnenen vaccinefesten oder insensiblen Gonokokken heilt in den meisten Fällen auch schwere u. hartnäckige Fälle männlicher oder weiblicher Gonorrhoe. — Bei Herst. von *Trockenvaccinen* werden die von der Platte abgeschabten Gonokokken mit einer Pt-Öse an einem dünnen Seidenfaden abgestrichen, u. zwar 6 große Ösen. Die Seidenfäden hängen zunächst in einer unten noch nicht zugeschmolzenen Ampulle aus dunklem oder braunem Glase, die nach dem Ankleben der Kulturen zugeschmolzen wird. Durch Verdunsten der Fl. werden die Kulturen starr, bleiben an dem Seiden-

faden hängen oder fallen auf die Glaswand u. sterben in der Ampulle spätestens innerhalb 24 Stdn. langsam ab. Zum Gebrauch der Trockenkulturen wird der Inhalt der geöffneten Ampulle durch langsames Beklopfen der Glaswände u. Abstreichen des Fadens in 3 ccm einer sterilen NaCl-Lsg. gebracht u. geschüttelt. Je 0,5 u. 1 ccm werden zur Injektion benutzt. (D. R. P. 434 751 Kl. 30h vom 8/11. 1925, ausg. 2/10. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

Winthrop Chemical Company, Inc., New York, V. St. A., übert. von: **Emil Impens**, Vohwinkel b. Elberfeld, *Herstellung von Abführmitteln*. Man mischt 1,8-Dioxyanthrachinon mit $MgCO_3$ bzw. MgO durch Vermahlen u. preßt das Gemisch zu Tabletten. — Die gelblichweißen Tabletten nehmen bald infolge B. des *Mg-Lackes* des Dioxyanthrachinons eine rote Färbung an. Durch den Zusatz von $MgCO_3$ bzw. MgO wird die laxative Wrkg. des 1,8-Dioxyanthrachinons wesentlich gesteigert. So hat ein Gemisch aus 0,1 g 1,8-Dioxyanthrachinon u. 0,2 g $MgCO_3$ bzw. MgO die gleiche Wrkg. wie Dosen von 0,2—0,3 g des reinen Dioxyanthrachinons. Dies ist bei gegen derartige Laxativa empfindlichen Patienten von Bedeutung. (A. P. P. 1 586 039 u. 1 586 040 vom 15/5. 1925, ausg. 25/5. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

Rudolf Otto, Frankfurt a. M., *Darstellung einer kolloidalen jodhaltigen Wismut-hydroxyldlösung*, dad. gek., daß man auf organ. Bi-Verbb., wie Bi-Citrat, in Ggw. von Disacchariden u. J Alkali einwirken läßt. — Z. B. wird eine Suspension von Bi-Citrat in dest. W. mit 30%ig. NaOH versetzt, eine wss. Zuckerlsg. sowie eine wss. KJ-Lsg. dazugegeben u. das Ganze bis zur völligen Lsg. erhitzt. Der J-haltigen kolloidalen $Bi(OH)_3$ -Lsg. setzt man NaOH bis zur beinahe völlig neutralen Rk. hinzu, filtriert u. unterwirft die Lsg. der Sterilisation. Die pH der Lsg. soll größer als 10^{-7} sein. Das Bi-Citrat läßt sich auch durch Bi-Tartrat ersetzen. Das als *Antilueticum* therapeut. verwendbare Prod. wird intramuskulär ohne schädliche Nebenwrkgg. an den Injektionsstellen u. ohne B. großklumpiger Ndd. in den Muskelfasern, injiziert. Die Ausfällung des Bi im Serum erfolgt allmählich in gleichmäßig fein verteilter Form. Das J dient zur Verstärkung der therapeut. Wrkg. Die Aufbewahrung der Lsg. erfolgt in dunklen Gefäßen. (D. R. P. 434 935 Kl. 30h vom 27/4. 1924, ausg. 5/10. 1926.)

Zschimmer & Schwarz Chemische Fabrik Dörlau, Greiz-Dörlau, *Darstellung eines Perubalsamersatzes* gemäß D. R. P. 419 732, dad. gek., daß die harzartigen Verbb. der Kresotinsäuren mit Benzoylradikalen in dem bei der Campherraffinerie gewonnenen dicken Campheröl gel. werden. — Das bei der Reinigung von Campher entstehende dicke Öl, *blaues* oder *grünes Campheröl*, D. 0,960—0,970, Kp. 240—270°, hat bei einem milden aber durchaus angenehmen gewürzhaften Geruch antisept. u. vor allem antiparasitäre Eigenschaften ohne hautreizende oder tox. Wrkg. Die harzartigen Benzoylderivv. der Kresotinsäuren sind in ihm ll. Z. B. werden 30 Teile der harzartigen Verbb. in 70 Teilen dickem Campheröl gel. Zu der Lsg. kann man außerdem Benzoesäurebenzylester oder $C_6H_5CH_2-OH$ setzen. Man erhält auch hier haltbare therapeut. verwendbare *Balsame* von besserer Verarbeitungsfähigkeit als des echten Perubalsams. (D. R. P. 434 752 Kl. 30 h vom 1/9. 1925, ausg. 1/10. 1926. Zus. zu D. R. P. 419732; C. 1926. I. 727.)

SCHOTTLÄNDER.

Robert Vogel, Hamburg, *Herstellung einer zum Tamponieren von Wunden geeigneten Masse*. Zu dem Ref. nach D. R. P. 424 844; C. 1926. II. 1074, ist nachzutragen, daß als desinfizierend wirkende Zusatzstoffe zu der Tamponmasse sich besonders *Derivv.* des *Chinins*, wie *Eucupindichlorhydrat* oder *Vuzin*, eignen, die in der erforderlichen Konz. weder die Wundgewebe schädigen noch die Gerinnungsvorgänge stören. (Schwz. P. 115 213 vom 15/1. 1925, ausg. 16/6. 1926. D. Priort. 19/2. u. 9/8. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Texas Gulf Sulphur Co., Bay City, Texas, übert. von: **William Hoffman Kobbé**, New York, V. St. A., *Haarwaschmittel*, bestehend aus einer Lsg. von S in Olivenöl u. einer wss. alkoh. Seifenlsg. — Z. B. wird reines Olivenöl bei 15° mit reinem, fein

gepulvertem S versetzt, das Gemisch gut durchgerührt u. ca. 3 Stdn. stehen gelassen. Hierbei setzt sich der überschüssige S ab u. wird von der klaren Olivenöl-S-Lsg., enthaltend 2% S, abdekantiert. Zum Gebrauch wird das Kopfhaut mit der Lsg. gesätt. u. alsdann eine wss.-alkoh. Seifenslg. mit dem Haar verrieben. Hierbei wird das Olivenöl emulgiert u. der S in kolloider Form ausgefällt. Er dringt so besser in die Poren der Kopfhaut ein als der gewöhnliche amorphe S. Das Prod. dient zur Behandlung von Erkrankungen der Kopfhaut. (A. P. 1 600 340 vom 3/4. 1924, ausg. 21/9. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

Andreas Heb, Kaiserslautern, *Mittel zur Vertilgung der Kopflaus* u. deren Brut, bestehend aus 30 Gewichtsteilen Haaröl, 20 Gewichtsteilen Tannenzapfenöl 20 Gewichtsteilen reinem, geläutertem Terpentin u. 20 Gewichtsteilen 90%ig. A., welche Mischung 1 Stde. lang gedämpft, dann filtriert u. langsam abgekühlt wird u. der nach Wunsch ein Duftstoff beigemischt wird. — Das Mittel tötet im Gegensatz zu bekannten Prodd. auch die *Kopflausbrut*, die sogenannten Nisse, ab. (D. R. P. 435 553 Kl. 451 vom 12/8. 1925, ausg. 12/10. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

Georges Eugene Edmé Crosnier, Rouen, Frankreich, *Desinfektions- und geruch- beseitigendes Mittel*, bestehend aus *p*-phenolsulfosaurem Zink, einem zweiten Zinksalz, vorzugsweise $ZnSO_4$ u. einem Alkaliacetat, z. B. 50 g *p*-phenolsulfosaurem Zn, 250 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ u. 20 g $C_2H_3O_2Na$. (A. P. 1 593 485 vom 21/8. 1925, ausg. 20/7. 1926.)

KÜHLING.

G. Analyse. Laboratorium.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Poul Brandt Rehberg, *Die Bestimmung von Chlor in Blut und Gewebe durch Mikrotitration*. Zu 0,1 ccm von 0,15-n. Silbernitrat werden 0,5 ccm konz. Salpetersäure hinzugefügt, dazu kommen 0,1 ccm Blut oder Blutplasma mit Hilfe einer $2 \times$ mit W. durchgespülten Pipette von bestimmtem Durchmesser u. schließlich noch 0,5 ccm H_2O_2 . Darauf wird das Glas mit einem Reagensglas geschlossen, der Inhalt durchgeschüttelt u. das Ganze ins Wasserbad gestellt. Plasma erhitzt man etwa 1, Blut 2—3 Stdn. Die Mischung hat jetzt eine klare, gelbe Farbe u. ist zur Titration fertig. Man gibt nun noch 0,1 ccm konz. Eisenalaunlg. u. 1 ccm Ä. hinzu u. titriert mit 0,1-n. Thiocyanat. Dabei wird die Lsg. von einem Luftstrom durchmischt, der einem bis auf den Grund des Gefäßes reichenden Rohre entweicht. Es bildet sich Schwefelsilbercyanat, das zugleich mit dem Chlorsilber durch Verstärkung des Luftstroms in die Ätherschicht getrieben wird. Der Farbumschlag erfolgt plötzlich, das Resultat wird nach folgender Formel berechnet: Chlorgehalt auf 100 ccm Fl.: $(150 \div a) \times 3,55$ mg, wobei *a* den nach der Titration an der Mikroburette abgelesenen Wert in cmm bedeutet. — Parallelbest. ergaben bei Plasma kaum mehr Differenzen als 2—3 mg/100 ccm, bei Blut 10 mg/100 ccm. — Chlorbest. im Gewebe u. zwar an Mückenlarven ergaben gleiche Resultate. (Biochemical Journ. 20. 483—85.) H.-K.

Francis Howard Carr und **Ernest Arthur Price**, *Über dem Vitamin A eigene Farbreaktionen*. Die Vff. gingen von dem Standpunkt aus, daß die Probe eine quantitative u. die erzeugte Farbe dauerhaft genug sein müsse, um eine genaue Beobachtung zu ermöglichen. Sie prüften so folgende Lsgg.: Trichloressigsäure, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $SiCl_4$ u. $POCl_3$. Es tritt meist eine Blaufärbung auf, so daß die Rot- u. Gelbfärbung daneben fast bedeutungslos erscheint. Am geeignetsten für eine exakte Vitamin A-Best. mit Hilfe der Farbrk. halten Vf. eine 30%ig. Lsg. von *Antimontrichlorid* in Chlf., die neben anderen Vorteilen den einer intensiven Blaufärbung aufweist. (Biochemical Journ. 20. 497—501.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

Otto Stiner, *Über Methoden zum Nachweis von Vitaminen*. Vf. erörtert eingehend die bisher bekannten Methoden zum Vitaminnachweis, die chem. Methode

nach BEZSSONOFF u. die biolog. Methoden, u. berichtet dann über eigene Verss. an etwa 60 Meerschweinchen (einschließlich Kontrolltieren), bei denen vitaminfreie oder vitaminarme Ernährung zu Veränderungen der Schneidezähne, Kropf, Geschwüren des Magens u. Zwölffingerdarms, entzündlichen Erscheinungen am Blinddarm, teilweise auch zu Decubitus an Füßen u. Bauchhaut führte. Die große Übereinstimmung in Entstehung u. Wesen der bekannten Vitaminmangelkrankheiten beim Versuchstier u. beim Menschen führt den Vf. zu dem Schluß, daß in der Ätiologie der erwähnten Erkrankungen auch beim Menschen die Avitaminose eine Rolle spiele u. in der Forschung ernsthaft berücksichtigt werden sollte. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 17. 152 bis 159. Bern.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

Paul Fleury und Paul Genevois, *Die Bestimmung der Xanthinbasen im Harn*. Erster Teil. *Kritische Studie über einige Verfahren der Harnsäuretrennung*. Betrachtet werden die Methoden von BELLOCQ SANZEAT, DUCUNG-RANGIN, THIÉRY, SALKOWSKI RONCHÈSE u. DENIGÈS. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 4. 102—11.) ROJAHN.

C. S. Waggoner und C. C. Glover, *Analyse von Lebertranemulsion mit Malzextrakt*. 4—6 g mit 15 g W. schütteln, 50 ccm A. zufügen u. 4—5-mal mit je 50 ccm PAe. ausschütteln. Verdunstungsrückstand +0,5% = Ölgehalt. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 15. 754—55.) ROJAHN.

G. Rollin, *Über einen möglichen Irrtum in der Prüfung des Wismutsubnitrats des Deutschen Arzneibuchs V*. Der As-Nachweis im Bi-Subnitrat wird durch N_2O_5 , das diese Rk. auch gibt, gestört. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 3. 509—11.) ROJAHN.

Luigi Tocco-Tocco, *Über die Wichtigkeit der Strophanthinreaktion bei Einwirkung von Schwefelsäure nach einem neuen Verfahren und die Aufbewahrung von Strophanthussamen*. *Chemische und pharmakologische Untersuchungen über die Beziehungen der Schwefelsäurereaktion und der pharmakologischen Wirkung von Strophanthussamen*. Die H_2SO_4 -Rk. auf Strophanthin wird am deutlichsten vom Endosperm gegeben. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérapie 31. 91—106. 1925; Ber. ges. Physiol. 36. 551—52. Messina, Istit. di farmacol. sperim. e di terapia Ref. RENNER.) OPPENH.

George W. Hargreaves, *Die Darstellung von Chinolin-o-chinon und seine Beziehung zur Thalleiochinreaktion*. Da ein vom Vf. dargestelltes chloriertes Chinolin-o-chinon die Thalleiochin-Rk. gibt, führt Vf. auch beim Chinin diese Rk. auf B. eines ähnlichen Prod. zurück. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 15. 750—53.) ROJAHN.

Svenska Aktiebolaget Mono (Erfinder: **Olof Rodhe**), Stockholm, *Gasanalytischer Apparat mit in den Absorptionsraum eingesetztem, von diesem durch einen ringförmigen Gasdurchflußraum getrenntem Gasmefßraum*, 1. dad. gek., daß dieser ringförmige Raum zur Überführung der abgemessenen Gasmenge in den Absorptionsraum dient u. mit einer ringförmigen Flüssigkeitssperre versehen ist. — 2. dad. gek., daß die ringförmige Flüssigkeitssperre aus einer rings um den Gas auffangraum angeordneten, mit einer Fl. gefüllten Schale besteht, in die die unteren Enden der inneren Abschlußwände des Absorptionsraumes tauchen. — Verschraubungen u. Dichtungen kommen in Fortfall. (D. R. P. 434 996 Kl. 421 vom 4/6. 1924, ausg. 6/10. 1926.) KÜHLING.

Grasselli Chemical Co., übert. von: **John C. Boertlein**, Cleveland, V. St. A., *Analytische Vorrichtung*. In der Mitte u. in der Nähe des Bodens eines geschlossenen Gefäßes ist ein Dewargefäß, seitlich u. oberhalb von diesem sind 2 zylindr. Gefäße angeordnet, welche in der Mitte des Bodens Überläufe enthalten, durch welche in die Zylinder gegossene Fl., deren Temp. in den Zylindern gemessen wird, durch ein Y-förmiges Rohr in das Dewargefäß fließen, in dem die Temp. der Mischung bestimmt wird. Die Vorr. dient z. B. zur Best. des Gehaltes von *Oleum* an SO_2 . Zu diesem Zweck wird das zu untersuchende *Oleum* in den einen Zylinder, in den anderen Zylinder verd. H_2SO_4 gegossen u., wie erwähnt, die Temp. der eingegossenen Fl. u. ihrer Mischung bestimmt. (A. P. 1 594 593 vom 1/3. 1924, ausg. 3/8. 1926.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

C. S. W. Grice und **A. G. Gulliford**, *Die Entdeckung schlagender Wetter auf elektrischem Wege*. Beschreibung von GULLIFORDS Anzeiger schlagender Wetter, der auf dem Vorhandensein eines, mit der elektr. Handlampe in Verb. gebrachten Pt-Drahtes von bestimmten Dimensionen beruht, welcher bei Überschreitung eines gewissen Gehalts der Grubenluft an CH₄ (3%) schm. (Fuel 5. 364—68. Sheffield.) BÖ.

J. A. Turner und **L. R. Thompson**, *Gesundheitsgefahren in den Messinggießereien*. 22 Fabriken verschiedener Größe u. Alters wurden auf die Gefahren für die Arbeiter hin untersucht. Es werden die Beleuchtung, die Ventilation, der Staub, der Zinkdampf, die Gefahren im Kernraum u. im Putzraum besprochen. Der Prozentsatz der durch Zinkdampf beschädigten Arbeiter schwankte je nach ihrer Tätigkeit in der Gießerei von 43—68%. (Metal Ind. [New York] 24. 375—76. Metal Ind. [London] 29. 362—64.) WILKE.

Heinz Lange, *Die nitrosen Gase, ihre Gefahren und Verhütung*. Vf. beschreibt die Entstehung von NO bzw. NO₂ im Betriebe, die Wrkg. dieser auf die menschlichen Organe, Maßnahmen zur Verhütung von Vergiftungen u. zuletzt eine sachgemäße Behandlung u. Zus. sogenannter „Brennen“. (Metall 1926. 161—62. Berlin.) LÜDER.

Wollin, *Neuartige Atemschutzgeräte und ihre Verwendung in Gaswerksbetrieben*. Der im Filter des „Degea-CO-Geräts“ enthaltene Katalysator oxydiert mit Hilfe des O₂ der Luft das eingeatmete CO zu CO₂ u. macht es dadurch unschädlich. Das Gerät genügt bis zu 6% CO-Gehalt. Die Gebrauchsdauer kann nur bei ganz besonders ungünstigen Umständen 15 Stdn. nicht erreichen. Trockenheit der Außenluft fördert die durch Lagerung auch nach Gebrauch nicht beeinträchtigte Lebensdauer des Filters. Ein charakterist. Geruch macht die beginnende Unwirksamkeit mittels einer besonderen Vorr. bemerkbar. Wegen des verhältnismäßig großen Umfangs des Filters muß dasselbe an geeigneter Stelle umgeschnallt u. durch einen Schlauch mit der Maske verbunden werden. (Ztschr. Ver. Gas- u. Wasserfachmänner Öst. 66. 155—57. Berlin.) WO.

J. T. Ryan, *Gasmasken und Respiratoren für Metallbergwerke*. Im Anschluß an das im Kriege zur Zerstörung von CO in den Gasmasken benutzte Hopcalit ist eine für alle Fälle genügende Gasmaske hergestellt worden. Sie schützt gegen CO u. jede Gasmischung, wie sie in Bergwerken, Hütten u. Fabriken vorkommen können, vorausgesetzt, daß eine Flamme in dem Gemisch noch brennen kann. Über der Erde schützt sie gegen Luftmischungen, die saure Gase, organ. Dämpfe, 2% CO, 3% NH₃ oder nicht mehr als 2% der giftigen Gesamtgase, wenn mehr als ein Gas vorhanden ist, enthält. Der Gasmaskeneinsatz ist mit 6 Schichten Chemikalien gefüllt, die durch Drahtsiebe u. Baumwollfilter getrennt sind. Die ersten 3 Chemikalienschichten vom Boden ab gerechnet absorbieren alle Gase mit Ausnahme von CO. Die Baumwollfilter halten den Rauch u. Schmutz zurück. Über der dritten Schicht ist geschmolzenes CaCl₂, um den Hopcalit (die 5. Schicht) von Feuchtigkeit frei zu halten, die die katalyt. Tätigkeit beim Überführen von CO in CO₂ herabsetzt. Die 6. Schicht ist wieder CaCl₂, um den Hopcalit auch von oben zu schützen. Während die anderen Schichten sich allmählich erschöpfen, ist Hopcalit in Luft mit bis zu 5% CO lange Zeit wirksam. (Mining and Metall 7. 384—88. Pittsburgh [Pa.]). WIL.

Georg Lockemann, *Haffkrankheit und Arsennachweis*. Vf. hat bei Unters. von 9 Haffwasserproben 1925 ungefähr dieselben As-Befunde gehabt wie JUCKENACK u. BRÜNING (S. 1311), hat aber nachgewiesen, daß die gefundenen As-Mengen aus Chemikalien u. Glasgeräten stammten. (Chem.-Ztg. 50. 701—02. Berlin.) JUNG.

Robert Meldau, *Neue Mittel zur großtechnischen Luftentkeimung*. Die bisher eingeführten Luftreinigerungsverf. sind für die Großtechnik wegen unerwünschter

Nebenwrkkg. (Geruch, Giftigkeit, Unbeständigkeit gegen Witterung, Feuersgefahr, Verschleiß usw.) ungeeignet. Der Deutschen Luftfilterbauges. Berlin ist es im Zusammenarbeiten mit Prof. Gräfin VON LINDEN-BONN gelungen, eine Keimbildung u. Tötung durch die besondere Ausbildung der bekannten *ViscinfILTER* u. des *Zyklons* zu erreichen. Beim 1. Verf. wird das Filter zur Keimtötung einschließlich Zellen u. Rahmen stark verkupfert u. die Filterschicht mit einer keimtötenden viscosen Fl. dünn überzogen; beim 2. Verf. benutzt man einen gläsernen Zyklon, ausgehend von der Erkenntnis, daß vom Luftstrom bestrichene elektr. gut isolierte Glasoberflächen auch bei geringer Luftgeschwindigkeit entkeimend wirken. (Gesundheitsingenieur 49. 597—601. Berlin-Charlottenburg.) SPLITZGERBER.

Gesellschaft für praktische Geophysik m. b. H., Freiburg i. Br., *Feststellung eines höheren Gehalts von Methan und Kohlensäure in Bergwerken*, dad. gek., daß größere Mengen dieser Gase wie z. B. CO₂ dadurch festgestellt werden, daß ein Kohlenflöz bei seiner elektr. Messung einen größeren Widerstand als ein gasarmes u. mithin feuchtes Flöz ergibt, infolge der Verhinderung der Aufnahme von W. in das Netzwerk der Kohle durch die absorbierte CO₂. — Man legt z. B. eine Elektrode an das zu prüfende Flöz u. eine andere in größerem Abstand an einen feuchte Kohle enthaltenden Stollen. (D. R. P. 434 259 Kl. 74b vom 11/3. 1924, ausg. 21/9. 1926.) KÜHLING.

Anton Weiler, Coblenz, *Trocknung von Grubenwettern*, 1. dad. gek., daß die Trocknung in nächster Nähe der Arbeitspunkte vorgenommen wird, wobei der wasserentziehende Stoff in verschließbaren Fördergefäßen oder in ebensolchen Behältern, die auf Förderwagen Platz finden, untergebracht ist. — 2. Vorr., bestehend aus einem Förderwagen mit aufklappbaren Stirnwänden, herausziehbaren Horden zur Aufnahme des wasserentziehenden Stoffes u. einem Sammelbehälter mit Zapfhahn für die abtropfenden gelösten Stoffe. (D. R. P. 434 678 Kl. 5d vom 2/7. 1925, ausg. 29/9. 1926.) KAUSCH.

Friedrich Kerschbaum, Frankfurt a. M., *Füllung von Gasschutzapparaten*, bestehend aus einer Lage von Adsorptionsmitteln (bas. ZnCO₃) für die Reizgase u. einer weiteren (aktive Kohle) für giftige Gase (HCN). Die erstgenannte Lage wird vor der zweiten entgast. (A. P. 1595788 vom 13/4. 1926, ausg. 10/8. 1926. D. Prior. 11/4. 1925.) KAUSCH.

Standard Development Company, Delaw., übert. von: **Louis Burgess**, Jersey City, N. J., V. St. A., *Schaum für Feuerlöschzwecke*, welcher dadurch erhalten wird, daß man eine wss. Al₂(SO₄)₃-Lsg. mit einer wss. NaHCO₃-Lsg. u. etwa 1/2% des bei der Mineralölraffination mittels H₂SO₄ erhaltenen Schlammes vermischt. (A. P. 1 599 006 vom 21/11. 1924, ausg. 7/9. 1926.) OELKER.

III. Elektrotechnik.

Licerio Arnalot Carrera, Barcelona, Spanien, *Verfahren zur elektrolytischen Zerlegung von Salzlösungen*. (D. R. P. 434 982 Kl. 12h vom 18/11. 1923, ausg. 5/10. 1926. Span. Prior. 18/11. 1922. — C. 1924. I. 1574.) KAUSCH.

