



## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**O. H. Erdmannsdörffer**, *Über eine einfache Demonstrationstafel für den Elementarunterricht in der Krystallstrukturlehre.* Aufzeichnung eines kub. Gitters auf einem Papierblatt auf Holzbrett mit Abtönung der Würfelkanten von vorn nach hinten, wodurch Raumwrkg. zustande kommt. An allen für Punktlagen in Betracht kommenden Stellen sind abgestumpfte Eisenstifte senkrecht in die Holzunterlage eingelassen, auf die Pappkreise oder Holzkugeln aufgesteckt werden können. So lassen sich alle Gitter des regulären Systems darstellen. (Ztrbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A. 1928. 217—18. Heidelberg.)

ENSZLIN.

**Ludwig Bergmann**, *Über ein neues Demonstrationsgalvanometer für den Unterricht.* (Ztschr. physikal. chem. Unterr. 41. 180—82. Breslau.)

BÖTTGER.

**Walfried Seeger**, *Eine einfache Methode zur gleichzeitigen quantitativen Bestimmung der Bestandteile des Wasserstoffsperoxyds.* (Ztschr. physikal. chem. Unterr. 41. 182—83. Krems a. D., Bundesoberrealschule.)

BÖTTGER.

**R. Plank**, *Naturwissenschaft und Technik.* Vortrag über die Beziehungen zwischen Naturwissenschaft u. Technik, Technik u. Kultur, über die techn. Mathematik, Physik, Chemie u. die techn. Biologie. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 72. 837—43. Karlsruhe.)

SIEB.

**G. Malquori**, *Untersuchungen über das System  $Pb(NO_3)_2$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $H_2O$ .* Unters. des Systems  $Pb(NO_3)_2-NH_4NO_3-H_2O$  bei 20, 10 u. 0° u. Best. von  $D_{20}^{20}$ , Viscosität u. Brechungsindex  $n_D$  der bei 20° gesätt. Lsgg. Es existieren nur  $Pb(NO_3)_2$  u.  $NH_4NO_3$  als Bodenkörper. Während sich der  $Pb(NO_3)_2$ -Geh. der Lsg. auch bei großen  $NH_4NO_3$ -Mengen nur wenig ändert, wird der  $NH_4NO_3$ -Geh. durch die Ggw. des  $Pb(NO_3)_2$  stark beeinflusst. Die Erhöhung der Löslichkeit des  $Pb(NO_3)_2$  durch wachsende Mengen  $NH_4NO_3$  nimmt mit steigender Temp. ab. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo 1926. 1135—40. Rom, Univ.)

KRÜGER.

**Wilhelm Jander und Kurt Rothschild**, *Gleichgewichte von Sulfiden und Silicaten im Schmelzfluß.* Abdruck der bereits C. 1928. I. 2897 referierten Arbeit. Hinzugekommen ist nur ein Vorvers. im System  $Na_2SiO_3 + PbS \rightarrow Na_2S + PbSiO_3$ . (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172. 129—46. Würzburg, Univ.)

BERLITZER.

**E. Abel und H. Schmid**, *Kinetik der salpetrigen Säure. III. Kinetik des Salpetersäurezerfalls.* (I. u. II. vgl. C. 1928. I. 2038.) Um bei der Unters. der Kinetik des  $HNO_2$ -Zerfalls jede zeitliche u. örtliche Übersättigung seitens des Rk.-Prod. NO auszuschalten, arbeiten Vff. zunächst in Rührapp., später, da gelegentlich infolge der Zentrifugalkraft der Hg-Verschluß versagte, in Schüttelapp. (800 Stöße pro Min.). Der Rk.-Verlauf wurde an Hand des entwickelten NO verfolgt. Die Geschwindigkeit des Zerfalls nach  $1. 3HNO_2 \rightarrow H^+ + NO_3' + 2NO + H_2O$  ist — bei Ausschaltung der Gegenrk. — proportional der 4. Potenz des undissoziierten Anteils der  $HNO_2$  u. umgekehrt proportional dem Quadrate der NO-Konz. in der Lsg. Der Geschwindigkeitskoeffizient steigt prakt. linear mit der ionalen Konz. Infolge der hohen Potenz, mit der  $[HNO_2]$  in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht, macht sich der Dissoziationsgrad der  $HNO_2$  wesentlich bemerkbar, wenn die Dissoziation nicht durch  $H^-$  bzw.  $NO_3'$ -Überschuß zurückgedrängt wird; bei Ggw. von  $SO_4''$  konkurriert auch dieses merkbar um das H-Ion. Hieraus ergibt sich eine scheinbare katalyt. Wrkg. der  $H^-$  u.  $NO_3'$ -Ionen. Für die Rk.:  $2HNO_2 + NO_3' = NO_3' + 2NO + H_2O$  ist bruttogemäß Rk. 1 geschwindigkeitsbestimmend. Der Mechanismus des  $HNO_2$ -Zerfalls führt über die Hydrolyse des  $N_2O_4$  als geschwindigkeitsbestimmende Teilreaktion. Die  $N_2O_4$ -Hydrolyse (Partialdruck  $p_{N_2O_4}$ ) folgt in ihrem homogenen Teile bei Ausschaltung der Gegenrk. der Gleichung:  $-d[N_2O_4]/dt = 2 \cdot 10^4 p_{N_2O_4}$ . (Ztschr. physikal. Chem. 134. 279—300.)