Edmund O. Schweitzer und **Alfred Herz**, Chicago, V. St. A., *Herstellung von Isoliermassen*. Aus Asbest u. Zement hergestellte Formstücke werden in Mineralöl, zweckmäßig Transformatoröl gekocht. Durch diese Behandlung wird die Isolierfähigkeit der Massen erhöht, vielleicht infolge Austreibens von Krystallisationswasser. (A. P. 1 595 360 vom 1/10. 1919, ausg. 10/8. 1926.) KÜHLING.

Cutler-Hammer Mfg. Co., übert. von: **Clarence A. Nash**, *Plastische Masse*. Man vermischt Steinkohlenteerpech, Stearinpech u. einen asphaltartigen Körper, wie Gilsonit, unter Erwärmen u. Rühren, läßt abkühlen, gibt Ricinusöl u. bei weiterem Abkühlen Bzl. zu; man vermischt dann mit einem indifferenten Füllmittel, wie Asbestpulver, u. einem Vulkanisationsmittel, wie Schwefel, hierauf wird geformt u. erwärmt; an Stelle des Ricinusöls kann man auch andere vulkanisierbare Öle verwenden. Die

Mischung dient als *elektrisches Isoliermittel*. (A. P. 1 596 760 vom 19/7. 1920, ausg. 17/8. 1926.) FRANZ.

Felten & Guillaume Carlswerk A.-G., Köln-Mülheim, *Isolierende, Papier enthaltende Schichten verschiedener Dielektrizitätskonstante*. Die Staffelung der DEE. wird durch Staffelung des Raumgewichtes der Schichten infolge verschiedener mechan. Verdichtung des als Isolierstoff verwendeten Papiers erzielt. Es wird um so stärker verdichtetes Papier benutzt, je näher die betreffende Schicht dem Stromleiter liegt. (Schwz. P. 116 013 vom 18/8. 1925, ausg. 2/8. 1926. D. Prior. 27/1. 1925.) KÜHLING.

Paul Guhlemann, St. Gallen, *Herstellung einer Masse zum Reparieren von Gummipartikeln, sowie zur Herstellung von Gebrauchs- und Isolationsgegenständen*. Eine Celluloidlag. wird mit einem faserigen Stoff gemischt. (Schwz. P. 116 363 vom 22/5. 1925, ausg. 16/8. 1926.) THIEL.

National Carbon Company, Inc., übert. von: **Raymond C. Benner**, Bayside, New York, und **Harry H. Thompson**, Cleveland, Ohio, V. St. A., *In der Wärme plastische Masse*. Man vermischt Kolophonium mit Leinöl, Paraffinwachs u. Graphit; die Mischung dient zum Überziehen von Metallelektroden für Trockenelemente. (A. P. 1 594 810 vom 2/7. 1923, ausg. 3/8. 1926.) FRANZ.

Patent-Treuhand Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H. (Erfinder: **Hans Ewest** und **Walter Schallreuter**), Berlin, *Elektrische Leuchtröhre mit Kohlensäurefüllung u. beim Betriebe gasnachliefernder Substanz, die in der Röhre, u. zwar zweckmäßig auf der Elektrode oder in Hohlräumen derselben angebracht ist, 1. dad. gek., daß die gasnachliefernde Substanz aus MgCO₃ oder aus einem bei gleicher Temp. einen Zersetzungsdruck von gleicher Größenordnung aufweisenden verwandten Carbonat, wie BeCO₃, CaCO₃, Dolomit u. dgl. besteht. — 2. dad. gek., daß Mischungen oder Verbb. von MgCO₃ mit verwandten anderen Carbonaten Verwendung finden. — Die Erfindung betrifft Leuchtröhren, welche zwecks Erzielung tageslichtartiger Wrkgg. mit CO₂ gefüllt sind.* (D. R. P. 434 417 Kl. 21 f vom 5/2. 1925, ausg. 24/9. 1926.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvanien, übert. von: **Anton Lederer**, Wien, *Bearbeitung hochschmelzender Metalle*. Bei der Verarbeitung von W, Mo u. dgl. zu Stäben, Drähten o. dgl., vorzugsweise zu Fäden für elektr. Glühlampen erfolgt die (mechan.) Bearbeitung der Metalle bei Rotgluthitze in Absätzen u. zwischen den einzelnen Absätzen wird das Metall kurze Zeit auf höhere, etwa 1000° betragende Temp. erhitzt. Es werden sehr gleichmäßige fehlerfreie Erzeugnisse erhalten. (A. P. 1 593 181 vom 26/8. 1921, ausg. 20/7. 1926. Oe. Prior. 29/12. 1915.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., Bloomfield, V. St. A., *Entfernung von Gas- und Dampfresten aus Elektronenröhren*. In die Röhren werden, zweckmäßig an eine der Elektroden, ein oder mehrere Elemente der Cergruppe, La, Ce, Pr, Nd oder Sa oder eine Legierung der Metalle, besonders die unter dem Namen Mischmetall bekannte, vorzugsweise Co neben La enthaltende Legierung gebracht. Diese Stoffe haben außer der Entfernung schädlicher Gas- u. Dampfreste noch die Wrkg., die Entsendung von Elektronen auch ohne vorheriges Erhitzen der Elektroden zu begünstigen. (Schwz. P. 114 990 vom 1/12. 1924, ausg. 17/5. 1926. A. Prior. 8/12. 1923.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., Bloomfield, V. St. A., *Herstellung gasgefüllter Glühlampen*. Bei gasgefüllten Glühlampen, welche als Reinigungsmittel sauerstofffreie organ. Verb., wie Diphenyl, Carbazol, Anthracen oder organ. Verb. mit festgebundenem O₂, wie Krystallviolett, enthalten, wird der Gasfüllung bis zu 10% H₂ beigefügt, um die B. von Carbiden auf den Fäden u. das Brüchigwerden der letzteren zu vermeiden. Das zur Füllung dienende Gas wird mittels P₂O₅, glühenden Cu u. NaOH von Feuchtigkeit, O₂ u. CO₂ befreit. (Schwz. P. 114 997 vom 20/11. 1924, ausg. 17/5. 1926.) KÜHL.

Fritz Ehrhardt, Baden-Baden, *Herstellung eines Füllelementes*, dad. gek., daß die mit einer Wickelung aus capillarem Stoff, wie Mullbinden u. dgl., versehenen Elek-

trodenpuppen in eine reversible kolloide Lsg. bis zur Sättigung eingetaucht u. dann getrocknet werden. — Das Verf. gestattet die gleichmäßige Verteilung des Elektrolyten u. seine genügende Verfestigung. (D. R. P. 435 028 Kl. 21 b vom 7/10. 1924, ausg. 6/10. 1926.) KÜHLING.

Soc. an. Le Carbone, Levallois-Perret, *Galvanische Batterien*. Die Einzelteile des Depolarisators werden mit einem für Pfl. undurchdringlichen Häutchen überzogen u. der Elektrolyt wird mittels Stärke, Agar, Gummi arabicum, Holzmehl o. dgl. verdickt. Als Depolarisator kann gepulverte Holzkohle dienen, welche mit einer pektinierbaren kolloiden Lsg. oder mit Paraffin überzogen wird. (E. P. 255 426 vom 1/6. 1926, Auszug veröff. 15/9. 1926. Prior. 17/7. 1925.) KÜHLING.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Elektrolytische Zellen*. Jedes Paar der Zellen enthält eine positive Elektrode u. zwei diese umgebende negative Elektroden u. Elektrolytmassen zwischen den 3 Elektroden. Die Zellgruppen sind in einem Behälter, der einen Isolierstoff enthält, untergebracht. Die Elektroden zeigen kon. Gestalt. (F. P. 610 908 vom 9/11. 1925, ausg. 16/9. 1926. A. Prior. 10/11. 1924.) KAUSCH.

Gebrüder Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg, *Elektrischer Widerstand, der Silicium und Kohlenstoff enthält*. Die Kontaktstellen der z. B. aus Silit bestehenden Widerstände werden zwecks auch bei schroffem Temperaturwechsel widerstandsfähiger Stromzuführung mit einem nach dem Metallspritzverf. aufgebrachtten Überzug einer Chromnickellegierung versehen. Zweckmäßig ordnet man unter diesem Überzug eine Silberschicht, über dem Überzug eine Schicht von Ag oder Al an. (Schwz. P. 116 016 vom 27/2. 1925, ausg. 2/8. 1926. D. Prior. 12/5. 1924.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

Bruno Waeser, *Die Entwicklung der Industrie der Sauerstoffpräparate*. Kurze Übersicht über Herst. u. Verwendung von BaO_2 , Na_2O_2 , *Persulfaten* ($K_2S_2O_8$ u. $(NH_4)_2S_2O_8$), u. *Perborat* ($NaBO_3 \cdot 4H_2O$). (Metallbörse 16. 2186—87. Berlin.) BEH.

E. Lopatto, *Über Intensifizierung des Kammersystems der Winnitzer Superphosphatfabrik*. Beim Kammerprozeß der H_2SO_4 -Fabrikation wurde eine erhöhte Ausbeute von H_2SO_4 u. ein geringerer Verlust von HNO_3 erreicht. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 752—55.) BIKERMAN.

Bruno Waeser, *Die Bindung von Luftstickstoff als Cyanid*. Die seit langem bekannte B. von Cyanid aus alkaligetränkter Kohle u. N_2 bei hohen Temp. ist in letzter Zeit an mehreren Orten (Holland, England, U. S. A.) erfolgreich zur techn. Darst. von *Alkalicyanid* verwandt worden. Alle Verf. beruhen auf der Umsetzung *Alkalicarbonat* mit *Kohle* im N_2 -Strom bei etwa 900—1000° in Ggw. von Fe als Katalysator, wobei sich Alkalicyanid u. CO bilden. Das Cyanid wird aus den Endmassen ausgeschmolzen, ausgelaugt oder abdest. Angewandt werden Na_2CO_3 , K_2CO_3 oder Gemische beider. Maßgebend für den Verlauf des Prozesses sind: die Form des Alkali-Kohlegemisches (Briketts, Pulver usw.), die Feinheit der Verteilung des Fe, die Geschwindigkeit des N_2 -Stromes. Unter günstigen Bedingungen kann in 30—60 Min. Arbeitsdauer 100% Umsatz erzielt werden. Statt Alkalicarbonat kann auch $BaCO_3$ verwandt werden, das mit Kohle stark gepreßt bei 1400° in 15 Min. etwa 60% Cyanid gibt. — Das gebildete Cyanid wird auf *Reincyanid* verarbeitet oder zur *Pflanzenschädlingbekämpfung* gebraucht. — Das Cyanid ließe sich auch zur Darst. von NH_3 verwenden, indem es unter Druck mit sd. W. behandelt wird. Es entstehen NH_3 , Na_2CO_3 -Lsg., H_2 u. CO. Durch Verbrennen von H_2 u. CO mit Luft ließe sich leicht das für die Cyanisierung erforderliche N_2 rein gewinnen. Techn. u. wirtschaftlich nachteilig ist es jedoch, daß das Na_2CO_3 in verd. Lsg. zurückgewonnen wird. In dieser Hinsicht wäre die Anwendung von $BaCO_3$ vorteilhafter. Auch zeigen die Arbeiten von HARA u. MIURA (The technology reports of the Tôhoku imp. univ. 4. 29;

C. 1925. II. 1300), daß sich BaCO_3 mit Na_2SO_4 (oder NaCl), Kohle u. Fe gemischt schon bei 1000° in kurzer Zeit mit guter Ausbeute azotieren läßt. — Bei der Verarbeitung der aus diesem Verf. stammenden BaSO_4 - (oder BaCl_2 -)- NaCN -Laugen auf NH_3 lassen sich außerdem wertvolle Nebenprodd. (*Blanc fixe*, NH_4Cl usw.) gewinnen. Die NH_3 -Darst. über Cyanid erscheint daher diskutabel. (Metallbörse 16. 2073—74.) KANGRO.

P. Firmin, Vergleich der verschiedenen Verfahren zur unmittelbaren Synthese des Ammoniaks. (Vgl. S. 91.) (Ind. chimique 13. 154—57. 252—54.) PFLÜCKE.

J. M. Porter, Fortschritte in der Technologie des Gipses bzgl. der Gewinnung u. Verarbeitung des Rohmaterials während der letzten 10 Jahre. (Chem. Metallurg. Engineering 33. 549—50.) SIEBERT.

P. Grigoriev, Ton als Adsorbens. Die amerikan. Entfärbungspulver, wie Floridaerde usw., werden mit Erfolg durch russ. Ton ersetzt. — Chem. Zus. des Tons gibt keine Auskunft über seine Adsorptionsfähigkeit. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 731 bis 733.) BIKERMAN.

C. Still, Recklinghausen, übert. von: Gesellschaft für Kohlentechnik, Eving b. Dortmund, Schwefel. Um reinen S aus Rohstoffen, die freien S enthalten, zu gewinnen, werden letztere mit einer Alkalisulfidlg. behandelt, die erzeugte Alkalithiosulfatlg. wird abgetrennt u. der S daraus in bekannter Weise in Freiheit gesetzt. (E. P. 256 638 vom 6/8. 1926, Auszug veröff. 6/10. 1926. Prior. 6/8. 1925.) KAU.

Louis Rigal, Frankreich (Haute-Garonne), Vorrichtung zur Erzeugung von schwefeliger Säure, welche aus einem Verbrennungsraum für S besteht, der einerseits mit einer Luftzuführungseinrichtung u. andererseits mit einer Leitung verbunden ist, welche die SO_2 den damit zu behandelnden Gegenständen, wie Weinfässern o. dgl. zuführt. (F. P. 609 849 vom 6/5. 1925, ausg. 25/8. 1926.) OELKER.

Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H., Köln a. Rh., und Hermann Oehme, Köln-Kalk, Herstellung von Natriumsulfid und Chlorammonium durch Umsetzung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ u. NaCl , 1. dad. gek., daß man nach Abscheidung des Na_2SO_3 in der Hitze das in der NH_4Cl -Lsg. enthaltene Na_2SO_3 ganz oder teilweise in NaHSO_3 umwandelt u. die NaHSO_3 -haltige NH_4Cl -Lsg. auf eine Temp. unterhalb 35° abkühlt. — 2. dad. gek., daß man in der unterhalb 35° abgekühlten Lsg. NaCl auflöst. (D. R. P. 434 983 Kl. 12i vom 7/7. 1925, ausg. 6/10. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Hahn, Leverkusen b. Köln a. Rh.), Herstellung von Schwefelsäure. Abänderung des durch D. R. P. 427 650 geschützten Verf. zur Herst. von H_2SO_4 , dad. gek., daß man an Stelle von Pt andere Kontaktstoffe verwendet. (D. R. P. 434 911 Kl. 12i vom 29/4. 1924, ausg. 5/10. 1926. Zus. zu D. R. P. 427 650; C. 1926. I. 3270.) KAUSCH.

W. Demann, Bochum, Ammoniumsulfat. Abgeschleudertes $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wird zwecks Neutralisation mit einer gesätt., alkalisierten Lsg. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ behandelt, welche durch Behandeln mit H_2S enthaltendem Gaswasser oder einer Alkalisulfidlgg. o. dgl. von Fe befreit u. gefiltert worden ist. Die Alkalisierung der Lsg. des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kann mittels Gaswasser, trockenen NH_3 , Ätz- oder kohlen-sauren Alkalis o. dgl. erfolgen. Aus den während der Neutralisation entweichenden Dämpfen wird durch geeignete Temperaturregelung Pyridin abgetrennt u. an verd. Säure gebunden oder mittels Aktivkohle adsorbiert. (E. P. 255 876 vom 21/7. 1926, Auszug veröff. 22/9. 1926. Prior. 24/7. 1925.) KÜHLING.

T. B. Smith, Linthorpe, Ammoniumsulfat. Rohes $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wird innerhalb eines mit Dampf geheizten Behälters durch ein um eine mittlere Achse drehbares Rührwerk bewegt, welches mit Schaufeln versehen ist, die außer der kreisenden noch eine Eigenbewegung ausüben u. das Salz in innige Berührung mit einem Neutralisationsmittel bringen. (E. P. 256 385 vom 13/7. 1925, ausg. 9/9. 1926.) KÜHLING.

Louis Chevalet, Paris, *Sättiger für die Herstellung von Ammonsulfat*. Der Sättiger besitzt die Form eines geneigt angeordneten, liegenden Halbzylinders. Die Innenwände sind mit Bleiblech ausgeschlagen. Der untere u. obere Teil dieses Bleibelages sind durch Bolzen verbunden. Das entstandene $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ bewegt sich im Gegenstrom zum zugeführten NH_3 . (F. P. 610 936 vom 15/12. 1925, ausg. 16/9. 1926.) KÜHLING.

Camilo Joseph Goodwin, London, *Stickoxyde und Salpetersäure*. (D. R. P. 434 984 Kl. 12i vom 6/9. 1923, ausg. 5/10. 1926. E. Prior. 5/9. 1922. — C. 1924. I. 1250.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Phosphor, Phosphorpenoxyd und Phosphorsäure*. Man führt die aus dem P-Ofen abziehenden Rohgase durch eine Filterkammer, die auf Tempp. oberhalb des Taupunkts des P gehalten wird, worauf sie gegebenenfalls elektr. behandelt werden. (F. P. 610 520 vom 2/2. 1926, ausg. 7/9. 1926. D. Prior. 6/2. 1925.) KAUSCH.

William Koehler, Cleveland, Ohio, *Metallphosphide*. Man vermischt fein verteiltes Metall mit P in fein verteiltem Zustande u. unterwirft das Gemisch einem Druck in einer geeigneten Form. (A. P. 1 599 618 vom 28/2. 1923, ausg. 14/9. 1926.) KAUSCH.

Wladimir Kyber, Berlin-Steglitz, *Gewinnung von Phosphorsäure aus feuchten phosphorhaltigen Generatorgasen*. Verbrennung PH_3 -haltiger Generatorgase oder von PH_3 zu H_3PO_3 , 1. dad. gek., daß die berechnete Menge O_2 oder Luft diesen Gasen bei Tempp. von etwa 100—1000° zugeführt wird u. die gebildete H_3PO_3 -Säure nach der Kondensation durch Erhitzung in H_3PO_4 u. PH_3 umgesetzt wird bei Tempp. um etwa 400°. — 2. dad. gek., daß die dort bezeichnete Zers. der H_3PO_3 so häufig wiederholt wird, daß durchweg H_3PO_4 entsteht, wobei der PH_3 immer wieder von neuem verbrannt wird. — 3. dad. gek., daß zur jedesmaligen Durchführung des Verf. ein gesonderter Kühler u. Kondensator für die H_3PO_3 u. ein Gefäß zum Umwandeln derselben unter Erhitzung nach 1 u. 2 verwandt wird. (D. R. P. 434 922 Kl. 12i vom 29/1. 1926, ausg. 5/10. 1926.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Bernburg Dr. H. Wagner & Co. und Alexis Finkelstein in Bernburg i. Anh., *Herstellung von Phosphorsäure und sauren Phosphaten*, unter gleichzeitiger Gewinnung von Alkali u. tertiärem Phosphat, gek. durch die elektrolyt. Zerlegung von sekundären Alkaliphosphaten oder Alkalipyrophosphaten. (D. R. P. 434 985 Kl. 12i vom 19/6. 1925, ausg. 6/10. 1926.) KAUSCH.

Leonidas Haffner, Chicago, *Elektrische Reinigung von Graphit*. Man elektrolysiert die Verunreinigungen, die in einer Lsg. enthalten sind, in der sich Graphit in Suspension befindet. (A. P. 1 600 730 vom 31/7. 1922, ausg. 21/9. 1926.) KAUSCH.

John J. Naugle, Rye, N. Y., *Behandeln kohlenstoffhaltiger Materialien* zwecks Erzeugung aktiver Kohle. Man erhitzt eine M. solchen Materials so hoch, daß wenigstens ein Teil seines Mineralgehalts schmilzt, worauf die geschmolzenen Teile von der M. geschieden werden. (Can. P. 261 286 vom 13/6. 1924, ausg. 1/6. 1926.) KAUSCH.

George B. Blanchard, Evanston, Ill., *Verpackung von fester Kohlensäure* durch Einschließen in fester Form in ein absorbierendes Material (Gewebe, das mit Eis imprägniert ist). (A. P. 1 600 308 vom 31/10. 1925, ausg. 21/9. 1926.) KAUSCH.

Ferdinand Stein, Deutschland, *Alkali- und Ammoniumsulfat oder ihre Doppelsalze*. MgSO_4 u. CaSO_4 u. gegebenenfalls ein Alkalisulfat oder ein Alkalichlorid oder ein anderes Salz werden mit NH_3 u. CO_2 behandelt, wobei CaCO_3 u. MgCO_3 entstehen. (F. P. 610 906 vom 20/10. 1925, ausg. 16/9. 1926. D. Prior. 20/10., 11/11. u. 23/12. 1924.) KAUSCH.

Texas Co., New York, übert. von: **Richard J. Dearborn**, Summit, N. J., *Aluminiumchlorid*. Zur Herst. der AlCl_3 dient eine Hauptretorte, in der eine kontinuierliche Behandlung der Stoffe für die Herst. der AlCl_3 stattfinden kann u. ein Ofen, in dem das Al_2O_3 -Kohlegemisch erhitzt u. in den ein chlorierendes Agenz eingeführt wird.

Vorr. sind vorgesehen, die das erhitzte Prod. kontinuierlich von dem Ofen in die Retorte überführen. (A. P. 1 600 216 vom 29/11. 1921, ausg. 21/9. 1926.) KAUSCH.

Union & Carbon Research Laboratories, Inc., New York, übert. von: **John R. Mardick**, New York, *Aluminiumhalogenide und Erdalkalichalcaride*. Man erhitzt ein Erdalkalihalogenid, Al_2O_3 -haltiges Material u. Kohle unter solchen Bedingungen, daß ein Aluminiumhalogenid sich verflüchtigt u. ein Erdalkalichalcarid sich bildet: $Al_2O_3 + 9C + 3CaCl_2 = 2AlCl_3 + 3CaC_2 + 3CO$. (A. P. 1 600 899 vom 21/7. 1923, ausg. 21/9. 1926.) KAUSCH.

Richard Nacken, Gustav Jaeger und Werner Grahmann, Frankfurt a. M., *Herstellung homogener, synthetischer Edelsteine*. (D. R. P. 434 986 Kl. 12m vom 28/12. 1924, ausg. 6/10. 1926. — C. 1926. I. 3621.) KAUSCH.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

A. Posdnjakow, *Zur Frage der Herstellung von Ammoniumphosphat als Düngemittel*. Das amerikan. Düngemittel „Ammophos“ besteht (1. bzw. 2. Sorte) aus 61,1 bzw. 27,9% $NH_4 \cdot H_2PO_4$, 11,3 bzw. 5,8% $(NH_4)_2HPO_4$, 3,7 bzw. 57,3% $(NH_4)_2SO_4$, 2,5 bzw. 0,5% Ca_3PO_4 , 6,6 bzw. 5,5% $(Al,Fe)PO_4$, 3,7 bzw. 5,5% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 0,4 bzw. 0,4% $CaSiO_3$, 5,6 bzw. 1,5% unl. Rückstand u. 1,5 bzw. 0,4% W., könnte also auch in Rußland hergestellt werden. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 757—58.) BKM.

W. Jessen, *Zur Wirkung einer Stickstoffdüngung des Grünlandes auf das Verhältnis von Gräsern und Kleearten*. Die Verss. ergaben, daß die Wrkg. von P_2O_5 , K_2O u. bis zu einem gewissen Grade von N auf die Zus. der Wiesenflora stark von dem natürlichen Nährstoffgehalt der Wieso abhängt. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B 5. 394—99. Berlin-Dahlem.) GRIMME.

W. Riede, *Kohlensäuredünger*. Bericht über Düngungsverss. mit dem CO_2 -Dünger der Chem. Werke Bayern. Kartoffeln brachten einen Mehrertrag von 10%₀, Sojabohnen von 30%₀, während die Erfolge bei Kohlarten u. Rhabarber nicht eindeutig waren. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B 5. 333—85. Bonn-Poppelsdorf Bot. Inst. der landw. Hochschule.) GRIMME.

Kuhnert, *Düngungsversuche zu Halmfrüchten mit steigenden Gaben von Chilesalpeter*. Düngungsverss. mit Mischkorn — Sommerroggen u. Hafer — ergaben auf dürrtigem Heidesandboden bei steigenden Salpetergaben neben Superphosphat u. Kali beachtliche Mehrerträge. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B 5. 386 bis 389. Blankenese.) GRIMME.

Ernesto Möller-Arnold, *Ein Freilandversuch zur Frage der Einwirkung saurer Bodenreaktion bei verschiedenen Düngungen*. Bericht über Düngungsverss. auf Grund der Ergebnisse von Bodensäurebestst. P_2O_5 als Superphosphat hat auf sauren Böden entgiftend auf schädliche Al-Verbb. (Austauschacidität) gewirkt. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B 5. 376—79. Dieban.) GRIMME.

Lamberg, *Über die Kartoffeldüngung*. Stärkere Kaligaben, besonders wenn sie nicht zeitig im Winter gegeben werden, wirken infolge von Cl-Schädigungen ertragsmindernd, starke N-Gaben wirken ertragssteigernd, besonders wenn sie in mehreren kleineren Gaben angewandt werden. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B 5. 380—82. Bollendorf.) GRIMME.

Joseph M. Ginsburg und John W. Shive, *Der Einfluß von Calcium und Stickstoff auf den Eiweißgehalt der Sojabohne*. Vf. ziehen Sojabohnen 1. in Nährlsgg. mit steigenden Gaben $Ca(NO_3)_2$, 2. mit wechselnden Ca-Gaben als $CaCl_2$, 3. in Bodenauszügen u. Nährlsgg., die mit $CaCO_3$ gesättigt waren u. 4. in gekalkten u. ungekalkten sauren Böden. Die höchste Ernte an Trockengewicht wurde durch 432 mg Ca u. 304 mg N im Liter erzielt, doch zeigten die Pflanzen, die in noch höheren $Ca(NO_3)_2$ -Konz. wuchsen, das üppigste Wachstum. Der Ca-Gehalt der Pflanzen wächst mit steigenden Ca-Gaben, während die entsprechende Beziehung bzgl. des N-Gehalts

nicht festgestellt werden konnte. Dagegen erhöhte CaCO_3 auch den N-Gehalt der Pflanzenteile; je weniger sauer das Substrat ist, um so höher ist der N-Gehalt der Pflanze. Zwischen dem Ca- u. Eiweißgehalt der Sojabohne konnte keine Beziehung erkannt werden. Die Pflanzen, die in Nährlsgg. mit hohem Gehalt an $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ u. CaCl_2 , gezogen waren, hatten einen geringeren Fe-Bedarf als die der CaCO_3 -Reihe. Im allgemeinen ergab die Analyse, daß die Pflanzen der Nährlsgg.-Reihen dieselbe Zusammensetzung hatten wie die der Bodenreihen; CaCO_3 war in den letztgenannten von ungleich größerem Einfluß. (Soil Science 22. 175—92. New Jersey, Ag. Exp. Stat.) TRÉNEL.

H. C. Doyne und C. G. T. Morison, *Die Absorption von Eisen durch Böden*. Vff. studieren die Fe_{111} -Absorption an Ton-, Lehm-, Mergel-, Sand- u. Humusböden unter Zusatz von CaCO_3 u. Fe_2O_3 . Sie stellen fest, wieviel Fe aus einer FeCl_3 -Lsg., die 0,1482 g Fe im Liter enthält, durch 10 g lufttrockenen Boden nach 15-std. Einw. absorbiert wird. Die höchsten Absorptionswerte erreichen Tone u. Lehme (100%), mit fallendem Gehalt an CaCO_3 nimmt die Fe-Absorption ab. Da durch Glühen die Absorptionskraft des Tons auf etwa 5% herabgesetzt wird, sind die feindispersen Tonteilchen als Träger der Erscheinung anzusprechen. Sandböden mit hohem Gehalt an kolloidalem Fe_2O_3 zeigen ebenfalls starke Fe-Adsorption. Diskussion des Einflusses von Humus auf die Fe-Adsorption u. Erklärung der Beobachtung, daß saure Böden häufig nach COMBER mit KSCN keine Fe_{111} -Rk. geben, durch die oben mitgeteilten Ergebnisse. (Soil Science 22. 163—73. Univ. Oxford, Engl.) TRÉNEL.

Selman A. Waksman, *Über Ursprung und Natur der organischen Bodenmaterie (Bodenumus)*. II. *Bestimmungsmethoden*. (I. vgl. S. 2106.) Vf. studiert die Löslichkeit des Bodenumus in NaOH u. NH_4OH -Lsgg. verschiedener Konz. (2,5—10%) u. den Einfluß einer Vorbehandlung mit 1%ig. HCl u. mit äth. 2%ig. HCl . Die beschriebene Vorbehandlung ist unnötig. NaOH ist dem NH_4OH vorzuziehen, weil die Löslichkeit des „Humus“ in NaOH größer ist u. weil der N-Gehalt des Humus in solchen Lsgg. leicht zu bestimmen ist. Arbeitsvorschrift: 50 g feingesiebter Trockenboden (1 mm Sieb) werden 2-mal mit je 50 ccm einer 2,5%ig. NaOH 30 Min. in einem Autoklaven auf 15 at erhitzt; in den vereinigten Filtraten wird die gelöste organ. Substanz durch warme 10%ig. HCl ausgefällt, abfiltriert u. bei 65—70° 24 Stdn. getrocknet. (Soil Science 22. 221—32. New Jersey, Agr. Exp. Stat.) TRÉNEL.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Düngemittel*. Harnstoff, CaHPO_4 u. zu Düngezwecken geeignetes Kaliumsalz, vorzugsweise KNO_3 oder K_2SO_4 werden gemischt. (E. P. 255 726 vom 7/1. 1926, ausg. 19/8. 1926.) KÜHLING.

Olaf Roverud Olsen und Eystein Torkildsen, Norwegen, *Düngemittel*. Annähernd gleiche Mengen von Rohphosphat u. CaCO_3 in Stück- oder Pulverform werden gemischt, die Mischung bei niederer Temp. getrocknet u. dann möglichst schnell auf Temp. von 1100—1600° erhitzt. Die Erzeugnisse sind in Citronensäure- u. Citratlsg. sehr leichtl. Es kann zweckmäßig sein, der zu glühenden Mischung ein Oxyd des Fe, z. B. Fe_3O_4 zuzusetzen. In diesem Fall genügen weniger hohe Temp. An Stelle von CaCO_3 kann man auch MgCO_3 anwenden. (F. P. 610 541 vom 3/2. 1926, ausg. 7/9. 1926.) KÜHLING.

Elektrizitätswerk Lonza (Gampel und Basel) und Emil Lüscher, Basel, *Düngemittel*. Zwecks Herst. von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ werden wss., H_3PO_4 enthaltende Lsgg. bei etwa 30° mittels eines w. Luftstromes rasch eingetrocknet, welcher etwas mehr als die zur B. von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ erforderliche Menge NH_3 enthält. Man zerstäubt z. B. die H_3PO_4 enthaltenden Lsgg. in einen w. ammoniakhaltigen Luftstrom. Man kann auch die Lsgg. von Torf aufsaugen lassen u. 2 Schichten des mit der Lsg. beladenen Torfes der Einw. eines NH_3 enthaltenden Luftstromes aussetzen, bis die untere Schicht etwas mehr NH_3 aufgenommen hat, als dem $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ entspricht. Dann behandelt man mit einem von NH_3 fast freiem Luftstrom. Als H_3PO_4 enthaltende Lsgg. können

mittels W. oder wss. Harnstofflsgg. erhaltene Auszüge aus Superphosphat verwendet werden. In wss. Lsgg. von rohem Harnstoff enthaltenes Dicyanidamid geht unter der Einw. der im Superphosphat enthaltenen sauren Verb. in Guanylharnstoff über. (Schwz. P. P. 116 162 u. 116 163 vom 3/3. 1925, ausg. 2/8. 1926.) KÜHLING.

Compagnie de l'Azote et des Fertilisants, S. A., Genf, *Kalkstickstoff*. Kalkstickstoff wird, zweckmäßig in einer gedrehten Trommel der gemeinschaftlichen Einw. eines Stromes von CO_2 u. überhitzten Dampfes ausgesetzt, dessen Temp. etwa 200 bis 300° beträgt. Das Erzeugnis ist staub- u. geruchfrei. (Schwz. P. 116 161 vom 10/1. 1925, ausg. 16/8. 1926.) KÜHLING.

F. Hörning, Steinheim, und **E. Reinau**, Steglitz, *Erzeugung von Kohlensäure für Düngewecke*. Das durch Verbrennen von Holzkohle oder Koks erzeugte CO_2 wird durch einen durch Schieber verschließbaren Schornstein einem Rohr zugeleitet, in das ein enges Rohr ragt, aus dem Wasser in das erste Rohr hinein zerstäubt wird. Gas u. Wasser fließen dann in der Richtung von oben nach unten durch einen mit Füllstoffen beschickten Skrubber u. verlassen diesen unterhalb des Siebbodens, der die Füllstoffe trägt, durch getrennte Leitungen. (E. P. 255 462 vom 14/7. 1926, Auszug veröff. 15/9. 1926. Prior. 14/7. 1925.) KÜHLING.

Franz Mühlbachl, Wien, *Kompostdünger*. Aus Hausmüll oder ähnlichen Abfällen werden Knochen u. brennbare Stoffe abgeschieden, letztere verbrannt, die Asche mit den Knochen gemischt, die Mischung mit verd. H_2SO_4 befeuchtet u. von Zeit zu Zeit unter erneutem Anfeuchten mit verd. H_2SO_4 umgestochen, der mit CaCO_3 vermischte Rest der Abfälle sowie Fäkalien zugegeben u. die M. der freiwilligen Vergärung überlassen. (Oe. P. 103 913 vom 28/12. 1925, ausg. 10/8. 1926.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Adolf Steindorff** und **Heinrich Meyer**, Höchst a. M.), *Schädlingsbekämpfungsmittel*, bestehend in halogenierten Naphthensäuren bzw. deren Salzen, gegebenenfalls in Mischung mit KW-stoffen oder deren Halogensubstitutionsprodd., mit bas. Stoffen oder aromat. Nitroverb. — Die *halogenierten Naphthensäuren* bzw. deren Salze besitzen gegenüber dem nach dem Hauptpatent benutzten naphthensauren NH_4 bzw. der freien Säure einen wesentlich schwächeren Geruch, schädigen ferner die Pflanzenteile weniger, u. ihre insekticiden Eigenschaften sind gegenüber denjenigen der nicht halogenierten Säuren noch gesteigert. Sie wirken ebenfalls emulgierend auf die zur Steigerung der insekticiden Wrkg. zugesetzten KW-stoffe, deren Halogensubstitutionsprodd. oder bas. Stoffe, wie Anilin bzw. aromat. Nitroverb., wie Nitrobenzol. Z. B. erhält man durch Auflösen von *dichlornaphthensaurem Na* u. *Solventnaphtha* in W. eine zum Bespritzen von durch *Blattläuse*, von *Kohl-* u. *Baumweißlings-* oder *Goldasterraupen* befallenen Pflanzenteilen geeignete Emulsion. (D. R. P. 435 389 Kl. 451 vom 19/12. 1922, ausg. 9/10. 1926. Zus. zu D. R. P. 433 653; C. 1926. II. 2344.) SCHOTTLÄNDER.

Interstate Chemical Co., Jersey City, New Jersey, übers. von: **Julian S. Cohen** und **Allan B. Leerburger**, New York, V. St. A., *Insekticiden Mittel*, bestehend aus Dialkylcarbonaten. — Diese finden entweder mit indifferenten festen Stoffen gemischt als Verstäubungspulver, oder in wss. Emulsion als Spritzmittel für die Pflanzen u. Blätter Verwendung. Man mischt z. B. *Diäthylcarbonat* mit sehr fein gepulvertem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ innig oder emulgiert es mit einer wss. neutralen Seifenlsg. (A. P. 1 599 809 vom 15/11. 1924, ausg. 14/9. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Morgan & Co., Inhaber: **Albert P. Sy**, Buffalo, New York, und **Neil E. Morgan**, Hermon, New York, übers. von: **Fred. D. Terry**, Pasadena, California, V. St. A., *Herstellung eines insekticiden Mittels*. Getrocknete Pyrethrumblüten werden mit einem leicht flüchtigen KW-stoff, wie Gasolin, extrahiert u. der Auszug gegebenenfalls mit einem Duftstoff versetzt. — Das Mittel dient vorzugsweise zum Abtöten von *Fliegen*, u. zwar wird es hierzu in dem betreffenden Raume zerstäubt. (Hierzu

vgl. auch MORGAN u. SY, A. P. 1 595 261; C. 1926. II. 2107.) (A. P. 1 599 851 vom 23/4. 1923, ausg. 14/9. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

L. Zerzog, *Neuere Untersuchungen auf dem Gebiete des Flußspatzusatzes im Kupolofenbetrieb*. Vf. stellt Kalkstein u. Flußspat als Schlackenbildner gegenüber, behandelt die Frage der Entschwefelung, der Abbrandersparnis, die sonstigen Vorteile des CaF_2 -Zusatzes beim Schmelzen, die Wrkg. des CaF_2 auf Ofenmauerwerk, Schlacke, Vegetation u. Bedienungsmannschaft. Zum Schluß stellt Vf. die Fälle zusammen, wo CaF_2 unbedingt angewendet werden sollte. (Gießereiztg. 23. 503—08. 541—46. München-Neubiberg.) LÜDER.

Pat Dwyer, *Die Anwendung eines heiß geblasenen Kupolofens in einer Wagenradgießerei*. Vf. beschreibt die Anwendung u. Bauart eines Kupolofens, der mit vorgewärmter Luft geblasen wird. Die betreffende Gießerei stellt Wagenräder her. (Foundry 54. 729—35. Cleveland [O.]) LÜDER.

Paul Capito, *Erzeugung von Spiegeleisen, weißem und grauem Roheisen im Siegerland vor 50 Jahren*. Vf. beschreibt die damals verarbeiteten Erze, behandelt die Bedeutung des Mn bei der Roheisenerzeugung u. teilt Betriebsdaten u. -ergebnisse bei Herstellung verschiedener Roheisensorten u. wechselnder Möllierzusammensetzung mit. (Stahl u. Eisen 46. 1394—97. Düsseldorf.) LÜDER.

W. Denecke und Th. Meierling, *Bemerkungen zur Entschwefelung des Gußeisens und zu seiner Veredlung durch Rütteln*. Vers., die die Entschwefelung von Gußeisen bezweckten, ergaben, daß bei der Abkühlung heiß erschmolzener Chargen infolge Ausseigerung von FeS- u. MnS-haltigen Mischkrystallen eine deutliche Entschwefelung stattfindet, die bei matt erblasenen Bädern ausbleibt. Ein Einfluß von Erschütterungen auf den S-Gehalt konnte nicht festgestellt werden. Wohl aber werden hierdurch die gel. Gase frei, welche auf die Entstehung u. Ansammlung des Graphits beschleunigend wirken. (Gießereiztg. 23. 569—71. Berlin.) LÜDER.

Bernhard Osann, *Garschaumgraphit im Gußeisen*. Vf. gibt einen Überblick über die B. von Garschaumgraphit bei verschiedenen Schmelzverf. u. seine Wrkg. Diese Erscheinung wurde an Vers.-Schmelzen studiert u. dabei die Abkühlungsgeschwindigkeit berücksichtigt. Die Verhütung der Garschaumgraphitbildung dürfte durch möglichst niedrigen C-Gehalt der Schmelze zu erreichen sein. (Stahl u. Eisen 46. 1320—21; Gießereiztg. 23. 565—68. Clausthal i. H.) LÜDER.

Karl Daeves, *Der Einfluß des Siliciums auf die magnetischen Eigenschaften der Stähle*. Vf. betrachtet den verbessernden Einfluß des Si auf die magnet. Eigenschaften der Stähle, u. führt hierfür eine Reihe von Gründen an, deren Auswrkg. sich die Praxis auf empir. Wege seit langem zu eigen gemacht hat. Einige Kurventafeln vervollständigen das Bild. (Ztschr. f. Elektrochem. 32. 479—81. Düsseldorf.) LÜDER.

H. H. Moss, *Schweißarbeit an Stahl*. Es wurden eine Reihe von autogenen Schweißvers. angestellt. Als Material wurde Stahl verwendet, auch Stahl mit Gußeisen zusammengeschweißt. Als Flammengemisch benutzte man C_2H_2 - O_2 . Die Arbeit enthält eine Reihe von prakt. Winken. (Chem. Metallurg. Engineering 33. 540—42. New York.) LÜDER.

Viktor Duffek, *Ermittlung der Rostgeschwindigkeit von Qualitätsstählen*. Vf. erörtert theoret. die Ursache des Rostens u. berichtet über Vers., durch Erhöhung des O_2 -Druckes das Maß u. die Geschwindigkeit des Rostens von Stählen deutlich zu bestimmen. Bei geglühten C-Stählen steigt der Rostangriff bis zum eutektoid. Punkt, nimmt darüber hinaus mit wachsendem Fe_3C -Gehalt ab. Gehärtete Stähle rosten schneller als ausgeglühte. Ni-haltige Stähle rosten weniger als Ni-freie. Die Ergebnisse der Vers. stehen, wie weiterhin festgestellt wurde, im Einklang mit den

Werten, welche durch Rosten der Stähle in gewöhnlicher Luft erzielt wurden. (Korrosion u. Metallschutz 2. 183—87. Kapfenberg.) LÜDER.

Georg Masing und Otto Dahl, *Über die Erstarrung von eisenhaltigem Aluminium*. (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 5. 152—59. — C. 1926. II. 823.) LÜ.

Clarence W. Balke, *Metallisches Tantal*. Nach geschichtlichen Bemerkungen über die Darst. von metall. Ta wird die neuerdings ausgedehnte Anwendung desselben in einer elektrol. Ventilzelle (Ta-Kathode, Pb-Anode; der Strom wird nur in Richtung vom Elektrolyt zum Ta-Metall durchgelassen) als Gleichrichter für Akkumulatorenladeanordnungen (Radio) besprochen. — Die Brüchigkeit des Ta rührt von seinem Gasgehalt her: völlig gasfreies Ta ist eines der duktilsten Metalle u. läßt sich leicht zu etwa 0,002 Zoll starken Blechen auswalzen. (Chem. Bulletin 13. 199. 202—03.) KAN.

G. Malcolm Dyson, *Metallurgie und Anwendungen von Wismut*. Vf. beschreibt die Bi-Erze, die Extraktion auf nassem Wege, das Verschmelzen auf metall. Bi, die Reinigung u. die prakt. Anwendung des Metalles. Hierbei werden die bekannten leichtfl. Bi-Legierungen genannt u. auf die pharmazeut. Bi-Präparate hingewiesen. (Chem. Age 15. Met. Sect. 25—27. London.) LÜDER.

W. Dinkler, *Über Seigerungserscheinungen*. An Hand von Beispielen betrachtet Vf. die verschiedenen Arten der Seigerung: Seigerungen im fl. Zustand, Krystallseigerung, Gußblockseigerung, Gasblasenseigerung u. umgekehrte Blockseigerung. Von den behandelten Beispielen seien die Seigerung von P, bzw. S im Roheisen u. die Seigerung von Cu-Mn-Legierungen erwähnt. (Gießereiztg. 23. 531—36. Düsseldorf.) LÜDER.

H. Röhrig, *Die Brinellhärte des Lautals zwischen 20 und 500°*. Vf. hat die Brinellhärte des Lautals zwischen 20 u. 500° gemessen u. die Werte in Tabellen zusammengestellt. Dabei zeigte sich, daß das Lautal zwischen 125 u. 150° eine erhöhte Bildsamkeit besitzt, ohne daß seine Härteeigenschaften nach der Abkühlung wesentlich beeinflußt werden. (Ztschr. f. Metallkunde 18. 324. Grevenbroich.) LÜDER.

R. Kühnel, *Einiges über den Aufbau und die Eigenschaften von Rotguß*. (Nach Untersuchungen von W. Marzahn, Mohrmann u. E. Neesemann.) Vf. beschreibt die Wrkg. der Verunreinigungen Bi, As, Sb u. Pb auf den Einheitsrotguß Rg 9 (85% Cu, 9% Sn, 5% Zn), bespricht die Möglichkeit der Selbstdesoxydation, das eventuelle Auftreten von SnO₂, die Wrkg. des S u. sein Auftreten im Gefüge. Die Verminderung des S-Gehaltes bedeutet eine erhebliche Verbesserung des Materials. Sehr eingehend werden auch die Seigerungserscheinungen besprochen. — Ferner wurde an einer Reihe von Schmelzen der Cu-Ecke des Systems Cu-Sn-Zn die Druckfestigkeit, Härte, Zähigkeit, Abnutzung gemessen, um eine Verbilligung der Legierung Rg 9 durchzuführen. — Schließlich wird noch über Verss. bzgl. des Zusammenhanges von primärem Korn u. mechan. Eigenschaften kurz berichtet. Die Dauerschlagprobe gab bei größtem Korn die höchsten Werte. (Ztschr. f. Metallkunde 18. 273—78. 306 bis 311. Berlin.) LÜDER.

A. Schleicher, *Über Änderungen der Eigenschaften von Zinnbronze beim Pressen und Schmieden*. Vf. verformte eine Bronze mit 7,08% Sn u. 0,21% Ni einmal durch Pressen, ein anderes Mal durch Schmieden in 5 Gängen auf den gleichen Querschnitt. Dabei wurde eine starke Änderung des Gefüges, aber nur eine unwesentliche Beeinflussung der mechan. Eigenschaften bemerkt. (Ztschr. f. Metallkunde 18. 322—23. Budapest.) LÜDER.

Chr. Nusch, *Sonder- und Edelguß als Economiserbaustoff*. Vf. betrachtet die Anforderungen, die an Economiserrohre gestellt werden, u. die nur durch dichtestes Gefüge erfüllt werden können. Der Guß muß also aus einer perlit. Grundmasse mit eutekt. Graphit bestehen, was durch geeignete Schmelzbäder anzustreben ist. Der Arbeit sind eine Reihe von Diagrammen u. Schlibbildern beigelegt. (Die Wärme 49. 703—06. Hannover.) LÜDER.

Alfred Geißel, *Ein Streifzug durch das Gebiet der Tempergießerei*. Vf. gibt einen Überblick über das gesamte Gebiet der Tempergießerei: Zus. des Rohmaterials, Behandlung des Rohgusses, das eigentliche Temperverf., die Eigenschaften des Fertigfabrikates usw. usw. (Gießereiztg. **23**. 482—87. 537—40. Dülken [Rhld.].) LÜDER.

Jacobi, *Maschinelles Entrosten, Anstreichen und Metallisieren von eisernen Apparaten und Eisenkonstruktionen*. Vf. beschreibt das Entrosten mit Hilfe des Sandstrahlgebläses, das Auftragen von Farbüberzügen mit Hilfe von Preßluft u. weist auf das Metallspritzverf. hin. (Korrosion u. Metallschutz **2**. 193—95. Berlin.) LÜDER.

Max Schlötter, *Über Kupfergalvanoplastik*. Vf. gibt eine Übersicht über die Eignung verschiedener CuSO₄-Bäder für galvanoplast. Zwecke, nennt Stromdaten u. bespricht eine Reihe techn. Winke zur Erlangung guter Ndd. (Metallbörse **16**. 2269 bis 2270. Berlin.) LÜDER.

E. Liebreich, *Zur Theorie der Chromabscheidung*. Vf. berichtet über Potentialmessungen bei der elektrolyt. Abscheidung von Cr aus CrO₃-Lsgg. u. gibt eine Theorie der Verchromung u. der Störungsursachen. (Korrosion u. Metallschutz **2**. 219—23. Berlin.) LÜDER.

Max Werner, *Was versteht man unter Korrosion? Zu dem gleichlautenden Artikel von OTTO HAEHNEL*. Vf. wendet sich gegen den Vorschlag von HAEHNEL (Korrosion u. Metallschutz **2**. 42; C. **1926**. I. 2965), den Begriff „Korrosion“ zu erweitern, z. B. auch das Auftreten der Zinnpest als Korrosion zu bezeichnen. Er schlägt vor, für die verschiedenen Arten der Korrosion eine einheitliche Nomenklatur zu schaffen. (Korrosion u. Metallschutz **2**. 181—83. Leverkusen.) LÜDER.

L. Jablonski, *Korrosion und Schutz des Aluminiums*. Vf. berichtet über Verss., bei denen techn. reines Al der Einw. verschiedener Fl. ausgesetzt wurde, um den Grad der Korrosion festzustellen. Dabei werden eine Reihe von Lsgg. bekannt gemacht, gegen die das Al beständig ist u. einige Schutzanstriche empfohlen. (Korrosion u. Metallschutz **2**. 213—18. Berlin.) LÜDER.