LESZYNSKI.



**Kurt Täufel, Carl Wagner und Wilhelm Preiß, Über den Mechanismus der Hydrolyse von o-Benzoesäuresulfimid (Saccharin) und von o-Sulfaminbenzoesäure.** Vff. teilen die Ergebnisse der kinet. Unterss. über die Geschwindigkeiten der Hydrolyse von o-Benzoesäuresulfimid u. von o-Sulfaminbenzoesäure beim Erhitzen auf etwa  $100^{\circ}$  in Abhängigkeit von der  $[H^+]$  der Lsg. mit. Die undissoziierte Molekel des o-Benzoesäuresulfimids unterliegt in saurer Lsg. einer Hydrolyse, die über o-Sulfaminbenzoesäure zu saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium führt. Die primäre Rk. wird in 2 Teilrkk. zerlegt: 1. die unmittelbare Verseifung durch  $W.$ , mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1' = 0,0022$  l/Min., 2. die durch  $H$ -Ion katalysierte Hydrolyse mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1'' = 0,034$  l/Min. Mol. Vff. nehmen an, daß bei der ersten Rk. nicht die undissoziierte Molekel des o-Benzoesäuresulfimids als solche, sondern das damit isomere Additionsprod. aus  $H$ -Ion u. dem Anion in Rk. tritt. Das Anion des o-Benzoesäuresulfimids setzt sich mit Hydroxylion zum sekundären Anion der o-Sulfaminbenzoesäure um. Unter geeigneten Bedingungen ist diese Rk. gerade noch nachweisbar reversibel. Bei höheren Hydroxylion-Konz. ist die Umsetzung prakt. vollständig. Für die Geschwindigkeitskonstante wird der Wert  $0,020$  l/Min. Mol. gefunden. In neutraler Lsg. wird das Anion des o-Benzoesäuresulfimids bei  $100^{\circ}$  nicht merklich verändert. Die Hydrolysen von o-Sulfaminbenzoesäure in saurer Lsg. verläuft monomolekular; die Geschwindigkeitskonstante wird zu  $0,045$  bei etwa  $100^{\circ}$  ermittelt. Die Rk. ist von der  $H$ -Ionkonz. nahezu unabhängig; sie ist bei  $100^{\circ}$  prakt. irreversibel. In neutraler u. alkal. Lsg. erleidet die o-Sulfaminbenzoesäure keine Veränderung. Die Dissoziationskonstante der o-Sulfaminbenzoesäure in der 2. Stufe (Ionisation der Amidgruppe) wird auf colorimetr. Wege bei Zimmertemp. zu  $K_2 = 2,1 \cdot 10^{-12}$  ermittelt; für die 2. Dissoziationskonstante der o-Sulfobenzoesäure ergibt sich nach dem gleichen Verf.  $K_2 = 1,9 \cdot 10^{-4}$ . Die Ergebnisse dieser Unterss. stimmen mit der Tatsache überein, daß beim Erhitzen von Lebensmitteln, denen zur Süßung Saccharin, bzw. dessen Na-Salz zugesetzt ist, bei Temp. bis zu etwa  $100^{\circ}$  im allgemeinen nur eine unwesentliche Hydrolyse erfolgt, also ein merklicher Rückgang in der Intensität des süßen Geschmacks nicht erfolgt. Method. neu ist die titimetr. Ermittlung von o-Benzoesäuresulfimid mit Hilfe von Silbernitrat; das o-Benzoesäuresulfimidsilber ist in überschüssigem  $AgNO_3$  unl., so daß nach dem Abfiltrieren das überschüssige  $AgNO_3$  mit Ammoniumrhodanidlsg. titriert werden kann. (Ztschr. Elektrochem. 34. 281 bis 291.)

AMMERLAHN.