Eugen Stettbacher, Bern, *Elektrolytische Erzeugung von Metallüberzügen mit glatter Oberfläche*. Innerhalb des Elektrolyten wird eine starke, gegen den zu metallisierender Gegenstand, der als Kathode geschaltet wird, gerichtete Bewegung erzeugt. Dem Gegenstand kann auch selbst eine drehende Bewegung erteilt werden. Die Maßnahmen veranlassen eine Reibung an der Kathode, welche den erzeugten Belag fortwährend glättet. Die Reibung kann durch dem Elektrolyten beigemengte feste indifferenten Stoffe, wie Glas- oder Kreidepulver verstärkt werden. (Schwz. P. **115 538** vom 27/3. 1925, ausg. 1/7. 1926.) KÜHLING.

Madsenell Corp., New York, *Elektrolytische Erzeugung von Metallbelägen*. (Kurzes Ref. nach E. P. 244 167 vgl. C. **1926**. I. 3102.) Nachzutragen ist: den Elektrolyten werden beliebige organ. Reduktionsmittel, z. B. Oxalsäure, Pyrogallussäure oder, vorzugsweise, Hydrochinon zugesetzt. Zweckmäßig elektrolysiert man auch bei Ggw. von F, z. B. eine Fluorborwasserstoffsäure u. NiSO₄ enthaltende Lsg., u. mit l., viel C enthaltenden Anoden, welche aber frei von Cr u. Si sind. (Schwz. P. **115 747** vom 5/11. 1924, ausg. 1/7. 1926.) KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

Friedrich Nord, Berlin, *Herstellung halogenierter Alkohole*, dad. gek., daß man halogenierte Aldehyde oder Ketone bei Abwesenheit von W. u. gegebenenfalls in Ggw. wasserfreier indifferenten Lösungsm. mit Aldehyden, wie CH₃CHO oder C₆H₅CHO in Ggw. alkal. Kondensationsmittel, wie Al-Alkoholate, behandelt. (Hierzu auch MEERWEIN, SCHMIDT, MIGGE, VON BOCH u. LENZ, LIEBIGS Ann. **444**. 221; C. **1925**. II. 2314.) Z. B. werden äquimolekulare Mengen von Chloral u. CH₃CHO in Ggw. von Al-Isoamylat in absol. äth. Lsg. erst unter Kühlung, dann auf dem Wasserbade stehen

gelassen. Nach beendeter Rk. wird das Gemisch mit 5%ig. HCl zerlegt, in Ä. aufgenommen, die äth. Lsg. mit reinem u. dann mit Na₂CO₃-haltigem W. gewaschen u. getrocknet. Das Lösungsm. wird abdest. u. das Gemisch fraktioniert. Die Ausbeute an *Trichloräthylalkohol* beträgt 72—87% der Theorie. — Ersetzt man das Chloral durch *asymm. Dichloraceton* u. das Al-Isoamylat durch Al(OC₂H₅)₃, so erhält man *Dichlorisopropylalkohol* in einer Ausbeute von 45% der Theorie. — Aus *Bromal* u. *Benzaldehyd* erhält man in analoger Weise *Tribromäthylalkohol* in einer Ausbeute von 92%. (D. R. P. 434 728 Kl. 12 o vom 29/4. 1924, ausg. 5/10. 1926.) SCHOTTL.

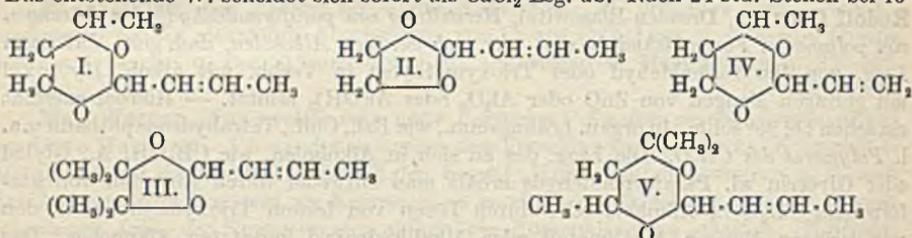
Standard Development Co., Del., übert. von: Matthew D. Mann jr., Roselle, und Robert B. Lebo, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Reinigen von Alkoholen, insbesondere Isopropylalkohol*. Man versetzt den zu reinigenden Alkohol mit FeCl₃, leitet Cl₂ in die Fl. u. dest. diese alsdann. (A. P. 1 601 404 vom 6/3. 1923, ausg. 28/9. 1926.) OEL.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden (Erfinder: Rudolf Gebauer, Dresden-Blasewitz), *Herstellung von paraformaldehydfreien Lösungen von polymerem Formaldehyd in ein- oder mehrwertigen Alkoholen*, dad. gek., daß man Lsgg. von Paraformaldehyd oder Trioxymethylen in Verbb. mit alkoh. Hydroxyl mit geringen Mengen von ZnO oder Al₂O₃ oder Al(OH)₃ erhitzt. — Hierbei entsteht ein schon bei 98° schm., in organ. Lösungsm., wie Bzl., Chlf., Tetrahydronaphthalin u. a. l. *Polymeres des CH₂O*. Die Lsgg. des an sich in Alkoholen, wie CH₃OH, A., Glykol oder Glycerin wl. Paraformaldehyds erhält man entweder durch Einleiten von gasförmigem CH₂O in Alkohole oder durch Lösen von festem Trioxymethylen in den mit geringen Mengen Alkalimetall oder Alkalihydroxyd versetzten Alkoholen. Das stark nach CH₂O riechende Polymere reagiert mit Na₂SO₃ u. anderen Aldehyd- u. Ketonreagentien. Z. B. wird *Paraformaldehyd* mit CH₃OH, in dem 0,25% metall. Na gel. sind, zum beginnenden Sieden, wodurch zunächst Lsg. eintritt, erhitzt, die Lsg. mit ZnO versetzt, 6 Stdn. unter Rückflußkühlung in leichtem Sieden erhalten u. dann h. filtriert. Beim Erkalten erstarrt das *Reaktionsprod.* talgartig, läßt sich aber bei 60° wieder verflüssigen u. ist dann in jedem Verhältnis mit den meisten organ. Lösungsm. mischbar. Diese Lsgg. bieten viele Verwendungsmöglichkeiten. Während z. B. bei der Herst. von *harzartigen Kondensationsprodd. aus Phenolen u. CH₂O* bei Verwendung von 40%ig. CH₂O-Lsg. infolge Ggw. von W. die Rk. nur unvollständig verläuft u. andererseits Paraformaldehyd infolge seiner Reaktionsträgheit unsichere Ergebnisse liefert, reagiert das *gel. neue Polymere* sehr leicht u. quantitativ mit *Phenolen*, wobei gleichzeitig die alkoh. Komponente der Mischungen als Verdünnungsmittel regelnd auf den Kondensationsverlauf wirkt. — Die hochkonz. CH₂O-Pasten lassen sich billig verfrachten, können bei mäßigen Tempp. leicht wieder verflüssigt u. durch Zusatz von W. auf jede Konz. gebracht werden. — Zur *Entwässerung von tier. oder pflanzlichen Stoffen* hängt man z. B. ein *anatom. Präparat* in eine Lsg. von 5% CH₂O u. 5% A. in 90% Bzl. Hierbei wird das W. aus dem Präparat verdrängt u. sinkt zu Boden, während Bzl. in das Präparat hineindiffundiert u. dessen teilweise Aufhellung bewirkt, die nach beendeter Entwässerung durch Überführen des Präparates in eine Fl. von geeignetem Brechungsindex nach D. R. P. 229044 bis zur völligen Durchsichtigkeit getrieben werden kann. — Dieselbe CH₂O-Lsg. kann vermöge ihrer stark wasserentziehenden Wrkg. zum *Konzentrieren gegen W. empfindlicher*, z. B. *kolloidaler Lsgg.* benutzt werden, indem man diese mittels einer Membran gegen die organ. CH₂O-Lsg. dialysiert, wobei das W. aus den zu konzentrierenden Lsgg. herausdiffundiert. — *Pasten aus CH₂O* u. einem geeigneten *Alkohol* können in Mischung mit *Salbengrundlagen* pharmazeut. Zwecken dienen. Der CH₂O wird in dieser Form außerordentlich rasch von der Haut resorbiert. (D. R. P. 434 830 Kl. 12 o vom 6/5. 1923, ausg. 6/10. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Richard Leopold, Höchst a. M., und Alfred Michael, Frankfurt a. M.), *Herstellung cyclischer Acetale*

ungesättigter aliphatischer Aldehyde, dad. gek., daß man α,β -ungesätt. Aldehyde bei Ggw. von Kondensationsmitteln, wie z. B. alkoh. HCl u. CaCl₂, mit α - oder β -Glykolen behandelt. — Die ungesätt. Aldehyde lassen sich so unter Erhaltung der Doppelbindung acetalisieren, wobei penta- oder hexacycl. Acetale entstehen, die durch Kochen mit verd. Säuren in den ursprünglichen Aldehyd u. die entsprechenden Glykole zerfallen. Hierdurch u. durch die Additionsfähigkeit von 1 Mol. Halogen ist das Vorhandensein der Doppelbindung erwiesen. Zur Acetalisierung eignen sich außer alkoh. HCl + CaCl₂ auch andere Säuren, wie HNO₃, HBr, mit oder ohne Zusatz wasserbindender Mittel, wie CaCl₂ oder Ca(NO₃)₂. Die Prodd., angenehm riechende, unter n. Druck unzers. sd. Fl., finden als *Lösungsmm.* u. *Zwischenprodd.* Verwendung. Folgende Beispiele sind angegeben: Man mischt z. B. 1,3-Butylenglykol nach Zusatz von CaCl₂ u. 31%ig. HCl mit Crotonaldehyd. Die rasch steigende Temp. wird durch Kühlen auf 30—35° gehalten. Das entstehende V. scheidet sich sofort als CaCl₂-Lsg. ab. Nach 24-std. Stehen bei 15°



wird mit etwas CaCO₃ neutralisiert, von der CaCl₂-Lauge abgetrennt u. das die obere Schicht bildende *Acetal* (I.) durch Dest. gereinigt. Farblose, arom. riechende Fl., Kp. 175—177°, zerfällt beim Erhitzen mit verd. Mineralsäure in *Crotonaldehyd* u. *Butylenglykol* u. addiert etwas mehr als ihr eigenes Gewicht Br unter B. eines dickfl. Additionsprod. — Dasselbe *Acetal* entsteht aus den gleichen Komponenten bei Verwendung von konz. HNO₃ als Kondensationsmittel beim Erwärmen auf 55—60°. — Analog erhält man aus: *Äthylenglykol* u. *Crotonaldehyd* das *Acetal* (II.), farblose, bei 144—146° unzers. sd. Fl., die beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren in ihre Bestandteile gespalten wird u. leicht Br addiert, — aus: *Crotonaldehyd* u. *Pinakon* das *Acetal* (III.), angenehm riechende Fl., Kp. 182—184°, die durch verd. Mineralsäuren leicht unter Rückbildung der Ausgangsstoffe zerlegt wird u. sehr leicht Br unter B. eines kristallin. Prod. addiert, — aus: *Acrolein* u. 1,3-Butylenglykol das *Acetal* (IV.), arom. riechende Fl., Kp. 148—152°; addiert Br u. wird durch Kochen mit verd. Mineralsäuren wieder in ihre Komponenten zerlegt. — Durch Behandeln von 2-Methylpentandiol-2,4 u. *Crotonaldehyd* in Ggw. von CaCl₂ u. 48%ig. HBr erhält man das *Acetal* (V.), Fl. von angenehm blütenartigem Geruch, Kp. 185—190°. (D. R. P. 434989 Kl. 12o vom 2/2. 1924, ausg. 6/10. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Ameisensäurealkylestern*. Zu dem Ref. nach A. P. 1 572 698; C. 1926. I. 3628, ist nachzutragen, daß man durch 8-std. Einw. von CO auf *n*-Butylalkohol in Ggw. von KOC₄H₉ bei 35—40° unter 250 at Druck in einem mit Ag ausgekleideten Autoklaven *Ameisensäure-n-butylester* in einer Ausbeute von 75% (bezogen auf den Alkohol) erhält. — Bei dem Verf. kann man auch Druckkessel aus Stahl V 2 A der Firma Krupp oder solche mit Bronze ausgekleidete verwenden. (E. P. 252 848 vom 22/4. 1925, ausg. 1/7. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Ameisensäuremethylester*. (Schwz. P. 115 315 vom 22/4. 1925, ausg. 16/6. 1926. D. Prior. 25/8. 1924. — C. 1926. I. 3628 [A. P. 1 572 698] u. vorst. Ref.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: Martin Müller-Cunradi, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Estern*, dad. gek., daß man einen Alkohol

zusammen mit einem Ester eines anderen Alkohols in dampfförmigem Zustande über Katalysatoren leitet. — Man kann so leicht zugängliche, als Nebenprod. vorhandene Ester in techn. wichtigere Ester überführen. Man leitet z. B. über auf ca. 150° erhitztes, gefälltes Al₂O₃ ein Gemisch von 1 Teil *Isobutylalkoholdampf* u. *Methylformiatdampf*. Im Kondensat findet sich *Isobutylformiat*, Kp. 98°, u. die äquivalente Menge *CH₃OH*. Bei mäßiger Überleitungsgeschwindigkeit werden 20—30% des *Isobutylalkohols* in *Isobutylformiat* übergeführt. Sorgt man für eine h. Vorlage, so wird die Kondensation des *Methylformiats* ganz oder größtenteils verhindert, u. dieses kann im Kreislauf der Rk. erneut wieder zugeführt werden. — Beim Überleiten eines Gemisches von 2 Teilen *Methylformiat* u. 1 Teil *Isopropylalkohol* bei ca. 200° über dieselbe Kontaktmasse werden ca. 10% des *Alkohols* in *Isopropylformiat* umgewandelt. — Leitet man ein Gemisch gleicher Teile *Amylacetat* u. *CH₃OH* bei 250° über gefällte H₂SiO₃ so werden 10—15% des *CH₃OH* in *Methylacetat* übergeführt. (D. R. P. 434 400 Kl. 12 o vom 15/2. 1924, ausg. 30/9. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik von Heyden A.-G. und Richard Feibelmann, Radebeul b. Dresden, *Darstellung von Aceton aus Essigsäure*, dad. gek., daß man *CH₃CO₂H*-Dämpfe bei Temp. oberhalb 300° über Fe in Form grober Gußeisendrehspäne oder ähnlicher zusammenhängender großer Oberfläche leitet. — Man füllt z. B. ein Fe-Rohr mit groben Gußeisendrehspänen u. heizt es auf ca. 400°. An einem Ende des Rohres läßt man *Eg.* eintropfen, am anderen Ende erfolgt in einer geeigneten Vorlage die Gewinnung des *Acetons* u. der *CO₂*. Zweckmäßig wird durch schwachen Unterdruck dafür gesorgt, daß die *Acetondämpfe* nicht zu lange im h. Rohr bleiben, da andernfalls das *Aceton* weiterkondensiert wird, was sich im austretenden Dampfstrom durch Nebel zu erkennen gibt. Die groben Katalysatoren ermöglichen den gleichmäßigen Durchgang der Gase u. Dämpfe, so daß *Nebenzers.* der *CH₃CO₂H* in *CH₄* u. *CO₂* im wesentlichen verhindert werden. Die Umsetzung der *CH₃CO₂H* zu *Aceton* erfolgt hier glatt. (D. R. P. 435 347 Kl. 12 o vom 12/2. 1922, ausg. 9/10. 1926.) SCHOTTL.

Fabrique de Soie Artificielle de Tubize, Soc. An., Brüssel, *Verfahren zur Entwässerung von Essigsäure*, 1. gek. durch eine Rektifikation nach Zugabe von *Acetonölen* oder deren Bestandteilen mit einem Kp. von über 80°, vorteilhaft zwischen 100 u. 130°. — 2. dad. gek., daß die Behandlung in Rektifizierapp. mit kontinuierlicher Arbeit stattfindet. — Z. B. wird eine Mischung von *Acetonölen*, Kp. ca. 100° u. wss. 40%/ig. *CH₃CO₂H* in einem guten Rektifizierapp. dest. Man erhält eine wss. u. eine ölige Schicht. Letztere wird in die Blase zurückgegeben u. die Dest. fortgeführt, bis kein W. mehr übergeht. Die anfänglich ca. 80° betragende Temp. steigt auf 100° u. das *Acetonöl* dest. wasserfrei. Zuletzt steigt sie auf 117° u. in der Blase verbleibt wasserfreie *CH₃CO₂H* (*Eg.*), die bei nochmaliger Dest. gebrauchsfähig ist. Die in W. swl. *Acetonöle*, Kp. ca. 100°, enthalten besonders *Diäthylketon*, *Methylpropylketon* u. *Methylisopropylketon*. Man kann auch *Ketone* von höherem Kp. als der *CH₃CO₂H* anwenden, wie das *Mesityloxyd*, Kp. 130°. Die Entwässerung erfolgt ohne Zers. u. unter Anwendung nur geringer Mengen der *Acetonöle*, die fast vollständig wiedergewonnen werden. (D. R. P. 435 220 Kl. 12 o vom 5/4. 1923, ausg. 8/10. 1926. E. P. 213 914 vom 2/4. 1924, Auszug veröff. 4/4. 1924. D. Prior. 4/4. 1923. F. P. 579 187 vom 25/3. 1924, ausg. 11/10. 1924. D. Prior. 4/4. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Carbide and Carbon Chemicals Corporation, New York, übert. von: **Charles O. Young**, Elmhurst, New York, V. St. A., *Herstellung von Buttersäure*. Man leitet *Butyraldehyd* in den mittleren Teil einer an dieser Stelle mit Chamottestücken beschickten Reaktionskolonne, die auf ca. 80° erwärmt ist u. führt von unten her im Gegenstrom Luft oder O₂ unter schwachem Überdruck ein. — Der, zweckmäßig mit 0,3% Mn-Butyrat als Katalysator versetzte, *Butyraldehyd* geht zunächst in Dampf über, wird aber bei Berührung mit dem O₂ fl., unter B. von *Buttersäure*, die durch die Chamotteschicht nach dem unteren Teil der Kolonne abfließt, durch ein Rohr

in einen Sammelbehälter geht, in dem sie von dem unveränderten, dampfförmigen Butyraldehyd befreit wird, der kondensiert u. in den Arbeitsgang zurückgeht. Die Buttersäure wird durch Dest. gereinigt u. kondensiert. Der überschüssige O₂ oder die Luft wird aus dem oberen Teil der Kolonne durch ein Rohr, in dem er mit neuen Mengen O₂ versetzt wird, zu einer Pumpe zurückgeleitet, die mit dem unteren Teil der Kolonne in Verb. steht. (A. P. 1 599 737 vom 31/10. 1922, ausg. 14/9. 1926. Can. P. 245 157 vom 8/5. 1924, ausg. 9/12. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Benno Bleyer, München, *Herstellung von Citronensäure* durch Vergären von Kohlenhydraten, dad. gek., daß man Fadenpilzkulturen der Gattungen *Aspergillus citromyces*, *Sterigmatocystis*, *Penicillium* u. ähnliche in säure-, kohlenhydrat-, N₂- u. phosphathaltigen Anstellfl. anzüchtet, mit dieser Anstellkultur die in dem Reingärungsspiritusverf. üblichen Bildner (z. B. Amylogärbottiche) nach deren Beschickung mit steriler Nährlsg. beimpft, die Impfkultur in dem Reingärungsbotlich entwickelt u. dann unter ständiger Zuführung von steriler Luft, Kühlung bzw. Erwärmung u. Rühren, mit oder ohne Zugabe von säurebindenden Mitteln, wie CaCO₃, die Versäuerung durchführt. — Z. B. wird eine 10—15%ig. Lsg. von gewöhnlichem Zucker oder von *Glucose* oder *Maltose* mit den Pilznährsalzen versetzt, in eine Reingärungsapparatur gegeben, zweckmäßig durch Zusatz von Säure (Mineralsäure oder Citronensäure) auf eine p_H von 3,3—3,6 gebracht, in dem App. durch Erwärmen sterilisiert u. dann in entsprechender u. den Verhältnissen des App. angepaßter Weise mit Fadenpilzkulturen der Gattungen *Aspergillus*, *Sterigmatocystis*, *Penicillium* u. ähnlichen geimpft. Durch leichtes Anwärmen wird die Saat vermehrt. Ist die Auskeimung erfolgt u. lassen sich kurze Mycelfäden in der Nährl. beobachten, so wird durch Zufuhr von steriler Luft, unter gelegentlichem Umrühren der Fl. u. gleichzeitiger Abpumpung der gebildeten Atmungs-CO₂ die Versäuerung eingeleitet u. weitergeführt. Beim Arbeiten mit *Aspergillus* liegt die optimale Temp. bei 15—20°. Durch Entnahme von Flüssigkeitsmengen läßt sich in zweckmäßiger Weise die Prüfung über Abnahme des Zucker- u. Zunahme des Citronensäuregehaltes vornehmen. In günstigen Verhältnissen ist nach 5—8 Tagen die Höchstausbeute an Citronensäure erreicht. Eine Weiterführung des Vorganges ist dann erfahrungsgemäß für die Erhaltung der Citronensäure ungünstig (Umbildung zu Oxalsäure). Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 60% der vorgelegten Zuckermenge, in günstigen Fällen auch bis zu 70—75%. Aus den versäuerten Ausgangsfl. wird die *Citronensäure* in an sich bekannter Weise gewonnen, wie Fällung als Ca-Citrat, Zers. des Ca-Salzes mit H₂SO₄. Die nicht versäuerten Zuckermengen können hierbei wiedergewonnen u. in den Arbeitsgang zurückgegeben werden. Man kann auch das Ca-Salz zunächst in das Pb-Salz überführen u. dieses mit H₂S zerlegen. Als Nährsalze für die Pilzkulturen eignen sich z. B. Gemische aus NH₄NO₃, K-Phosphat u. MgSO₄. (D. R. P. 434 729 Kl. 12o vom 19/10. 1924, ausg. 6/10. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Amé Pictet, Genf, Schweiz, *Anhydride von Di- und Monosacchariden*. Kurzes Ref. nach E. P. 230 855; C. 1925. II. 2107. Nachzutragen ist, daß man nach dem dort angegebenen Verf. aus *Rohrzucker* durch Abspaltung von 1 Mol. W. das *Iso-saccharosan*, C₁₂H₂₀O₁₀, bzw. durch längeres Erhitzen unter sonst gleichen Bedingungen bis zur Abspaltung von 2 Moll. W. das *Caramelan*, C₂₄H₂₆O₁₈, — u. aus *Lactose* das *Lactosan*, C₁₂H₂₀O₁₀ erhält. Die Prodd. finden therapeut. Verwendung u. dienen als Zwischenprodd. für die Herst. pharmazeut. Präparate (hierzu vgl. auch PICTET u. EGAN, Helv. chim. Acta 7. 295; C. 1924. I. 2582, sowie PICTET u. ADRIANOFF, Helv. chim. Acta 7. 703; C. 1924. II. 1176). (Schwz. PP. 115 859 u. 115 860 vom 14/3. 1924, ausg. 16/7. 1926. Zus. zu Schwz. P. 91 155; C. 1922. IV. 888.) SCHOTTLÄNDER.

Georg Bredig und **Egon Elöd**, Karlsruhe, *Cyanwasserstoff*. Bei der Herst. von CNH aus CO u. NH₃ oder diese Verbb. enthaltenden Mischgasen werden als Katalysatoren, Verbb. der seltenen Erden, z. B. Oxyde des Ce, Di oder La einzeln oder in

Mischung miteinander oder mit anderen oxyd. Metallverb., z. B. Al_2O_3 , ThO_2 , TiO_2 , ZrO_2 o. dgl. verwendet. Besonders gute Ergebnisse liefern Mischungen von Ce_2O_3 mit La_2O_3 oder Al_2O_3 . Die Oxyde der seltenen Erden können auch mit Carbiden oder Siliciden, z. B. Silic oder Siloxiden gemischt werden, wobei die letzteren als Träger der Oxyde der seltenen Erden u. zugleich als Heizwiderstände dienen können. Als sehr zweckmäßig hat es sich erwiesen, dem zu katalysierenden Gasgemisch beträchtliche Mengen H_2 zuzufügen bzw. CO in starkem Überschuß über die theoret. erforderliche Menge anzuwenden oder sich beider Maßnahmen zugleich zu bedienen u. z. B. das ammoniakhaltige Gas mit größeren Mengen Wassergas zu vermischen. Die erforderlichen Temp. liegen zwischen 400 u. 800°. (Schwz. P. 116 151 vom 10/3. 1924, ausg. 16/8. 1926. D. Prior. 13/3. u. 5/6. 1923. E. Prior. 1/12. 1923.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., Herstellung von Blausäure. Gemenge von Methylformiat u. NH_3 werden bei erhöhter Temp., z. B. 200°, über Katalysatoren, z. B. akt. Al_2O_3 , geleitet. Neben reichlichen Mengen CNH entsteht Formamid. (Schwz. P. 115 702 vom 6/4. 1925, ausg. 1/7. 1925. D. Prior. 25/8. 1924.) KÜ,

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Herstellung von Ameisensäurealkylestern, Formamid und Blausäure. Zu dem Ref. nach A. P. 1572698; C. 1926. I. 3628 u. Schwz. P. 115 702; vorst. Ref., ist folgendes nachzutragen: Als Katalysatoren bei der Herst. von Formamid u. HCN aus Ameisensäurealkylestern, die in Dampf-Form zur Anwendung gelangen müssen, eignen sich außer Al_2O_3 noch Th-Oxyd, Al-Phosphat, Zeolithe oder Silicagel. Soll Formamid als Hauptprod. entstehen, so dürfen die Gase nur kurze Zeit mit der Katalysatormasse in Berührung bleiben, während bei langsamem Überleiten des Gasgemisches reichliche Mengen HCN bzw. $\text{NH}_4\cdot\text{CN}$ gebildet werden. Z. B. leitet man ein Gemisch von 2 l Methylformiatdampf u. 80 l NH_3 pro Stde. über auf 260° erhitztes Al_2O_3 . Es entsteht in einer Ausbeute von 95% der Theorie $\text{NH}_4\cdot\text{CN}$, während bei 100-mal schnellerem Überleiten desselben Gasgemisches als Hauptprod. Formamid erhalten wird. Dises wird auch vorwiegend gewonnen, wenn man bei niedrigeren Temp., z. B. 180°, oder mit geringeren Mengen NH_3 , z. B. 4 l NH_3 auf 2 l Methylformiat, arbeitet. Bisweilen ist es vorteilhaft, nicht von reinen, sondern von Formamid oder $\text{NH}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ oder freie Alkohole enthaltenden Ameisensäurealkylestern auszugehen. (E. P. 254 787 vom 6/4. 1925, ausg. 5/8. 1926. F. P. 597 516 vom 1/5. 1925, ausg. 23/11. 1925. D. Prior. 25/8. 1924.) SCHOTTL.

E. Merck (Erfinder: Amadeus Dützmann), Darmstadt, Herstellung von reinem p-Xylol, dad. gek., daß man Toluol in bekannter Weise in p-Xylylchlorid überführt u. letzteres durch chem. oder katalyt. Reduktionsmittel enthalogeniert. — Der Ersatz des Cl_2 durch H_2 verläuft sehr rasch u. quantitativ, so daß das in techn. Xylol nur zu 10—20% enthaltene p-Xylol, das bisher aus jenem nur auf umständlichem Wege gewonnen werden konnte, techn. aus dem leicht zugänglichen p-Xylylchlorid vorteilhaft herstellbar wird. Das p-Xylol dient zur Herst. pharmazeut.-chem. Prodd., besonders von p-Xylenol. Z. B. läßt man durch ein Gemisch von Toluol, Trioxymethylen u. ZnCl_2 unter gutem Rühren bei einer Innentemp. von 60° etwa $\frac{1}{2}$ Stde. HCl -Gas treten. Das Prod. wird mit W. u. Na_2CO_3 gewaschen, getrocknet u. fraktioniert. Das unveränderte Toluol wird zu einem neuen Ansatz verwendet. Das p-Xylylchlorid, Kp. 80°, wird in A. gel. u. unter Zusatz von etwas Pd-Kohle mit H_2 behandelt. Die Red. ist in kurzer Zeit beendet. Nach dem Abdest. des A. erhält man reines p-Xylol. — Beim Kochen des p-Xylylchlorids mit W. u. Zn-Staub unter Rückfluß ist die Ausbeute an p-Xylol infolge von Nebenrkk. schlechter. An Stelle von Zn-Staub kann man auch Al-Amalgam verwenden. (D. R. P. 434 988 Kl. 12 o vom 27/9. 1924, ausg. 6/10. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., Darstellung der 3-Amino-4-oxy-5-chlorbenzol-1-arsinsäure. Zu dem Ref. nach E. P. 230 487; C. 1926. II. 1193

ist nachzutragen, daß die *3-Amino-4-oxy-5-chlorbenzol-1-arsinsäure* bei 257—258° schm. (Schwz. P. 116 036 vom 2/3. 1925, ausg. 2/8. 1926. D. Prior. 10/3. 1924.) SCHOTTL.

M. Naef & Cie., Genf, Schweiz, *Herstellung von monocyclischen Ketonen mit mehr als 9 Ringgliedern*. Zu dem Ref. nach E. P. 235 540 usw.; C. 1926. II. 1688, ist nachzutragen, daß man beim Erhitzen von Dicarbonsäuren mit mehr als 10 C-Atomen mit fein verteilten Metallen auf höhere Temp. ebenfalls zu den bereits beschriebenen *monocycl. Ketonen* gelangt. — Man erhitzt z. B. die bzgl. Dicarbonsäure mit Fe-Pulver auf 300—500° oder leitet sie in Dampfform, zweckmäßig im Vakuum, über auf 300 bis 500° erhitztes metall. Ce. (Schwz. P.P. 114 416, 114 417, 114 418, 114 419, 114 420, 114 421, 114 422, 114 423 vom 10/7. 1925, ausg. 16/8. 1926. Zuss. zu Schwz. P. 113546; C. 1926. II. 1688) SCHOTTLÄNDER.

Knoll & Co. (Inhaber: Albert Knoll, Hans Knoll und Max Daege), Ludwigs-hafen a. Rh., übert. von: Karl Friedrich Schmidt, Heidelberg, *Herstellung von Tetrazolen*. Man läßt N₃H im Überschuß auf cycl. oder acycl. Ketone in Ggw. von Mineralsäuren einwirken. — (Hierzu vgl. auch SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 704; C. 1924. I. 2603 u. A. P. 1564631; C. 1926. I. 2511.) Als Katalysatoren eignen sich außer H₂SO₄, HCl-Gas, P₂O₅, ZnCl₂, FeCl₂, FeCl₃, PCl₅, PCl₃, POCl₃, SnCl₂, SnCl₄, K₂SnCl₆, (NH₄)₂SnCl₆, SbCl₃, AlCl₃, SO₃H·CH₂·CO₂H, Äthylschwefelsäure. Das beim Eintropfen von 1 Mol. *Cyclohexanon* in 2,5 Moll. in Bzl., Ä. oder Tetralin gel. u. mit konz. H₂SO₄ versetzte N₃H unter Kühlung in einer Ausbeute von 70% neben wenig *ε-Leucinlactam* erhältliche *α,β-Cyclopentamethylentetrazol*, aus Bzl. Krystalle, F. 57—58°, ll. in W. u. den üblichen organ. Lösungsm. mit neutraler Rk., ist gegen chem. Einw. sehr widerstandsfähig. Es liefert beim Erhitzen mit konz. HCl auf mindestens 250° H₂, CO₂ u. *Pentamethyldiamin* u. gibt mit 1 Mol. HgCl₂ eine in W. wl. *Doppelverb.*, F. 175°. — Aus *Aceton* u. N₃H gewinnt man das *1,5-Dimethyltetrazol*, aus Lg. Krystalle, F. 71°, reagiert neutral u. gibt mit HgCl₂ eine wl. *Molekularverb.*, F. 111°. Es läßt sich in N₂, CO₂ u. 2 Moll. *Methylamin* spalten. Ausbeute ca. 80% der Theorie. — Durch Einw. von N₃H auf *Benzophenon* erhält man das *5-Phenylimino-1-phenyl-1,2-dihydotetrazol*, aus Bzl. + A. Krystalle, F. 163°. (A. P. 1 599 493 vom 11/12. 1925, ausg. 14/9. 1926. D. Prior. 2/1. 1924.) SCHOTTL.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Darstellung der Crotylallylbarbitursäure*. Die nach dem Verf. des A. P. 1 511 919; C. 1925. I. 904 [Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & CO., TAUB, SCHÜTZ, MEISENBURG], bezw. des Schwz. P. 113051; C. 1926. I. 3633 [Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & CO.] erhältliche *Crotylallylbarbitursäure* läßt sich auch durch Kondensation des *Crotylallylcyanessigesters*, entsteht durch Einw. von *Allylbromid* auf den *Monocrotylcyanessigester*, Kp.₁₅₅ 112°, in Ggw. von NaOC₂H₅, mit *Harnstoff* in Ggw. von NaOC₂H₅ in der Wärme gewinnen. *Crotylallylcyanessigester* farbloses Öl, Kp.₁₂ 130°. — Der *Monocrotylcyanessigester* wird durch Einw. von *Crotylbromid* auf die *Na-Verb.* des *Cyanessigsäureäthylesters* erhalten. (Schwz. P. 116 292 vom 14/7. 1924, ausg. 16/8. 1926. Zus. zu Schwz. P. 113051; C. 1926. I. 3633.) SCHOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

R. E. Rose, *Entwicklung der Farbstoffindustrie*. Ausführliche Darst. der Geschichte der synthet. Farbstoffe von den Anfängen bis zur Gegenwart. (Journ. Chem. Education 3. 973—1007.) SIEBERT.

—, *Die Standardisierung der Erdfarben*. Der Standard für *Ocker* als Trockenfarbe u. Paste, die Probenahme u. ihre Laboratoriumsprüfung werden beschrieben. (Farben-Ztg. 32. 133—34.) BRAUNS.

A. V. Blom, *Zur Morphologie der Pigmente*. Fortsetzung von S. 1339. Zusammenfassender Bericht über die Struktur der Pigmente, in dem Ursachen u. Folgen der

verschiedenen Zerteilungsformen besprochen werden. (Korrosion u. Metallschutz 2. 190—92. Bern.)

DERSIN.

E. Kayser, *Untersuchungen über den Einfluß der Nachbehandlung auf die Lichtechtheit der Naphthol AS-Kombinationen*. (Amer. Dyestuff Reporter 15. 638—40. — C. 1926. II. 497.)

BRAUNS.

C. P. v. Hoek, *Die Wirkung schwefliger Säure auf Farbhäute*. Vf. setzte verschiedene Farbüberzüge der Wrkg. von SO₂ aus u. stellte fest, daß dieses in Verb. mit W. von sehr schädlichem Einfluß ist, u. zwar besonders auf ZnO-Farben. Bei einem beschleunigten Korrosionsvers. muß man stets SO₂ u. W. gleichzeitig wirken lassen. (Korrosion u. Metallschutz 2. 223—25. Hilversum [Holland].)

LÜDER.

Junius D. Edwards, *Aluminiumanstriche als Hitzeschutz*. Die Reflexion der Wärmestrahlen durch Al-Flächen macht dieses besonders geeignet zu Anstrichen von Behältern leicht entzündlicher Fl., um diese kühl zu halten. Durch Anstreichen der Außenseite von Schmelzöfen mit Al-Bronze gelingt es andererseits, die Temp. im Innern beträchtlich zu erhöhen, u. infolge des geringen Wärmestrahlungsvermögens des Al die Temp. in der Umgebung der Öfen herabzusetzen. (Chem. Metallurg. Engineering 33. 551—52.)

SIEBERT.

A. V. Blom, *Verbleiung durch Anstrich*. Entgegnung auf den Artikel der Subox-A.-G. (S. 2348). (Farbe u. Lack 1926. 473.)

BRAUNS.

Paul Hopf und Söhne, *Verbleiung durch Anstrich*. Antwort auf vorst. Arbeit von BLOM. (Farbe u. Lack 1926. 473. Jeßnitz, Anhalt.)

BRAUNS.

Edmund Knecht, Marple, Chester, und **Eric Frank Muller**, Uxbridge, Middlesex, England, *Färben und Bedrucken von Faserstoffen*. Man färbt Baumwolle mit den Zn- oder Mg-Salzen von substantiven Farbstoffen unter Zusatz von solchen Mengen von Ammoniumsalzen u. freiem NH₃ oder NaHCO₃, daß ein Fällen des Zn oder Mg nicht eintritt, nach dem Färben wird gewaschen u. bei erhöhter Temp. getrocknet. Man setzt zu der Lsg. eines substantiven Farbstoffes MgSO₄, (NH₄)₂SO₄, u. NH₃, die hiermit erzielten Färbungen sind waschechter, als die in der üblichen Weise hergestellten Färbungen; das Verf. eignet sich auch zum Bedrucken der Gewebe. (E. P. 247 694 vom 16/12. 1924, ausg. 18/3. 1926.)

FRANZ.

Röhm & Haas Co., übert. von: **Charles S. Hollander**, Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., *Abziehen von Farbstoffen von gefärbten Geweben*. Man taucht das zu entfärbende Gewebe in ein Gemisch von einem unlöslichen Formaldehydsulfoxylat u. einem in W. leicht löslichen Salz einer starken Base u. erwärmt zum Sieden. Man verwendet eine Mischung von bas. Zinkformaldehydsulfoxylat u. NaCl, Na₂SO₄ usw. (A. P. 1 594 670 vom 9/6. 1925, ausg. 3/8. 1926.)

FRANZ.

Ernst Stern, Charlottenburg, *Bindemittel für Farben*, bestehend aus wasserunl. Bindemitteln u. quellfähigen Kohlehydraten, dad. gek., daß letztere in so geringer Menge zugesetzt werden, daß nach Anstrich u. Auftrocknen der Farbhaut die Wasseraufnahmefähigkeit verhindert bleibt. Die quellfähigen Kohlehydrate, z. B. Alkalistärke, werden in einer Menge von weniger als 10% zugesetzt. Ein Teil des in W. unl. Bindemittels ist durch Caseinate ersetzt. (D. R. P. 434 912 Kl. 22g vom 7/4. 1923, ausg. 5/10. 1926.)

SCHALL.

Josef Lorenz, Eger, *Wachs enthaltendes Farbenbindemittel*. Ein Klebmittel (Leim) wird unter ständigem Rühren gelöst u. mit einer Lsg. mindestens eines alkal. reagierenden Stoffes gemischt. Dieser M. wird eine Schmelze von Pflanzenwachs, Paraffin u. Stearin u. schließlich ein Gemisch von Leinölfirnis, Terpentinöl u. Bzn. unter stetem Rühren zugesetzt. Man rührt solange, bis das Ganze mit k. oder w. W. ohne Flockenbildung verdünnbar ist. (Schwz. P. 115 319 vom 29/8. 1924, ausg. 16/6. 1926. Oc. Prior. 23/11. 1923.)

KAUSCH.

Jules Dreher und Henny Schneider, Basel, *Haltbare, waschechte wasserbeständige Leimfarbe zum Anstreichen, Aufdrucken usw.* Man rührt aus Öllack, pastenförmigem, calciniertem Na_2CO_3 , keimfreies Alkali enthaltender Seife, flüssigem Kaltleim, etwas NH_4Cl u. W. auf k. Wege eine Emulsion an u. fügt dieser einen Farbstoff zu. (**Schwz. P. 116 157** vom 16/3. 1925, ausg. 16/8. 1926.) KAUSCH.

U. St. Radium Corp., New York, übert. von: **Louis C. Bilstein**, West Orange, V. St. A., *Selbsleuchtende Massen*. In Massen, welche beim Abkühlen gallertartig oder breiartig erstarren, z. B. in w. konz. Gelatinelsgg. werden Mischungen von radioakt. Stoffen u. Stoffen, welche unter der Einw. radioakt. Strahlen leuchten, eingetragen, die Mischung erstarren gelassen u. gegebenenfalls, z. B. mittels Formalin, gehärtet. (**A. P. 1 594 491** vom 12/11. 1921, ausg. 3/8. 1926.) KÜHLING.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Sedlaczek, *Über die Herstellung von Firnissen, Sikkativen und dergl.* Zusammenstellung der Patentliteratur über die Erhöhung der Trockenfähigkeit von Leinöl durch Oxydation, Erhitzen, Zusatz von Sikkativen u. dgl., über Leinöl- u. Firnisersatz, Prodd. aus Holzöl, Sikkative u. Terpentinersatz. (*Farben-Ztg.* **32.** 26—28. 81—82. 134 bis 137.) BRAUNS.

M. R. Trimmer, *Über Plastifizierungsmittel für Nitrocellulose.* (Farbe u. Lack 1926. 441—42. — C. 1926. II. 2234.) BRAUNS.

Julius Pintsch A.-G., Berlin, *Schmelzgefäß*, gek. durch den Einbau eines dampf- oder ölbeheizten Röhrensystems versehen mit einer beheizten Pumpenumwältzvorr. Die Vorr. dient zum Schmelzen schwer schm. Harze u. Compoundmassen. (**D. R. P. 434 010** Kl. 22h, vom 29/8. 1925, ausg. 13/9. 1926.) THIEL.

Preußische Bergwerks- u. Hütten A.-G., *Zweigniederlassung Bernsteinwerke*, Königsberg i. Pr., *Entrinden von Rohharzen*, gek. durch die Herbeiführung einer Quellung der äußeren Schichten der Harzbrocken u. darauffolgende mechan. Entfernung der die Inkrustationen einschließenden Quellschicht. (**D. R. P. 434 793** Kl. 22h vom 30/10. 1925, ausg. 2/10. 1926.) THIEL.

A. Riebeck'sche Montanwerke A.-G., Halle a. S., *Oxydation von Kolophonium mit Luft oder Sauerstoff*, dad. gek., daß das Kolophonium bei Ggw. von Katalysatoren, zweckmäßig in einem leicht sd. Lösungsm. gel. zur Oxydation gebracht wird. Das Beispiel gibt als Lösungsm. Eg., als Katalysator NaNO_3 an. Das erhaltene Prod. soll als Schellackersatz Anwendung finden. (**D. R. P. 434 419** Kl. 22h vom 12/3. 1922, ausg. 29/9. 1926.) THIEL.

M-O-R Products Co., Camden, übert. von: **Leland L. Odom**, Little Rock, V. St. A., *Terpentinersatz*. Man mischt das Destillationsprod. einer Mischung von 10 Teilen Harz u. 1 Teil Kalk mit Mineralöl. (**Can. P. 249 370** vom 29/4. 1924, ausg. 5/5. 1925.) THIEL.

Daniel L. Sherk, Quincy, Louisiana, *Reinigung von aus harzhaltigem Holz durch Dampfdestillation erhaltenen Terpentin*. Man läßt auf den Rohtergentem bei einer Temp. von 100—115° eine Lsg. von NaOH so lange einwirken, bis eine Verharzung der leicht polymerisierbaren Bestandteile stattgefunden hat, u. unterwirft dann das so erhaltene Prod. der Dest. Es wird ein Terpentin erhalten, der den scharfen, die Schleimhäute reizenden Geruch des Ausgangsprod. nicht mehr aufweist. (**A. P. 1 600 143** vom 16/6. 1923, ausg. 14/9. 1926.) OELKER.

Atlas Powder Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **S. D. Shipley und G. C. Given**, Stamford, Connecticut, V. St. A., *Nitrocelluloselacke*. Als Lösungsm. verwendet man Alkyläther des Äthylenglykols, wie den *Methyl-*, primären oder sekundären *Propyl-*, *Butyl-*, *Amyl-* usw. -äther. (**E. P. 250 894** vom 1/8. 1925, Auszug veröff. 23/6. 1926. Prior. 18/4. 1925.) FRANZ.

G. E. Scharff und Nobel's Explosives Co., Ltd., Stevenston, Ayrshire, Engl., *Behandlung von Überzugsmassen, Firnissen, Farben u. dgl.* Um das Ranzigwerden der in diesen Massen enthaltenen Öle zu verhindern, setzt man ihnen kleine Mengen eines Metallsulfids, z. B. Antimon-, Arsen-, Zink- oder Bleisulfid, zu. (E. P. 256 654 vom 6/2. 1925, ausg. 9/9. 1926.) OELKER.

Pietro Rossi, Italien, *Firnis*. Man löst Schellack in 94 $\frac{0}{10}$ ig. A., fügt Anilinfarbstoffe u. schließlich oxyd. Eisenverb. hinzu. (F. P. 609 515 vom 19/1. 1926, ausg. 16/8. 1926.) THIEL.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Herstellung von gefärbten Lacken*. In W. befindliche Farbstoffe (Suspensionen) werden in solche Lsgg. von Celluloseestern eingetragen, die das mit den Farbstoffen eingetragene W. ohne Fällung der Ester aufzunehmen vermögen (Beispiel für das Celluloseesterlösungsm.: Mischung von Aceton, Butylacetat, Cyclohexanon, Cyclohexanolacetat, Butylalkohol). (Schwz. P. 115 116 vom 18/2. 1925, ausg. 1/6. 1926. Prior. 1/3. 1924.) THIEL.

Johann Oesch, Glockenthal b. Steffisburg, Schweiz, *Anstreichen von Pissoirflächen*. Man verwendet hierzu Asphaltlack, läßt ihn trocknen, bringt einen zweiten Anstrich aus Asphaltlack darauf an u. überstreicht diesen in noch feuchtem Zustande mit Pissoiröl. (Schwz. P. 115 276 vom 29/10. 1925, ausg. 1/6. 1926.) KAUSCH.

XV. Gärungsgewerbe.

Fritz Emslander, *Wege zur Schaumhaltigkeit. — Gewöhnungserscheinungen. — Das Danysz-Phänomen*. Es wird gezeigt, daß die Hopfenharze als Grundbedingung guter Schaumhaltigkeit anzusehen sind. Der größte Verlust an Hopfenharzen findet während der Gärung statt; die in die Decken oder in Bottichgeläger gehenden Harze werden koaguliert, wobei die Art u. Größe der Koagulation von der [H⁺] bestimmt wird. Es wird die Änderung der [H⁺] studiert. Wichtig ist nicht der erreichte Säuregrad an sich, sondern die Zeit, in der er erreicht wird. Je langsamer die höchste [H⁺] erreicht wird, desto geringer u. desto feiner (also auch stabiler) sind die Flockungen. Bei Bieren aus digerierten Maischen ist der Eiweißverlust erheblicher, weil der Anstieg der [H⁺] rascher erfolgt. Ebenso bewirkt Herführen der Hefe einen raschen Anstieg der [H⁺]. Harte Brauwässer führen stark alkal. Puffer zu, hemmen also die Geschwindigkeit der B. von H⁺-Ionen. Hierauf beruht die bessere Schaumhaltigkeit der mit Carbonatwässern hergestellten Biere. Nach Erreichen des Maximums tritt während der Gärung eine Verringerung der [H⁺] bis auf z. B. p_H = 4,6 (Digestionsbier) bzw. p_H = 4,58 (Dreimaischbier) bzw. p_H = 5,11 (Bier mit hergeführter Hefe) ein. Je stärker dieser Rückgang der Säure ist, um so stärker war auch die durch die H⁺-Ionen bewirkte kolloide Fällung. — Beim Spunden soll sich die CO₂ nur langsam anreichern können. — Die Stabilität der Bierkolloide wird vom Material der Bottichauskleidung beeinflusst. — In Analogie zum Danyszeffekt (daß eine bestimmte zur Entgiftung ausreichende Antitoxinmenge nicht mehr ausreicht, wenn sie in einzelnen Anteilen zu dem Toxin gegeben wird), wird gezeigt, daß die tox. Wrkg. der Hopfenharze auf Sarcina u. dgl. von der Art der Hopfenzugabe abhängt. — Vf. weist darauf hin, daß auch in der Mälzerei die Geschwindigkeit des Anstieges der [H⁺] von Einfluß auf die Lösungsvorgänge (Eiweiß) ist. (Wehschr. f. Brauerei 43. 418—23. Regensburg.) HESSE.

Georg Fries, *Die Würzebelüftung auf dem Kühlschiff mit keimfreier Luft nach dem Brautechnik-Delbag-Verfahren*. Die Kühlschiffe werden mit Rabitzwänden weitgehend von der Außenluft abgeschlossen u. ihnen die Luft durch „Baktericidol-Keimfilter“ zugeführt. Bei Verss. an einer Anlage der Hackerbrauerei ergab sich, daß Würzegelatineplatten vor dem Filter erhebliche Infektion (bis zu 300 Mikro- u. Diplokokken, sowie Sarcina) zeigten, während die hinter dem Filter aufgestellten Gelatineplatten vollständig keimfrei blieben. Die Würze im Kühlschiff war auch nach 6 Tagen

noch steril, während der Trub erst nach 4 Tagen in Gärung überging. (Wechschr. f. Brauerei 43. 416—18. München, Wissensch. Stat. f. Brauerei.) HESSE.

E. Dinslage und O. Windhausen, *Über die Giftigkeit des Methylalkohols und dessen Nachweis*. Beschreibung der physiol. Wrkg. großer u. kleiner Mengen von CH₃OH im Anschlusse an die in Münster, Haltern u. Essen vorgekommenen Vergiftungsfälle, des natürlichen Vorkommens des CH₃OH, dessen B. in Spirituosen, Nachweis u. quantitative Best., der für die Beurteilung maßgeblichen Gesichtspunkte. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 52. 117—47. Münster i. W., Landwirtsch. Versuchsstation.) GROSZP.

Aluminiumschweißwerk A.-G., Schlieren (Schweiz), *Apparat zur Sterilisierung von Flüssigkeiten, insbesondere von süßem oder angegorenem Most*, gek. durch einen einen Ringraum aufweisenden Behälter u. einen innerhalb der den Ringraum innen begrenzenden Wand angeordneten Einsatz zur Abgabe von Dampfstrahlen. Der Einsatz besitzt ein Dampfrohr mit gelochten Zonen, bei welchen oben u. unten schalenartige Führungsbleche angeordnet sind, zwecks Leitung des Dampfes gegen die den Ringraum begrenzende Wandung. (Schwz. P. 116 142 vom 11/7. 1925, ausg. 2/8. 1926.) OE.

Gustav Weisweiler, Wien, *Herstellung von besonders gärkräftiger und halbar Hefe*. (D. R. P. 434 910 Kl. 6a vom 30/11. 1918, ausg. 5/10. 1926. Oe. Prior. 20/11. 1918. — C. 1923. IV. 1012.) OELKER.

Soc. Anon. des Distilleries des Deux-Sèvres, Frankreich, *Entwässerung von Alkohol*. Das verdichtete azotrop. Gemisch wird mit einer konz. Lsg. von K₂CO₃, MgCl₂, Na₂SO₄, CH₃COONa oder CH₃COOK behandelt. (F. P. 608 062 vom 17/12. 1925, ausg. 16/7. 1926. Belg. Prior. 18/12. 1924.) KAUSCH.

Manfredo Taglietti und Sigismondo Hirsch, Rom, *Vergällen von Weingeist*. Man setzt dem Weingeist kleine Mengen von leichten Ölen zu, die durch Rektifizieren des durch Dest. der Ichthyolschiefer gewonnenen Rohöls erhalten werden. (Schwz. P. 115 929 vom 18/3. 1925, ausg. 16/7. 1926.) OELKER.

Eduard Jalowetz, Wien, *Behandlung von Brauwässern*. Man setzt dem W. die seiner Carbonathärte äquivalente Menge Gips zu. Derartig behandelte Brauwässer geben helle Biere von grünlichgelbem Farbenton u. mildem Geschmack. (Oe. P. 103 912 vom 20/11. 1925, ausg. 10/8. 1926.) OELKER.

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

K. Gehrenbeck, *Die Dampfspeicherung in der Textilindustrie*. Für Dampfspeicherung in Textilfabriken kommen hauptsächlich zwei Arten in Frage: der Warmwasserspeicher u. der Ruthsdampfspeicher. Von beiden Arten werden ausgeführte Anlagen besprochen u. durch Abbildungen erläutert. (Apparatebau 38. 219—23. Chemnitz.) NEIDHARDT.

H. Michel, *Perlenzucht in Japan*. (Umschau 30. 819—23.) SIEBERT.

Carl Pulfrich, *Neue Apparate für Faserprüfungen. Die Faserprüflupe und das Faserprüf- und Vergleichsmikroskop* Beschreibung der App. u. ihre Anwendung. (Ztschr. f. Instrumentenkunde 46. 533—35. Jena, Zeißwerk.) BRAUNS.

Oberrheinische Handelsgesellschaft m. b. H., Karlsruhe i. B., *Spinnfähige Fasern* aus kurzen Fasern mit nicht befriedigender Spinnstruktur durch Behandeln dieser mit scharfkantigen Pulverkörnern. (Schwz. P. 115 513 vom 22/12. 1924, ausg. 1/7. 1926.) KAUSCH.

C. Dreyfus, London, *Herstellung wasser- und gasdichter Gewebe*. Man vereinigt ein Gewebe aus einem in der Wärme plastisch werdenden Stoff, wie Celluloseacetat, Alkyl- oder Benzyläther der Cellulose, Nitrocellulose, oder aus Gemischen von diesen

Stoffen, mit einem Gewebe aus nicht plastisch werdender Faser, wie Seide, Wolle, Baumwolle, Leinen, Kunstfaser aus Cellulose, indem man das Gewebe aus Celluloseacetat zunächst mit einem Plastizierungs- oder Weichmachungsmittel, wie *Triacetin*, *p-Toluolsulfonamid* oder ihre Derivv., *Phthalsäurediäthylester*, besprüht oder überzieht u. dann mit dem anderen Gewebe über erhitze Walzen führt oder man führt das Gewebe in gespanntem Zustande über eine sich in entgegengesetzter Richtung drehende beheizte Walze. Man behandelt z. B. ein Gewebe aus Celluloseacetat mit einer Lsg. von Monomethylxylolsulfonamid in Bzl. u. führt das so behandelte Celluloseacetatgewebe zusammen mit einem Seidengewebe unter Druck durch zwei auf 100 bis 180° erhitze Kalandertalzen; die so erhaltenen Gewebe können zur Herst. wasserdichter Kleidungsstücke, gasdichter Ballonstoffe usw. verwendet werden. (E. P. 248 147 vom 23/1. 1925, ausg. 25/3. 1926.) FRANZ.

E. S. Ali-Cohen, Der Haag, Holland, *Imprägnieren von Faserstoffen*. Man trinkt das Gewebe mit einer Mischung von *Kautschukmilch* u. Seifenlsg. oder Emulsion, koaguliert den Kautschuk, wäscht u. trocknet; der Kautschukmilch kann Ruß oder eine andere fein verteilte Kohleart, Füllstoffe, wie Ton, ZnO, u. erforderlichenfalls Schwefel zugesetzt werden; das Verf. eignet sich zum Imprägnieren von Garn, Gewebe, Papier usw. (E. P. 250 623 vom 13/10. 1924, ausg. 13/5. 1926.) FRANZ.

L. L. Lloyd, A. Womersley, C. Wilkinson und A. Scott, Bradford, *Bleichen und Waschen von Faserstoffen*. Man behandelt die Faser mit den Kondensationsprodd. von hydrierten Naphthalinen mit Fettsäuren oder mit den Sulfonsäuren hydrierter Naphthaline oder deren Alkalisalzen oder mit den Kondensationsprodd. dieser Sulfonsäuren mit Fettsäuren, wie Ricinus-, Arachis-, Oliven- oder Baumwollsaatöl. (E. P. 252 811 vom 10/3. 1925, ausg. 1/7. 1926.) FRANZ.

Brown Company, übert. von: George Alvin Richter und Milton Oskar Schur, Berlin, New Hampshire, V. St. A., *Bleichen cellulosehaltiger Stoffe*. Man unterwirft den Stoff, z. B. Holzstoff, der Einw. einer Hypochlorit-Bleichlauge in Ggw. einer solchen Menge von NaOH, daß die M. während der ganzen Dauer des Bleichvorganges eine alkal. Rk. zeigt. (Can. P. 259 985 vom 18/5. 1925, ausg. 20/4. 1926.) OELKER.

Todd Co. Inc., V. St. A., *Sicherheitspapiere*. Man verleibt den Papieren mit dem Papierleim eine organ. Substanz, die eine Gruppe von geschlossenen C-Ketten enthält, ein. In jeder Kette müssen 2 C-Atome mit der benachbarten Kette verbunden sein, oder eine andere Gruppe geschlossener Kohlenstoffketten, die unter sich verbunden sind auf ähnliche Weise. Ferner muß eine gewisse Zahl von Aminoradikalen ersetzt sein in diesen geschlossenen Kohlenstoffketten durch H-Atome. Es werden z. B. *Naphthidin* oder seine Salze verwendet. (F. P. 609 919 vom 25/1. 1926, ausg. 26/8. 1926. A. Prior. 13/8. 1925.) KAUSCH.

Arthur Léon Boes, Belgien, *Herstellung von Packpapier für Tabak*. Man bringt auf ein Papierblatt oder -band bei einer Temp. von 125—150° eine Schicht eines bituminösen Stoffes, welcher Spuren von H₂SO₄ u. S enthält, u. bedeckt dann die Schicht mit einem zweiten, gleich großen Papierblatt. Das so bereitete Papier ist wasserdicht, gestattet aber der Luft den Zutritt zum Tabak. (F. P. 609 099 vom 11/1. 1926, ausg. 7/8. 1926.) OELKER.

A. E. Salmon, Manchester, *Herstellung von Fußbodenbelag*. Ein mit Bitumen, Pech, Teer, Kolophonium usw. imprägniertes Papier wird auf einer oder auf beiden Seiten mit einer Schicht von vulkanisiertem Kautschuk mit Hilfe eines Klebmittels vereinigt. (E. P. 246 927 vom 7/11. 1924, ausg. 4/3. 1926.) FRANZ.

Brown Co., Berlin, New Hampshire, übert. von: George A. Richter und Milton O. Schur, Berlin, New Hampshire, *α-Cellulosefaser*. Man behandelt ungebleichten Holzzellstoff mit einer oxydierenden Fl. u. kocht ihn sodann in einer Kalkkochfl. Das erhaltene Prod. kann als Baumwollersatz bei der Papierfabrikation, bei der Herst.

von Celluloseestern u. Celluloseäthern o. dgl. Verwendung finden. (A. P. 1 599 489 vom 22/4. 1925, ausg. 14/9. 1926.) KAUSCH.

Soie de Chatillon Soc. Anon., Mailand, Italien, *Alkalicellulose*. Das Reifen der Alkalicellulose wird verzögert oder unterbrochen, wenn man es in Ggw. eines inerten Gases, in einer sauerstofffreien Atmosphäre oder im Vakuum ausführt; es wird beschleunigt, wenn man O₂ oder sauerstoffreiche Gase verwendet. (E. P. 250 617 vom 10/4. 1926, Auszug veröff. 23/6. 1926. Prior. 10/4. 1925.) FRANZ.

Kuno Berthold Heberlein, *Behandlung von Cellulose*. Man läßt einen elektr. Strom durch eine CuO-NH₃-Celluloselsg. hindurchgehen zwischen den Elektroden einer elektrolyt. Zelle, wodurch die metall. Bestandteile oder die Lösungsm. beseitigt werden. (F. P. 610 417 vom 29/1. 1926, ausg. 6/9. 1926.) KAUSCH.

Albert Fresk, Robertsfors (Schweden), *Beschicken von Zellstoffkochern und ähnlichen Kochern*. Die Beschickung wird in den Kocher mit Hilfe eines Luftstromes eingeführt, wobei gleichzeitig in dem Kocher eine Luftverdünnung erzeugt wird. (Schwz. P. 115 323 vom 22/4. 1925, ausg. 16/6. 1926. Schwed. Prior. 13/5. 1924.) OEL.

Brown Co., übert. von: **George A. Richter** und **Wallace B. van Arsdel**, Berlin, New Hampshire, *Schwefeldioxyd aus Gasen* aus Kochergasen bei der Sulfitcellulosefabrikation. Man läßt die Gase gemeinsam mit dem entweichenden Dampf im Gegenstrom in direkte Berührung mit verhältnismäßig k. W. kommen, so daß nur ein Teil des Dampfes kondensiert wird u. die Gase teilweise kühlt. Ferner werden die Gase ohne Absorption gekühlt u. ein anderer Teil des Dampfes kondensiert, indem man ihn mit relativ k. inertem Material (spiralgem Steinwerk usw.) in Berührung bringt. (A. P. 1 599 490 vom 22/4. 1925, ausg. 14/9. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: **Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Celluloid und celluloidartiger Massen*. Als Gelatinierungsmittel verwendet man reine, insbesondere phenolfreie Phenolphosphorsäureester. (E. P. 247 174 vom 27/1. 1926, Auszug veröff. 8/4. 1926. Prior. 9/2. 1925.) FRANZ.

R. Attwater und **A. Heinemann**, Renwortham, Preston, *Kunstfäden*. Man setzt zu einer Ätzalkalilsg. Keratin, Fibrin, Spongin oder Cochoelin, Cellulose u. CS₂ u. verspinn die Lsg. in bei der Herst. der Viscoseseide üblichen Weise. (E. P. 255 623 vom 4/7. 1925, ausg. 19/8. 1926.) KAUSCH.

N. V. Nederlandsche Kunstzijdefabriek, Holland, *Fäden, Bänder usw. aus Viscose*. Man setzt zu den Fällbädern Salze zweiwertiger Metalle der Schwefelammoniumgruppe (z. B. NiSO₄). (F. P. 610 616 vom 4/2. 1926, ausg. 9/9. 1926. D. Prior. 5/3. 1925.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Herstellung von Filmen, Lacken, plastischen Massen aus Celluloseestern*. Als Lösungs- oder Gelatinierungsmittel für Nitrocellulose oder andere Cellulosederivv. verwendet man *Phthalsäurediisobutylester*. (E. P. 247 611 vom 16/2. 1926, Auszug veröff. 14/4. 1926. Prior. 16/2. 1925. Zus. zu E. P. 245 469; C. 1926. I. 2988.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Gebilde aus Acidylcellulosen*. Den Fällbädern werden solche Stoffe zugesetzt, die Lösungsm. oder Quellungsmittel für die Acidylcellulose sind (Aceton, CH₂O). (Schwz. P. 115 676 vom 8/4. 1925, ausg. 1/7. 1926. D. Prior. 29/4. 1924.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Lösungsmittel für Celluloseester, Harze, Wachse, Riechstoffe, Farbstoffe, Fette usw.* Man verwendet die Diäther des Äthylenglykols für sich oder in Mischung mit anderen Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, wie Ester aliph. Carbonsäuren, Ketone, Monoalkyläther des Glykols, *Glykolacetatmonoäthyläther*, aliph. Alkohole, aliph. oder aromat. KW-stoffe, *Monochlorbenzol*, *Glycerintriäthyläther*, usw. Von Glykoldiäthern werden verwendet *Glykol-*

dimethyläther, Glykolmonoäthylmonopropyläther, Glykolmonoäthylmono-p-tolyläther, Methylenglykoldiphenyläther, Glykoldiäthyl-, -dipropyl- u. -dibutyläther, Glykolmonoäthylmonophenyläther, als Plastizierungsmittel kann man die Ester der Phthalsäure, *Phthalsäurediäthylester*, verwenden. Man löst z. B. Cellulosenitrat, -acetat, Äthylcellulose, Manilakopal, Elemiharz, spritlösliches Nigrosin, Litolochtscharlach, Formaldehydharzstoffkondensationsprodd., Kunstharze aus Cyclohexanon usw. in einem der genannten Glykoläther oder man verwendet Glykoldimethyläther zum Extrahieren von Cederöl aus Cederholz. (E. P. 256 229 vom 26/7. 1926, Auszug veröff. 29/9. 1926: Prior 1/8. 1925.)

FRANZ.

R. T. Vanderbilt Co., Inc., New York, übert. von: **Albert A. Somerville**, Flushing, New York, *Ölmischung zum Tränken von Isolierbändern*. Die zum Tränken von Isolierbändern aus Papier oder Faserstoffen verwendeten Öle oder Ölgemische werden mit stickstoffhaltigen organ. Verbb., wie den Kondensationsprodd. aus *Acetaldehyd u. Anilin, Benzidin, p-Phenylendiamin, Naphthylamine* oder ihre Homologen versetzt; an Stelle des *Acetaldehydes* kann man auch *Benzaldehyd, Formaldehyd, Furfuro* usw. verwenden. (A. P. 1594 982 vom 8/1. 1926, ausg. 3/8. 1926.)

FRANZ.

A. Ferretti, Mailand, Italien, *Plastische Massen*. Haut- u. Lederabfälle, insbesondere ungegerbte Kaninchen- oder Hasenfelle werden entfasert, das Prod. wird mit Kautschukmilch, die mit Casein versetzt sein kann, vermischt, zu Schichten gefertigt, gegerbt, gefärbt u. schließlich vulkanisiert. (E. P. 247 089 vom 4/8. 1924, ausg. 4/3. 1926.)

FRANZ.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. (Erfinder: **Hans Deutsch und Willy O. Herrmann**), München, *Herstellung linoxynähnlicher Massen*, 1. dad. gek., daß man Aldehydharzen Oxysäuren oder Oxysäure enthaltende Verbb. oder Gemische einverleibt. — 2. dad. gek., daß man die Oxysäuren schon während der Aldehydverharzung einverleibt oder sie den Aldehyden oder den Kondensationsmitteln bereits vor der Verharzung beimengt. — 3. dad. gek., daß man die Oxysäuren enthaltenden Stoffe vor ihrer Einverleibung in die Aldehydharze einer therm. oder chem. Vorbehandlung, insbesondere einer Oxydation, oder einer Kombination beider Maßnahmen unterwirft. — 4. dad. gek., daß man den Aldehydharzen außer Oxysäuren noch weitere Zusätze einverleibt, insbesondere Harze, Wachse, chines. Holzöl, hydrierte Phenole oder hydrierte Naphthaline u. dgl. — Die dem Linoxyn ähnlichen Prodd. können dieses in der *Linoleumfabrikation* ersetzen u. dienen ferner zur Erzeugung von *kunstlederähnlichen u. preßbaren holzähnlichen Massen*, sowie von *Kunstkork, Ersatzstoffen für Horn oder Elfenbein*. Als Oxysäuren kommen in Betracht *Ricinolsäure, Dioxy-stearinsäure, Phenoxyessigsäure* oder *Traubenkernölsäure* u. deren Ester oder Gemische dieser Verbb. mit anderen Stoffen. Bei gleichzeitigem Zusatz von hydrierten Naphthalinen oder Phenolen, Thiodiglykol oder Glycerin kann die Menge der Oxysäuren wesentlich verringert werden. Z. B. wird das durch Kondensation von *Butyraldehyd* mit NaOH erhaltliche, bei ca. 100° erweichende *Aldehydharz* bei 120—130° mit *Dioxy-stearinsäure* verschmolzen. In das *linoxynähnliche Prod.* trägt man unter gutem Rühren Ruß, Holzmehl u. Ocker ein u. erhält eine durch Heißpressung bei ca. 100° beliebig formbare M. — Verschmilzt man das durch unvollständige Kondensation von CH_3CHO mit NaOH erhaltliche *Weichharz* vom Erweichungspunkt 40—45° mit *Ricinöl* u. erhitzt dann 16 Stdn. auf 200° weiter, trägt dann in die M. bei 120—130° Ocker u. Korkmehl ein u. bringt sie durch Heißkalandern auf Jutegewebe auf, so erhält man ein *Linoleum*, dessen Druckfestigkeit durch Zusatz eines geschmolzenen Gemenges von *Kolophonium* u. *Kopal*, vor Einverleibung der Füllstoffe, wesentlich gesteigert werden kann. — Aus der *linoxynähnlichen M.*, die durch 10-std. Durchleiten von O_2 in ein Gemisch von *Aldol* u. *Ricinöl* in Ggw. von 1/0 Mn-Resinat bei 200° u. Kondensation mit NaOH, längeres Erhitzen des *Harzes* auf 200° bis zum Erweichungspunkt ca. 100°, sowie Kondensation bei 150° mit *Methylcyclohexanol* unter Zusatz von *Kolo-*

phonium u. Kopal entstanden ist, läßt sich durch Vermischen mit Korkmehl u. Korngrieß u. Pressen in Formen ein *Korkersatz* gewinnen. — Das *Kondensationsprod.* aus dem durch unvollständige Kondensation von *Crotonaldehyd* mit wss.-alkoh. H_2SO_4 erhältlichen *Weichharz*, Erweichungspunkt 50—60°, u. *Ricinolsäure*, *Kopal*, *Kolophonium*, *Glycerin*, sowie *Thiodiglykol* gibt beim Verkneten mit Ledermehl, Lithopone u. kurzen Hanffasern u. Auftragen des Magmas durch Heißkalandern auf ein grobes Leinengewebe *Kunstleder*. (D. R. P. 434 318 Kl. 39b vom 19/6. 1924, ausg. 30/9. 1926. Can. P. 259 177 vom 15/6. 1925, ausg. 23/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Georg Schicht A.-G. und Alfred Eisenstein, *Herstellung von Linoleum*. Man erhitzt die Mischung der einzelnen Bestandteile (Firniss, Holzmehl, Farbstoffe, Harz) auf mindestens 70° u. führt die Oxydation mittels Luftsauerstoff oder O-haltiger Gase durch. (F. P. 609 139 vom 12/1. 1926, ausg. 9/8. 1926. Tschechoslov. Prior. 16/1. 1925.) THIEL.

Lobositzer Akt.-Ges. zur Erzeugung vegetabilischer Öle und Paul Slansky, Lobositz, Tschechoslowakei, *Mischungen zur Herstellung von Fußbodenbelag*. Man vermischt Abfälle von vulkanisiertem Kautschuk mit geschmolzenem Kolophonium oder einem anderen natürlichen oder künstlichen Harz, setzt Korkmehl oder andere Füllstoffe, Ocker oder andere Farbstoffe zu u. walzt die so erhaltene Mischung auf ein Gewebe aus Jute, ein Teil der Abfälle von vulkanisiertem Kautschuk kann durch regenerierten Kautschuk, oxydierten oder polymerisierten Ölen oder Linoleumzement ersetzt werden; der Mischung kann man ferner fl. Weichhaltungsmittel, wie Mineralöl, Harzöl oder pflanzliche Öle zusetzen. (E. P. 252 894 vom 28/5. 1925, ausg. 1/7. 1926.) FRANZ.

R. H. Abrey, West Hove, Sussex, *Caseinmassen*. Man erweicht Casein durch Tränken in W., entfernt das überschüssige W. u. knetet das Casein mit etwa 5—10% seines Gewichts mit $ZnCO_3$ mit oder ohne Zusatz von Farbstoffen u. preßt zu Blöcken, Schichten usw., die durch Eintauchen in ein Bad aus Formaldehyd, Glycerin u. $ZnCl_2$ gehärtet werden können. (E. P. 250 742 vom 30/3. 1925, ausg. 13/5. 1926.) FRANZ.

Deutsche Kunsthorn Ges., Hamburg, *Kunsthorn*. Bei der Herst. von Kunsthorn aus eiweißartigen Stoffen wird das Härtungsmittel dem angefeuchteten Eiweißkörper vor oder während des Plastizierens zugesetzt, man verwendet solche Härtungsmittel, die erst nach dem Plastizieren u. Formen wirksam werden, wie *Paraformaldehyd*; man behandelt Paraformaldehyd in 35—40%ig. H_2SO_4 bei 95°, trennt das entstandene Prod. durch Kühlen u. wäscht mit W.; man vermischt das Prod. dann mit feuchtem Casein u. verarbeitet in der üblichen Weise weiter. Der Paraformaldehyd kann auch mit Ameisensäure behandelt werden. (E. P. 247 955 vom 16/2. 1926, Auszug veröff. 21/4. 1926. D. Prior. 21/2. 1925.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Jakob Dodonow und Ekaterina Soschestwenskaja, *Über das Vorkommen von Thiophen und Benzol, sowie von ihren nächsten Homologen im Teeröl aus russischen bituminösen Schieferen*. Das Teeröl wurde aus bituminösen Schieferen gewonnen, die aus den Kaschpirsky-Gruben, in der Nähe von Syzran an der Wolga, stammten; dunkelbraun, enthält gel. H_2S , spezif. unangenehmer Geruch; enthält 4,47—7,75% S (nach W. N. POLETAJEW). — Die frisch dest. Fraktionen des Öls sind meist farblos, färben sich beim Stehen gelb bis dunkelbraun, verharzen, entfärben alkal. $KMnO_4$ -Lsg. u. addieren leicht Br (ungesätt. KW-stoffe), enthält Phenole u. Basen. — Ist geeignet zur Herst. von *Ichthyol*-ähnlichen Prodd. (nach Verss. von E. W. ZMACZYŃSKY u. mit H. MEDOX). — In dem Anteil des Öls, der bis 170—180° übergeht, wurde *Thiophen*, *2-Thiotole*n, *2,3-Thio*zen u. in sehr kleiner Menge, nur mit Hilfe der Anilinrk. nachweisbar, *Benzol* u. *Toluol* festgestellt. — Das Thiophen ließ sich als *Tetrabromthiophen*, C_4Br_4S , Nadeln, aus A., F. 113—114° u. als *Thiophenquecksilberacetat* in reichlicher

Ausbeute gewinnen. — 2-Thiolen wurde durch Behandlung des aus Rohöl (D.₁₀ 0,990) gewonnenen Öls vom Kp. 100—120° mit verd. H₂SO₄, dann mit Natronkalk, metall. Na u. NH₃, frakt. Dest., weiter mit Acetylchlorid u. P₂O₅ als 5-Methyl-2-acetothienon, F. 26° u. dessen Semicarbazon, C₈H₁₁ON₃S, aus A., F. 225° u. weiter als ein HgCl₂-Deriv. des 2-Thiolen C₈H₅SHgCl erhalten; farblose Krystalle, aus A., F. 203—204°. — 2,3-Thioxen wurde aus Öl vom Kp. 110—150° erhalten u. als Dibromderiv., F. 46° u. als HgCl₂-Deriv., C₆H₇SHgCl, erhalten; farblose Krystalle, aus A., F. 210° (nicht scharf); anscheinend ist die HgCl₂-Verb. des 2,3-Thioxens (F. 212—213°) hier mit einer Hg-reicheren Verb. vom Typus des Monoquecksilberchloridoxydihydro-2,5-thioxens verunreinigt, das aus 2,5-Thioxen + Sublimatlg. entsteht, F. 186—187°, zwl. in A. — Die Isolierung von Thiophenkörpern kann nur dann erfolgreich ausgeführt werden, wenn ihr eine äußerst sorgfältige Fraktionierung der Ölteile vorhergegangen war. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 2202—08. Saratow, Landw. Inst.) BUSCH.

Pierre Eugène Henri Forsans, Frankreich, *Destillation und Vergasung fester Brennstoffe*. In senkrechten Öfen sinkt der Brennstoff allmählich herab, durchschreitet dabei eine Heiz-, eine Vergasungs- u. eine Koksabkühlungszone. (F. P. 609 814 vom 2/5. 1925, ausg. 25/8. 1926.) KAUSCH.

Ivor Bruce Newberry, V. St. A., *Retorte*. Die insbesondere zur Dest. von Schiefen bestimmte Retorte besitzt eine große innere geheizte Oberfläche mit Taschen, die geheizt werden u. Auflager für die zu dest. Substanz bilden. (F. P. 610 124 vom 22/1. 1926, ausg. 30/8. 1926.) KAUSCH.

G. Szikla und **A. Rozinek**, Budapest, *Vergasen von festen Brennstoffen*. Kohlenstaub wird in einem aufsteigenden Strome durch einen Schachtofen geführt, wobei ein Teil des darin sich bildenden glühenden Kohlenstaubes in etwa konstanter Menge dem frischen Kohlenstaub zu u. mit diesem im geschlossenen Stromkreis durch die Vergasungskammer geführt wird. (E. P. 255 857 vom 13/7. 1926, Auszug veröff. 22/9. 1926. Prior. 25/7. 1925.) OELKER.

Merz & McLellan, London, und **Edmund George Weeks**, Dunston, Engl., *Schwelverfahren, bei dem als Schwelmittel ein vorgewärmtes Dampfpluftgemisch verwendet wird*. (D. R. P. 434 784 Kl. 10a vom 1/1. 1924, ausg. 2/10. 1926. E. Prior. 3/10. 1923. — C. 1925. I. 2348.) OELKER.

Kohleveredelungs G. m. b. H., Deutschland, *Ofen für die langsame Verbrennung*. Er enthält einen hohlen, am besten rotierenden Heizkörper, der nur unten gestützt ist. (F. P. 608 547 vom 14/12. 1925, ausg. 28/7. 1926. D. Prior. 8/1. u. 30/10. 1925.) KAU.

C. Ad. Hubert, Frankreich, *Erniedrigung der Verbrennungstemperatur in den Heizanlagen für Kohlepulver*. Man führt inerte Gase (dem Schornstein entweichende Feuer-gase) zusammen mit dem Kohlepulver u. der Luft in den Verbrennungsraum ein. (F. P. 607 372 vom 18/11. 1925, ausg. 1/7. 1926.) KAUSCH.

W. B. Davidson, **A. C. Michie** und **E. W. Muddiman**, Newcastle-on-Tyne, *Behandlung von Teer*. Bei der Entwässerung von Teer oder ähnlichen Fl. wird der entstehende Schaum dadurch zerstört, daß man ihn mit erhitzten Flächen in Berührung bringt. (E. P. 255 919 vom 1/4. 1925, ausg. 26/8. 1926.) OELKER.

H. Schlamp, Bochum, *Reinigen von Kohlenwasserstoffölen*. Bei der Behandlung von Bzl. u. seine Homologen, Naphthalin usw. enthaltenden Prodd. mit H₂SO₄ u. einem Neutralisationsmittel, wird die Reaktionshitze zum Abdestillieren der leichten KW-stofföle benutzt. Phenol u. Pyridin werden zweckmäßig vorher entfernt. (E. P. 255 777 vom 30/3. 1926, ausg. 19/8. 1926.) OELKER.

Rainey-Wood Process Corp., New York, übert. von: **Le Roy Wilbur Heffner**, East Norristown Township, und **William Tiddy**, Jeffersonville, V. St. A., *Aufarbeiten von Gaswasser*. Das Gaswasser wird zunächst mit Bzl. oder einem anderen Lösungsm. für Phenol behandelt, z. B. indem man Bzl. durch das Gaswasser hin-

durchperlen läßt u. es wird dann das von 60—65% seines Gehaltes an Phenol befreite Gaswasser bei mindestens 98° dest., wobei mit dem NH₃ der Rest des Phenols übergeht. Das phenolhaltige NH₃ wird zweckmäßig unmittelbar in den Sättiger geleitet, kann aber auch zunächst vom Phenol befreit werden. (A. PP. 1 595 602 vom 16/12. 1924 u. 1 595 604 vom 21/1. 1926, ausg. 10/8. 1926.) KÜHLING.

Rainey-Wood Process Corp., New York, übert. von: **Le Roy Wilbur Heffner**, East Norristown Township, und **William Tidley**, Jeffersonville, V. St. A., *Vorrichtung zur Gewinnung von Phenol aus Gaswasser u. dgl.* Die zum Abtreiben des NH₃ dienende Destillierblase besitzt in ihren oberen Teilen Heizeinrichtungen, mittels deren der Rohstoff so hoch erhitzt wird, daß mit dem NH₃ das gesamte Phenol verflüchtigt wird. Die Dämpfe durchziehen dann eine zur Absorption des Phenols dienende, mit Alkali beschickte Vorr. u. dann einen Dephlegmator zur Abscheidung von W. (A. P. 1 595 603 vom 16/12. 1924, ausg. 10/8. 1926.) KÜHLING.

Power Gas Corp., Ltd., und **N. E. Rambusch**, Stocton-on-Tees, *Erzeugung von Brenngas und Koks.* Man erhält eine Mischung von Wassergas u. Leuchtgas einerseits u. Koks andererseits, indem man bituminöse Brennstoffe in einem aufrecht stehenden Ofen vergast, in dessen unterem Teil eine unveränderliche Glühzone durch kontinuierliche Entfernung einer bestimmten Menge Koks aufrecht erhalten wird. (E. P. 235 958 vom 26/3. 1924, ausg. 23/7. 1925.) OELKER.

Power-Gas Corp., Ltd., und **N. E. Rambusch**, Stocton-on-Tees, *Gaserzeugung.* Bei der Herst. von Brenngas u. Koks aus bituminösen Brennstoffen gemäß dem Verf. des Hauptpat. wird ein Teil des Mischgases aus dem oberen Teile des Ofenschachtes nach der Behandlung in einem Skrubber, am Boden des Generators wieder eingeführt, um die ganze oder eine Teilmenge des während der Kaltblaseperiode benutzten Dampfes zu ersetzen. (E. P. 248 518 vom 30/12. 1924, ausg. 14/4. 1926. Zus. zu E. P. 235 958; vorst. Ref.) OELKER.

Carlo Longhi, Mailand, *Fein verteilte Kohle und Gasgemisch, das Acetylen und Wasserstoff enthält.* Man läßt den elektr. Bogen durch ein Gemisch von fl. oder leicht schmelzbaren KW-stoffen hindurchgehen u. zwingt die entwickelten Gase durch die M. über dem Lichtbogen hindurchzugehen, worauf man das Gemisch abkühlt, indem man es aber fl. hält. (Schwz. P. 115 704 vom 11/12. 1924, ausg. 1/7. 1926. A. Priorr. 17/12. 1923 u. 12/4. 1924.) KAUSCH.

Ferdinand Gros, Paris, *Vorrichtung zur Gewinnung von Acetylen und Wasserstoff aus Methan und Äthylenkohlenwasserstoffe enthaltenden Gasgemischen*, die elektr. Funkenentladung ausgesetzt sind, bestehend aus Stator u. Rotor, dad. gek., daß Rotor u. Stator Kegelform von gleicher Neigung haben, an ihren einander gegenüberliegenden Flächen mit zweckmäßig in Schraubenlinien verlaufenden Vorsprüngen zum Funkenaustausch ausgestattet u. axial gegeneinander verschiebbar angeordnet sind, um ein leichtes u. genaues Bemessen u. Regeln des Abstandes der Vorsprünge voneinander u. somit der Funkenlänge zu ermöglichen. (Hierzu vgl. das Teilref. nach E. P. 211 125; C. 1924. I. 2521.) Im Innern des aus einem festen, metall. Leiter bestehenden Stators befindet sich der auf eine Welle aufgesetzte, durch eine Riemenscheibe drehbare Rotor. Der elektr. Strom wird dem Stator u. Rotor durch je eine Klemmschraube von 2 Stromquellen verschiedenen Vorzeichens zugeführt. Von der einen Klemme geht eine Leitung durch die hohle Welle des Rotors. Die Vorsprünge oder Spitzen zum Funkenaustausch bestehen aus Metall oder einer gegen die Funken widerstandsfähigen Legierung, wie Pt, Ni, Al, platinierter oder vernickelter Cu. Der Stator ist mit Ein- u. Auslaßrohr für das Gasgemisch versehen. Beim Austritt enthält das Gasgemisch C₂H₂, H₂ u. *Kondensationsprodd. des C₂H₂*. Die Trennung des gebildeten C₂H₂ erfolgt durch Abkühlung oder Lsg. unter größerem oder geringerem Druck in absorbierenden Fll., wie Aceton, oder durch Polymerisation unter dem Einfluß von Wärme oder durch katalyt. oder nicht katalyt. Vereinigung mit anderen

Elementen, z. B. Überführung in CH_3CHO , durch Einw. auf säurehaltiges W. in Ggw. von Hg-Verbb. als Katalysatoren. Die in kleinen Mengen mit entstehenden Polymerisationsprodd. des C_2H_2 , wie *Bzl.* oder stärker verdichtete Teerprodd., werden ebenfalls abgetrennt. Das dann vollständig oder teilweise vom C_2H_2 befreite Gasgemisch kann, falls es noch CH_4 oder C_2H_4 in merklicher Menge enthält, wie das erste Gemisch von neuem der Einw. der Funkenentladungen unterworfen werden. Die Abscheidung des H_2 läßt sich durch Verflüssigung der übrigen Gase entweder durch äußere Abkühlung unter hohem Druck oder durch innere Abkühlung durch Zusammen-drücken u. Entspannen mit oder ohne Aufwand äußerer Arbeit bewirken. Der H_2 kann dann gesondert zur Herst. von *synthet. NH₃* oder einer Ergänzungsmenge an CH_4 durch katalyt. Rk. mit CO oder *Wassergas* verwendet werden. Dieses CH_4 wird dann selbst der Funkenentladung ausgesetzt u. liefert neue Mengen von C_2H_2 u. H_2 . (D. R. P. 434 831 Kl. 12o vom 19/1. 1924, ausg. 5/10. 1926. F. Prior. 8/2. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Edmund Knab, Düsseldorf, *Acetylenentwickler*, bei welchem Carbid durch einen Trichter mit einem exzentr. zu seiner Achse liegenden Auslaß in die Entwicklungsfl. eingeführt wird, 1. dad. gek., daß der Trichter drehbar angebracht ist. 2. dad. gek., daß der Trichter mit einem Zahnkranz versehen ist u. durch eine Zahnradübersetzung von der Drehachse einer Carbidzuführungstrommel angetrieben wird. Es wird eine gleichmäßige Verteilung des Carbidschlammes auf dem Boden des Entwicklers u. dadurch eine bessere Entschlammung erreicht. (D. R. P. 435 431 Kl. 26b vom 6/3. 1925, ausg. 13/10. 1926.)

OELKER.

Norddeutsche Acetylen- & Sauerstoffwerke A.-G., Hamburg, *Füllmasse für Vorrats- und Versandbehälter zur Aufnahme gelöster explosibler Gase (Acetylen)*, bestehend aus bei etwa 900° gesinterter Kieselgur. (Schwz. P. 116 359 vom 27/4. 1925, ausg. 16/8. 1926. D. Priorr. 5/5. 1924 u. 11/3. 1925.)

KAUSCH.

Gewerkschaft Gevenich, Rostock, *Herstellung von dichtem und festem Koks aus Torf*, dad. gek., daß der getrocknete Torf zunächst durch Elektroosmose entwässert u. darauf in beliebiger Weise verschwelt wird. Das Prod. eignet sich zur Durchführung hochwertiger metallurg. u. ähnlicher Prozesse. (D. R. P. 435 305 Kl. 10a vom 13/11. 1924, ausg. 9/10. 1926.)

OELKER.

Oskar Linker, Leipzig-Gohlis, und **Curt Kramer**, Hartmannsdorf b. Zwickau, *Entwässern von Rohtorf unter gleichzeitiger Formgebung und Umwandlung des Torfes in einen hochwertigen Brennstoff*. Der Rohtorf wird fein zerkleinert u. mit einer großen Menge W. versetzt, worauf ein Teil des W., u. zwar nicht mehr als 40%, entfernt u. das Material in Stücke von bestimmter Gestalt mit verdichteter Oberfläche geformt wird. Die so erhaltenen Formstücke läßt man dann aufgestapelt trocknen, wobei sich gleichzeitig mit dem Schrumpfen der Außenseite der Formlinge u. dem dadurch verursachten Spannungsdruck die Umwandlung des Torfes in eine kohlenähnliche Substanz vollzieht. (Schwz. P. 116 108 vom 27/8. 1925, ausg. 16/8. 1926.)

OELKER.

William R. Green, Plainville, Mass., übertragen von: **Edward Mallock**, East Boston, Mass., V. St. A., *Brennstoff*, welcher durch Verkoken einer Mischung aus gleichen Teilen Kohlo u. Wiesentorf erhalten wird. (A. P. 1 601 501 vom 16/12. 1922, ausg. 28/9. 1926.)

OELKER.

Alfred Pfaff, Charlottenburg, *Gewinnung von Urteer aus bituminösen Schieferen durch Innenheizung* mittels h. Verbrennungsgase, die aus dem fixen C des Schwelrückstandes gewonnen werden, dad. gek., daß in einem ununterbrochen betriebenen schachtelförmigen Schwelofen der fixe C durch in den ausgebrannten Rückständen in bekannter Weise vorzuwärmende Luft unmittelbar prakt. restlos verbrannt wird u. nur die so erzeugten Verbrennungsgase der Schwelzone zugeführt werden. (D. R. P. 435 210 Kl. 10a vom 6/3. 1920, ausg. 9/10. 1926.)

OELKER.



George Jewett Rockwell, Huntington Park, Calif., und **Colin Timmons**, Los Angeles, Calif., *Gewinnen von Kohlenwasserstoffen aus ölhaltigen Erden*. Die Erden werden in Ggw. von W. gerührt u. gleichzeitig durch Dampf bei Überdruck erhitzt, wobei die leichteren KW-stoffe abdest. werden. Das restliche Öl ist flüssiger geworden u. kann vom Sand getrennt werden. (A. P. 1 594 796 vom 10/4. 1923, ausg. 3/8. 1926.)

KAUSCH.

Benzonaphthène, Mailand, Ital., *Anlage zur Behandlung von Ölen und Fettkörpern behufs Gewinnung eines brennbaren Gases und von Petroleum oder Naphtha ähnlichen Flüssigkeiten*. (D. R. P. 434 421 Kl. 26a vom 18/9. 1924, ausg. 30/9. 1926. F. Prior. 26/3. 1924. — C. 1926. I. 283.)

OELKER.

Clarence P. Byrnes, Trustee b. Sewickley, Pennsylvan., übert. von: **Joseph Hidy James**, Pittsburgh, *Niedrig siedende Kohlenwasserstoffe aus Petroleum u. dgl.* Das bei der teilweisen Verbrennung des Petroleums u. dgl. resultierende Gemisch, das neben aliphat. KW-stoffen Aldehydfettsäuren u. deren Wachse oder Anhydride, sowie Aldehyde u. Alkohole enthält, wird zweckmäßig vermittels eines Katalysators auf über 450° in Dampfform erhitzt. (A. P. 1 597 796 vom 13/11. 1919, ausg. 31/8. 1926.) KA.

Gulf Refining Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: **Almer Mc Duffie Mc Afee**, Port Arthur, Texas, V. St. A., *Herstellung von niedrig siedenden Destillaten aus hochsiedenden Petroleumkohlenwasserstoffen*. Man dest. die höher sd. KW-stoffe in Ggw. einer kleinen Menge von AlCl₃, wobei die Beheizung u. die Destillationsgeschwindigkeit so geregelt werden, daß wenigstens 75% der Blasenbeschickung als Destillat erhalten werden, von welchem nicht mehr als 35 1/2% unter 392° F abdest. werden können. (A. P. 1 601 636 vom 25/4. 1925, ausg. 28/9. 1926.)

OELKER.

Zieley Processes Corp., New York, *Destillation von Kohlenwasserstoffölen im Vakuum*. Um aus Petroleumölen Schmieröle zu erhalten, unterwirft man sie einer progressiv zunehmenden Temp., während sie im flachen Strom bei einem Druck von 50 mm den Destillierapp. durchfließen. Die dabei entstehenden Fraktionen werden für sich kondensiert. (E. P. 248 513 vom 24/12. 1924, ausg. 14/4. 1926.) OELKER.

L. C. Huff, Chicago, V. St. A., *Cracken von Kohlenwasserstoffölen*. Der in den Reaktionskesseln der Crackapp. sich absetzende C wird aus diesen mit Hilfe biegsamer, mit Zähnen besetzter Ketten oder Kabel entfernt, die an den inneren Wandungen der App. derart angeordnet sind, daß sie beim Herausziehen den abgelagerten C aufbrechen. (E. P. 248 232 vom 2/6. 1925, ausg. 7/4. 1926.)

OELKER.

Universal Oil Products Co., Chicago, *Cracken von Kohlenwasserstoffölen*. Das Öl tritt unter Druck durch ein erhitztes Rohr in eine Reaktionskammer, aus welcher die erzeugten Dämpfe durch einen Dephlegmator in einen Kondensator geleitet werden. Die im Dephlegmator niedergeschlagene Fl. wird mit frischem Öl gemischt dem erhitzten Rohr wieder zugeleitet, wobei die Mischung in einem derartigen Mengenverhältnis erfolgt, daß eine vollkommene Dest. stattfindet. (E. P. 255 616 vom 29/6. 1925, ausg. 19/8. 1926.)

OELKER.

Sinclair Refining Co., V. St. A., *Cracken von Kohlenwasserstoffen*. Bei der Dest. von KW-stoffen unter Druck sorgt man dafür, daß in der Ölmasse ein Stoff dauernd vorhanden ist, der ein oder mehrere Metalloxyde enthält. Das Öl läßt man durch diese M. zirkulieren, fügt frisches Öl hinzu u. führt mit Teer beladenes ab u. zwar so, daß die Konz. der öligen M. an Teer unter dem Sättigungspunkt bleibt. (F. P. 609 644 vom 5/1. 1926, ausg. 18/8. 1926. A. Prior. 17/1. 1925.)

KAUSCH.

Texas Co., New York, übert. von: **René de M. Taveau**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Reinigung von rohen Alkoholen*. Die durch Spaltung (Cracken) von Petroleumgasen erhaltenen Alkohole werden über wasserfreies NaOH dest. (A. P. 1 600 437 vom 5/8. 1924, ausg. 21/9. 1926.)

OELKER.

Anna Maria Offermann, Berlin, **Gertrud Offermann**, Dortmund, **Theodor Offermann** und **Heinrich Offermann**, Berlin, *Destillieren von Kohlenwasserstoffen*

u. dgl. unter Verwendung von nassem Wasserdampf, dad. gek., daß man den nassen Wasserdampf in den unter Atmosphärendruck sd. KW-stoff u. dgl. einführt. Mit Hilfe dieses Verf. können die KW-stoffe, Rohöle u. dgl. in die verschiedenen Fraktionen vom Bzn. über Gasöl bis zu den schwersten Maschinen- u. Zylinderölen zerlegt werden. (D. R. P. 435 575 Kl. 23b vom 11/6. 1920, ausg. 13/10. 1926.) OELKER.

Alphonse Mailhe, Frankreich (Haute-Garonne), *Bleichen von Crackölen und katalytisch hergestellten Ölen*. Man erhitzt die Öle etwa eine Stde. am Rückflußkühler mit SnCl₂, dekantiert die Fl. nach dem Abkühlen, wäscht sie mit Na₂CO₃ u. W. u. rektifiziert sie durch Dest. Auch aus Ligniten u. Schiefen erhaltene Leichtöle können auf diese Weise entfärbt u. geruchlos gemacht werden. (F. P. P. 610 498 u. 610 499 vom 15/5. 1925, ausg. 6/9. 1926.) OELKER.

Standard Oil Co., Chicago, übert. von: **Francis M. Rogers** und **Max G. Paulus**, Whiting, Ind., *Pyrogenetische Herstellung von Gasolin*. Ein KW-stoff von verhältnismäßig hohem Kp. wird unter Druck destilliert u. das leichte Gasolin enthaltende, unter Druck gebildete Destillat wird kondensiert. Die Gas enthaltende Fl. wird unter Druck abgetrennt, wobei ein Dampfraum über der Fl. vorgesehen u. Gas aus diesem Raume unter Druckreduktion abgelassen wird. (A. P. 1 599 100 vom 21/7. 1919, ausg. 7/9. 1926.) KAUSCH.

Johannes Andresen, Hamburg-Fuhlsbüttel, *Einrichtung zum Abscheiden von Öl, Benzin u. dgl. aus Abwässern*, bestehend aus einer Schlammkammer u. einer mit letzterer verbundenen Abscheidungskammer, die durch eine Zwischenwand unterteilt ist in einen am Überlauf liegenden Abscheidungsraum u. einen mit diesem unten in Verb. stehenden Abführungsraum, dad. gek., daß der Überlauf mit einem Absperrorgan (Schieber) versehen ist, welches in der Offenlage von einem so angeordneten Schwimmer gehalten wird, daß dieser von der infolge ihres geringeren spez. Gew. von der Wassersäule im Abführungsraum aufwärts gedrückten Bzn.-Ölschicht angehoben wird u. dann das Absperrorgan schließt. Es kann infolge dieser Einrichtung kein Öl oder Bzn. mit dem W. abfließen. (D. R. P. 434 795 Kl. 23a vom 12/2. 1925, ausg. 2/10. 1926.) OELKER.

Barrett Co., V. St. A., *Ölpolymerisation*. Z. B. Naphtha wird mit einem Polymerisationsmittel z. B. SO₂, AlCl₃ o. dgl. in einem gekühlten Rezipienten stark gerührt; das Polymerisationsmittel wird dann mit W. ausgewaschen. (F. P. 609 767 vom 22/1. 1926, ausg. 24/8. 1926. A. Prior. 23/1. 1925.) THIEL.

La Trinidad, Frankreich (Seine), *Bituminöse Emulsionen*. Den Emulsionen, welche in üblicher Weise durch Emulgieren bitumenhaltiger Stoffe mit Hilfe von Seifen o. dgl. hergestellt werden, setzt man während ihrer B. pulverige Mineralstoffe, wie Zement o. dgl., zu. Die Emulsionen sollen zum Straßenbau verwendet werden. (F. P. 609 140 vom 12/1. 1926, ausg. 9/8. 1926.) OELKER.

Pechelbronn Société Anonyme d'Exploitations Minières, Straßburg, *Extraktion von Ölen oder Mineralwachsen aus anorganischen Substanzen*. (D. R. P. 435 100 Kl. 23b vom 5/8. 1923, ausg. 7/10. 1926. F. Prior. 22/12. 1922. — C. 1924. I. 606.) OELKER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Martin Luther**, Ludwigshafen), *Gewinnung der Oxydationsprodukte aus Paraffinkohlenwasserstoffen*. Bei der Ausführung des Verf. nach dem Hauptpat. werden als Füllkörper für die Reaktionsräume Al oder Al-Legierungen verwendet. Es wird ein guter Temperaturausgleich bewirkt u. für die Oxydation ungünstige Temp. werden vermieden. (D. R. P. 434 923 Kl. 12o vom 19/8. 1922, ausg. 7/10. 1926. Zus. zu D. R. P. 405 850; C. 1925. I. 587.) OELKER.

Carl Sautermeister, Wiesbaden, und **Friedrich Wilhelm**, Ploesti, Rumänien, *Aufarbeitung der sich bei der Raffination der Mineralölderivate ergebenden Säureharze*, dad. gek., 1. daß die in den dekantierten Säureharzen enthaltene H₂SO₄ mit H₂S zers.

wird; 2. daß der zur Red. verwendete H₂S in der M. selbst durch unmittelbare Zugabe von S gebildet wird. (D. R. P. 433 854 Kl. 22h vom 20/10. 1925, ausg. 13/9. 1926.)

THIEL.

Hugo Stinnes Riebeck Montan- und Ölwerke Akt.-Ges., Halle a. d. S., übert. von: **Theodor Hellthaler**, Granschutz, *Raffinieren von Mineralölen*. Man behandelt die Öle mit wasserfreien Antimonpentahaliden, z. B. *Antimonpentachlorid*, die evtl. auf fein verteilten festen Trägern niedergeschlagen sein können, u. danach mit bas. Bleicherden. (A. P. 1 601 753 vom 1/8. 1925, ausg. 5/10. 1926. D. Prior. 21/3. 1925.)

OELKER.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Reinigen von Mineralölen*. Man behandelt die Öle, vorzugsweise im Gegenstrom, mit einem Gemisch aus *Methanol* u. arom. oder hydroaromat. KW-stoffen, wodurch harz- u. asphaltartige Verunreinigungen aus den Ölen entfernt werden. (E. P. 255 905 vom 26/7. 1926, Auszug veröff. 22/9. 1926. Prior. 27/7. 1925.)

OELKER.

R. T. Vanderbilt Co., Inc., New York, übert. von: **Albert A. Somerville**, Flushing, New York, *Schmierölmischungen für Explosionsmotore*. Man setzt den Petroleumölen geringe Mengen eines Kondensationsprod. aus Aldehyden u. Aminen zu; man verwendet z. B. das Kondensationsprod. aus *Acetaldehyd* u. *Anilin*, *o*- oder *p*-*Toluidin*, aus *Furfuraldehyd* u. *Ammoniak*, *Anilin* oder *o*-*Toluidin* usw. Die so erhaltenen Öl- oder Fettmischungen können zum *Schmieren* von Explosionsmotoren, als *Transformatoröl* usw. verwendet werden. (A. P. 1 594 983 vom 20/4. 1926, ausg. 3/8. 1926.)

FRANZ.

Texas Company, New York, übert. von: **Morris C. van Gundy**, Houston, und **Joseph R. Scanlin**, Port Arthur, Texas, *Schmiermittel*. Zur Herstellung desselben bereitet man durch Einw. von NaOH auf Talg eine Seife, erhitzt diese zwecks Entfernung eines Teiles des W., vermischt sie mit einem viscosen KW-stofföl (Zylinderöl) u. erhitzt diese Mischung auf 450—500° F, um den Rest des W. zu beseitigen. Das Mittel soll hauptsächlich zum Schmieren der Achsenlager von Lokomotiven dienen. (A. P. 1 599 854 vom 21/9. 1923, ausg. 14/9. 1926.)

OELKER.

Thomas S. Hamilton, Los Angeles, Calif., *Schmiermittel*, welches aus etwa 6 Pfund eines Celluloseesters, 1 Pfund Graphit u. einem fein verteilten Metall zusammengesetzt ist. (A. P. 1 599 963 vom 8/8. 1925, ausg. 14/9. 1926.)

OELKER.

George Koerper, Frankreich (Seine), *Schmiermittel*, welches aus Petroleumölen, einem vegetabil. Öl u. Olein in verschiedenen Mischungsverhältnissen besteht. Beispielsweise wird folgende Mischung empfohlen: 65—95% Mineralöl, 2—30% vegetabil. Öl, z. B. Ricinusöl, u. 1—10% Olein. Das Mittel soll besonders zum Schmieren von Motoren dienen. (F. P. 609 703 vom 29/4. 1925, ausg. 20/8. 1926.)

OELKER.

Paul Schmidt, Heidenheim a. Br., *Herstellung von Holzbeizen*, dad. gek., daß Wachs mit fettlöslicher Farbe gefärbt wird, bevor es mit Lauge in üblicher Weise emulgiert wird. — Das mit in Fetten l. Farbe gefärbte Wachs wird z. B. mit einer Lsg. von K₂CO₃ oder Na₂CO₃ emulgiert. Die fertige Emulsion besitzt im wesentlichen dieselben Eigenschaften wie die üblichen Holzbeizen u. wird wie diese verwendet. Jedoch zeigt sie den Vorteil, daß das mit ihr gebeizte Holz bei Berührung mit W. nicht fleckig wird. (D. R. P. 434 705 Kl. 38 h vom 8/11. 1925, ausg. 30/9. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

Leo Portscht, Brünn, *Verfahren zur Behandlung von Holz*, insbesondere zur Trocknung, Auslaugung, Imprägnierung, Füllung, Färbung u. Extraktion von Holz, 1. dad. gek., daß das Holz der Einw. der Fliehkraft unterworfen wird. — 2. dad. gek., daß die Einw. der Fliehkraft auf das Holz mit einer Durchspülung des Holzes mittels W. oder wss. Legg. verbunden ist. — 3. dad. gek., daß den Fl. Farbstoffe zugesetzt werden. — 4. dad. gek., daß die Fl. einen Kreislauf durch das Holz nehmen. — Beim Auslaugen des Holzes wirkt die Fliehkraft besonders günstig, wenn sie in der Längsrichtung auf das Holz zur Anwendung gelangt. Besondere Vorr. sind bei dem Verf. nicht erforderlich,

da sich jede entsprechend gebaute Zentrifuge unmittelbar verwenden läßt. Auch zur Gewinnung von Extraktstoffen aus dem Holzsaft läßt sich das Verf. mit Vorteil benutzen. Es können hierbei ganze Stämme, Schnittholz, Halb- u. Fertigerzeugnisse zur Anwendung gelangen, vorzugsweise Schälturniere. Das nach dem Verf. vortrocknete Holz kann alsdann mit Hilfe gelinder Wärme fertig getrocknet werden. (D. R. P. 434 875 Kl. 38 h vom 26/2. 1926, ausg. 4/10. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Hugh S. Ferguson, Whittier (Calif.), *Polieren von Holz*. Man bestreicht das Holz mit einer Mischung von Bleiweiß, Graphit, Terpentinöl, Öl u. Gasolin. Nach dem Trocknen u. Abreiben mit Sandpapier wird poliert. (A. P. 1 595 392 vom 20/8. 1925, ausg. 10/8. 1926.) THIEL.

New England Oil Refining Co., Fall River, Mass., übert. von: **Ernst Johansen**, Fall River, V. St. A., *Motortreibmittel*. Man löst Metalloxyde, z. B. PbO in Petroleum-KW-stoffen auf, welche saure Komponenten enthalten u. durch Dest. von Rohpetroleum erhalten werden. (ENGLER-HÖFER 1911, Bd. 3, S. 871, Fußnote.) Es werden Motortreibmittel erhalten, welche nicht klopfen. (A. P. 1 601 215 vom 4/4. 1924, ausg. 28/9. 1926.) OELKER.

New England Oil Refining Co., Fall River, übert. von: **Ernst Johansen**, Fall River, Mass., V. St. A., *Herstellung eines Motortreibmittels*. Man befreit sogenannte saure Destillate des Rohpetroleums (ENGLER-HÖFER 1911, Bd. 3, S. 871, Fußnote) von freiem S, z. B. durch Redestillation, behandelt das Prod. mit etwas H₂SO₄, verrührt es mit PbO in trockenem Zustande oder in alkal. Lsg. u. scheidet gegebenenfalls das überschüssige PbO ab. — Es werden nicht klopfende Treibmittel erhalten. (A. P. 1 601 216 vom 4/4. 1924, ausg. 28/9. 1926.) OELKER.

F. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges., Buckau b. Magdeburg, *Reinigung von Ofenabgasen*. Aus den die Öfen zum Oxydieren, Reduzieren, Chlorieren oder Sulfatisieren von Erzen oder zum Verflüchtigen von Metallen oder Metallegierungen verlassenden Gasen werden die Kohle u. die Verunreinigungen vor weiterer Behandlung durch Verbrennen u. Abscheiden in Kanälen entfernt. (E. P. 256 643 vom 6/8. 1926, Ausz. veröff. 6/10. 1926. Prior. 7/8. 1925.) KAUSCH.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

 **Hermann Stadlinger**, *Praktische Erfahrungen mit Perlenleim*. Tabellar. Gegenüberstellung der Vorgänge u. Maßnahmen bei Herst. u. Verbrauch von Tafelleim einer u. von Perlenleim der A. G. für Chem. Produkte vorm. H. SCHEIDEMANDEL andererseits. Der Vergleich fällt durchweg u. entschieden zugunsten des Perlenleimes aus. (Seifensieder-Ztg. 53. 509—10.) HELLER.

Akt.-Ges. für chemische Produkte vormals H. Scheidemandel, Berlin (Erfinder: **Daniel Sakom**, Wiesbaden, und **Paul Askenasy**, Karlsruhe), *Verfahren zur Herstellung von Leim und Gelatine in Körner-, Gieß- oder Pulverform*, dad. gek., daß Leim- oder Gelatinegallerten von geeigneter Konz. unmittelbar vermahlen werden, worauf das zerkleinerte Gut in üblicher Weise getrocknet wird. Man geht z. B. von einer 50%ig. Leimgallerte aus. (D. R. P. 434 011 Kl. 22i vom 8/4. 1925, ausg. 16/9. 1926.) THIEL.

Albert Obersohn, **Wilhelm Wachtel**, Berlin, **Daniel Sakom**, Wiesbaden und **Paul Askenasy**, Karlsruhe, *Herstellung kolloidaler Substanzen in Form von Körnern oder Perlen*. (Can. P. 252 250 vom 26/3. 1924, ausg. 4/8. 1925. — C. 1917. II. 257.) THIEL.

Albert Obersohn, **Wilhelm Wachtel**, Berlin, **Daniel Sakom**, Wiesbaden, und **Paul Askenasy**, Karlsruhe, *Herstellung kolloidaler Substanzen in Form von Perlen oder Körnern*. (Can. P. 253 370 vom 19/2. 1925, ausg. 8/9. 1925. — C. 1917. I. 548.) THIEL.

Aktiengesellschaft für chemische Produkte vormals H. Scheidemandel, Berlin (Erfinder: **Daniel Sakom**, Wiesbaden, und **Paul Askenasy**, Karlsruhe), *Über-*

führung von festen Stoffen mittels gelatinierender Kolloide in Perlen oder ähnliche Gebilde, dad. gek., daß man die zu mengenden Stoffe mit Leim- oder Gelatinesg. vermischt u. die erhaltene Lsg. oder Suspension durch Eintropfenlassen in ein fl. oder gasförmiges Kühlmedium in Form kugel- oder perlenförmiger Gebilde zum Erstarren bringt. — Leim oder Gelatine wirken hier als Emulgierungsmittel u. verhüten im fl. Zustande durch ihre Schutzkolloidwrkg. die Entmischung der Einzelbestandteile. (D. R. P. 433 990 Kl. 12g vom 10/5. 1925, ausg. 16/9. 1926.) KAUSCH.

Akt.-Ges. für chemische Produkte vorm. H. Scheidemandel, Albert Obersohn, Wilhelm Wachtel, Berlin, und **Daniel Sakom**, Wiesbaden, *Herstellung gleichmäßig großer tropfenförmiger Gebilde aus gelatinierenden Kolloiden*, dad. gek., daß man die in fl. Zustande befindlichen Kolloide aus einem Gefäß austropfen läßt, dessen Boden mit Löchern versehen ist, in welchen an sich bekannte Führungsstifte zentr. eingesetzt sind. (D. R. P. 434 443 Kl. 22i vom 16/3. 1923, ausg. 25/9. 1926.) THIEL.

J. Kidd & Co., Ltd. und **P. Squire**, London, *Plastische Massen für die Herstellung von Druckwalzen*. Man vermischt Gelatine mit Glycerin u. erwärmt das Gemisch im luftverdünnten Raum auf niedrige Temp. (E. P. 250 298 vom 11/12. 1924, ausg. 6/5. 1926.) FRANZ.

Constant Decoudun, Frankreich, *Koagulieren insbesondere von Gelatine- oder dgl. Lösungen*. Die zu koagulierenden Stoffe werden auf eine Transportvorr. aufgebracht, z. B. ein endloses Band o. dgl., u. auf diesem Band durch Kühlung oder Erwärmung koaguliert. (F. P. 610 497 vom 15/5. 1925, ausg. 6/9. 1926.) THIEL.

James S. Mc Gill, Avalon, Pennsylvania, V. St. A., *Kitt zum Ausfüllen von Hohlräumen in Holz, Stein usw.* Er besteht aus einer Mischung von Kreide, Leinöl, gemahlener Asbest u. Talg. (A. P. 1 587 016 vom 9/7. 1925, ausg. 1/6. 1926.) FRANZ.

Frank B. Griffin, Oshkosh, Wisconsin, V. St. A., *Mittel zum Kleben von Filmen*. Es besteht aus einer Mischung von Collodium, Essigester, A., Amylacetat, Ä. u. Aceton. (A. P. 1 596 965 vom 31/12. 1923, ausg. 24/8. 1926.) FRANZ.

Henry Goran Bralower und **Morris Bralower**, New York, übert. von: **Alexandre Sacha Blachorovitch**, Paris, *Plastische Massen*. (Can. P. 257 477 vom 20/11. 1924, ausg. 19/1. 1926. — C. 1925. II. 1241 [E. P. 229358].) KÜHLING.

Paul Marguerite, Frankreich, *Klebstoff*. In 85 Vol. Aceton u. 15 Vol. Methylacetat werden 75—90 g (auf 1 l Lsg. gerechnet) Celluloidabfälle gel. (F. P. 609 779 vom 22/1. 1926, ausg. 24/8. 1926.) THIEL.

George H. Osgood, Tacoma, *Klebstoff*, bestehend aus einer Mischung von Erdnußmehl, Borax, Na₂CO₃, KMnO₄, Leim, CuSO₄, CaCl₂ u. Natriumsilicat. Die Bestandteile werden einzeln in W. gel. u. dann gemischt. (A. P. 1 601 506 vom 26/9. 1925, ausg. 28/9. 1926.) THIEL.

George H. Osgood, Tacoma, *Klebstoff*, bestehend aus Baumwollsaamenmehl, Borax, Na₂CO₃, KMnO₄, Leim, CuSO₄, CaCl₂ u. Natriumsilicat; die Bestandteile werden einzeln in W. gel. u. dann gemischt. (A. P. 1 601 507 vom 26/9. 1925, ausg. 28/9. 1926.) THIEL.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

Carl Becher, *Schuhhausputzpräparate*. An Hand zahlreicher Vorschriften gibt Vf. aus seiner Praxis eine eingehende Darst. der Ausputzmittel, Färbepreparate, Zemente, Kappensteifen u. anderer hierher gehöriger Prodd. u. deren Verwendung. (Seifensieder-Ztg. 53. 577—78. 593—94. 609—10. 625—26. 641—42. Erfurt.) HELLER.

Heinrich Hartmann, Hannover, *Vervielfältigungsstempel*, bestehend aus einem feinen, durchlässigen Papierkörper, der einen Eiweißüberzug u. eine elast. Schutzschicht zum Schutze der Eiweißschicht vor dem Hartwerden trägt. (A. P. 1 600 226 vom 18/12. 1925, ausg. 21/9. 1926. D. Prior. 16/3. 1925.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Farbstofftinten*. Man setzt zu substantivem Farbstoff(lsgg.) ein Alkali oder CH_2O oder solchen entwickelnde Stoffe, oder ein Alkali u. CH_2O oder solchen abspaltende Stoffe. (F. P. 608 903 vom 2/1. 1926, ausg. 5/8. 1926. D. Prior. 3/1. u. 13/1. 1925.) KAUSCH.

Louis Berges, Lüdenscheid i. W., *Wärmeschutzmasse für Griffe von Töpfen usw.*, gek. durch ihre Zus. aus Asbestfaser, Talkum, Tripel oder einer ähnlichen Füllmasse sowie Maschinenöl u. Asphaltfeuerlack; die M. wird nach dem Aufpressen auf den zu schützenden Griff einer Wärme von 180—200° ausgesetzt, wodurch die M. quillt u. porig wird; hierdurch wird die Wärmeschutzfähigkeit erhöht; die trockene M. wird dann durch Schleifen geglättet u. mit einem Lack überzogen. (D. R. P. 432 592 Kl. 341 vom 26/11. 1924, ausg. 11/8. 1926.) FRANZ.

Etta Maria Burket, Bangor, Maine, V. St. A., *Reinigungs- und Poliermittel*, bestehend aus Rot, gefälltem Kalk, geschwemmtem Bimsstein, W. u. Kreide. (Can. P. 258 896 vom 27/11. 1925, ausg. 16/3. 1926.) KAUSCH.

Gino F. Nori, Sault-Ste, Canada, *Polier- und Reinigungsmittel* aus einer Mischung von Weinessig, Leinöl, Milch, Soda u. einem äther. Öl. (Can. P. 258 958 vom 19/6. 1925, ausg. 16/3. 1926.) THIEL.

William Kuykendall und **George A. Williams**, Los Angeles, Californ., *Reinigungsmittel*, bestehend aus NaCl, HCl, Weinessig, W. u. Kohlenöl. (Can. P. 259 046 vom 20/4. 1925, ausg. 16/3. 1926.) KAUSCH.

James Lewallen, Oneida, Tennessee, V. St. A., *Mittel zur Verhinderung des Lockerwerdens von Nieten u. dgl.*, z. B. an Fahrzeugen oder Maschinen, welche einer beständigen Vibration unterworfen sind, bestehend aus einer Mischung von 5 Tln. geschmolzenem Harz u. 11 Tln. geschmolzenem, aus gleichen Tln. Schellack u. venetian. Terpentin hergestelltem Siegellack. (A. P. 1 596 668 vom 23/11. 1925, ausg. 17/8. 1926.) OELKER.

Léon Thomas, Frankreich, *Behandlung von Nägeln u. dgl.* Man behandelt die Nägel, um sie mit dem Holze, in das sie geschlagen werden, fest zu verbinden, mit einem Gemisch von Harz u. Öl, oder mit harzigen Goudronämpfen, oder Lsgg. von Kautschuk, synthet. Harzen usw. (F. P. 609 299 vom 16/4. 1925, ausg. 11/8. 1926.) KAUSCH.

Joseph Leonard Maude, Mimico, Ontario, Canada, *Kohleentfernungsmittel*, bestehend aus 12 Unzen denaturiertem Spiritus, 1 Unze Camphergummi, 2 Unzen raffiniertem Öl u. 3 Unzen hochwertigem Gasolin. (Can. P. 261 071 vom 4/11. 1925, ausg. 25/5. 1926.) KAUSCH.

XXIV. Photographie.

L. Vanino und **S. Rothschild**, *Leuchtfarben als Lichtquelle bei Kopierverfahren*. Beschreibung eines neuen Kopierverf. zum Kopieren aus geschlossenen Büchern, bei welchem mit Leuchtmassen behandelte Platten hinter, u. lichtempfindliches Papier vor das zu kopierende Bild gelegt wird. Bei doppelt bedruckten Buchseiten muß beides, lichtempfindliches Papier u. Leuchtplatte, vor das Bild gelegt werden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 70. 1257—58. Heidelberg.) NEIDHARDT.

E. P. Wightman, *Die photographische Empfindlichkeit und das latente Bild*. I. Vf. gibt eine Zusammenfassung der Arbeiten über die Beeinflussung der photograph. Empfindlichkeit durch AgJ-Zusatz u. über die Abhängigkeit von der Korngröße. (Rev. Française Photographie 7. 253—54. Brit. Journ. Photography 73. 600—02. 612—14.) LESZYNSKI.

Fritz Wentzel, *Die Fabrikation photographischer Platten und Filme*. I. Vf. schildert Eigenschaften u. Vorbehandlung des Glases für photograph. Platten. (Rev. Française Photographie 7. 246—48. 260—63.) LESZYNSKI.

Thermit, *Ein vielverwendbarer Entwickler*. Vf. berichtet über einen von J. T. LOWE empfohlenen Entwickler, der aus *Metol*, *Hydrochinon*, Na_2SO_3 , Na_2CO_3 , *KBr*

u. *Pyrogallussäure* zusammengesetzt ist. Die einzelnen Lsgg. (Konz. im Original) sind getrennt herzustellen. Durch verschiedene Mischungen, z. T. unter Fortlassen einzelner Komponenten, sind aus diesen Lsgg. Entwickler für die verschiedensten photograph. Verf. erhältlich. (Brit. Journ. Photography 73. 602—03.) LESZYNSKI.

Albert P. Westermann, Zürich, *Präparate für photographische Zwecke*. Gebrauchsfertige, zum Entwickeln, Fixieren o. dgl. geeignete Lsgg. werden dadurch in leicht zu befördernde Form gebracht, daß man ihnen geschmolzene bzw. h. gel. Stoffe, wie Gelatine oder Leim, in solcher Menge zufügt, daß die, zweckmäßig auf geeignete Unterlagen gegossene Fl. beim Erkalten erstarren. Um Eintrocknen der Erzeugnisse zu verhüten, werden hygroskop. Stoffe, wie Glycerin, Glykol, milchsaure Alkalien u. dgl. zugesetzt. (Schwz. P. 115 331 vom 27/5. 1924, ausg. 16/6. 1926.) KÜHLING.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Samuel E. Sheppard**, Rochester, V. St. A., *Photographische Emulsionen, welche Sensibilisatoren in latenter Form enthalten*. Die latenten Sensibilisatoren sind Glykoside o. dgl., welche einen sensibilisierenden organ. Stoff, z. B. Allylsenfö, in chem. Bindung enthalten. Sie finden sich in Pflanzenteilen, z. B. in den Samen des schwarzen Senfes u. können aus diesen, zuvor mit sd. A. ausgezogenen Samen durch Ausziehen mit k. W., Eindampfen, Ansäuern, zur Trockne Verdampfen, Ausziehen mit A., erneutes Verdampfen, Verdünnen mit W. u. Neutralisieren mit K_2CO_3 gewonnen werden. Man mischt sie der photograph. Emulsion in einem beliebigen Punkt ihrer Herst. bei u. macht den sensibilisierenden Stoff dadurch wirksam, daß man das Glykosid spaltet, zweckmäßig mittels eines in den Samen des weißen Senfes enthaltenen alkoholunl. Enzyms, welches in Gelatineslg. gel. u. auf die photograph. Emulsion aufgetragen wird. (A. P. 1 591 499 vom 2/12. 1925, ausg. 6/7. 1926.) KÜHLING.

K. Binder, Stuttgart, *Entwickler*. (E. P. 253 732 vom 14/7. 1925, ausg. 15/7. 1926. — C. 1926. I. 2996.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie, A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: **Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation**, Berlin-Treptow, *Photographische Silberemulsionen*. Den photograph. Silberemulsionen werden wasserl. Salze zugesetzt, deren Anionen wenigstens 3 Atome eines Elementes der Schwefelgruppe (Schwefel, Se oder Te) enthalten. Der Zusatz erhöht die Lichtempfindlichkeit der Emulsionen. Geeignet sind Natriumtrithionat u. -tetrathionat, das Natriumsalz der Trithiodiglykolsäure, Kaliumselenotritrithionat u. andere. Das letztgenannte Salz wird durch Lösen von Se in einer Lsg. von K_2SO_3 erhalten. (E. P. 255 846 vom 8/7. 1926. Auszug veröff. 22/9. 1926. Prior. 25/7. 1925.) KÜHLING.

Karl Binder, Stuttgart, *Herstellung von Tageslichtentwicklern für photographische Platten u. dgl.* nach Patent 430986, 1. dad. gek., daß dem Entwickler ein wasserl. Sulfit zugesetzt wird. — 2. dad. gek., daß Na_2SO_3 benutzt wird. — Z. B. wird folgende Mischung verwendet: 2 g Tribrenzcatechin-ferrisaures K, 5 g Na_2SO_3 , kryst., 200 g dest. W. u. 10 ccm 10%_{ig}. Lsg. von KOH. (D. R. P. 433 259 Kl. 57b vom 3/7. 1925, ausg. 25/8. 1926. Zus. zu D. R. P. 430986; C. 1926. II. 1232.) KÜHLING.

Johann Jacob Friedrich Stock, Deutschland, *Halbarmachen photographischer Bilder, besonders kinematographischer Filme*. Die fixierten Bilder werden mit einem quellenden Mittel, wie wasserfreier Essigsäure, u. dann mit einem Kolloid, z. B. Kollodium, behandelt, welches sich mit der Gelatineschicht zu einer nicht abblätternden M. vereinigt. (F. P. 607 389 vom 24/11. 1925, ausg. 1/7. 1926. D. Prior. 1/12. 1924.) KÜHLING.