**Ronald Herbert Purcell, Einige Versuche über intensive Trocknung.** Vff. teilt Verss. über den Einfluß von scharfer Trocknung auf den Verlauf einiger Rkk. mit. Die Menge Wasser, die zum Ablauf der Rk. nötig ist, ist für die einzelnen Rkk. sehr verschieden; während  $CO$  nach Durchleiten durch  $H_2SO_4$  mit Sauerstoff nicht mehr explodiert, ist einmonatiges Trocknen über  $P_2O_5$  erforderlich, um die Red. von  $CuO$  durch  $CO$  zu verzögern. Quecksilber u. seine Verbb. scheinen in Ggw. außergewöhnlich geringfügiger  $W.$ -Spuren reaktionsfähig zu sein. — Die Red. von  $CuO$  (aus  $Cu$ -Blech in  $CO_2$ -freier, trockener Luft) durch  $CO$  erfolgt ohne Trocknung bei  $100^{\circ}$  in 90 Min., bei  $150^{\circ}$  in 10 Min., nach 7—10-tägigem Trocknen beider Stoffe mit  $P_2O_5$  im Vakuum bei  $100^{\circ}$  in 20 Stdn., bei  $180^{\circ}$  in 90 Min., nach einmonatigem Trocknen erst bei  $425^{\circ}$  in 15 Min., längeres Trocknen ist ohne Einfluß. Die Rk.-Geschwindigkeit hängt von der Temp. u. von der anwesenden  $W.$ -Menge ab. Das gebildete  $Cu$  beeinflusst bei Ggw. von wenig  $W.$  die Rk. nicht, im Gegensatz zum Verh. des ungetrockneten Systems (JONES u. TAYLOR, C. 1924. I. 150).  $Bi_2O_3$  wird durch  $CO$  ohne Trocknung bei  $175^{\circ}$  in  $2\frac{1}{2}$  Stdn., bei  $250^{\circ}$  in wenigen Min. reduziert, nach 10-wöchigem Trocknen erfolgt erst bei  $430^{\circ}$  Red. Zur Erklärung kann man annehmen, daß entweder die Oxyde bei  $430^{\circ}$  in Abwesenheit von  $W.$  mit  $CO$  reagieren, oder daß bei dieser Temp.  $Gl.$  oder  $CuO$   $W.$  abgibt, oder daß  $CO$  bei dieser Temp. unter der katalyt. Wrkg. der Oxyde in  $CO_2$  u.  $C$  zerfällt, welch letzterer die Red. bewirkt. Die Abgabe von  $W.$  durch das verwendete Hartglas ist bei der verhältnismäßig niederen Temp. von  $430^{\circ}$  unwahrscheinlich. —  $HgO$  (aus sorgfältig gereinigtem  $Hg$  u. Sauerstoff bei  $425^{\circ}$ ) wird durch  $CO$  ohne Trocknung bei  $180^{\circ}$  rasch reduziert; diese Rk.-Fähigkeit wird durch 8-monatiges Trocknen mit  $P_2O_5$  in keiner Weise beeinflusst. Dasselbe gilt für die Vereinigung von  $Hg$  mit  $O$  bei  $400^{\circ}$ , sowie für das Verh. von  $Ag_2O$  [aus  $Ba(OH)_2$  u.  $AgNO_3$ ], welches ohne oder mit Trocknung durch  $CO$  bei Zimmertemp. in 30 Min. reduziert wird. — Die Red. von  $CuO$  durch  $CO$  in Abwesenheit von  $W.$  wird durch  $SO_2$  u.  $Br$  (intensiv getrocknet) nicht beeinflusst; in Ggw. von  $A.$ ,  $\ddot{A}$ . u.  $Bz.$  erfolgt die Rk. bei  $225^{\circ}$ , ob infolge katalyt. Wrkg. der betreffenden Verbb. oder infolge beginnender Zers. am  $CuO$  oder infolge ein-



geschleppter Spuren von W., ist nicht zu entscheiden. — Die Red. von CuO durch Wasserstoff (aus reiner Barytlaug elektrolysiert) wird durch jahrelanges Trocknen nicht beeinflusst. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1207—15. London S. W. 7, Royal Coll.)

OSTERTAG.

**S. C. Lind und George Glockler**, Kontrolle des Molekulargewichts der flüssigen Kohlenwasserstoffe aus Äthan durch elektrische Entladung. (Vgl. C. 1927. II. 2438.) Stille Corona- u. Hochfrequenzentladungen verursachen die Kondensation des Äthans zu Fl. unter Entw. beständiger Gase. Das mittlere Mol.-Gew. der fl. Prodd. konnte zwischen 467 u. 105 reguliert werden u. zwar durch Kontrolle der Zeit, die die ersten Prodd. (Gase oder Fl.) in der Entladungsröhre verbleiben. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1767—72. Minneapolis, Minn., Univ.)

KINDSCHER.

**W. Kast**, Über die Grenzflächenwirkung in anisotropen Flüssigkeiten. Entgegen der Ansicht von ZOCHE (C. 1928. I. 1137), daß die anisotrope Schmelze von p-Azoxynisol in dem Sinne spontan anisotrop sei, daß das ganze Präparat eine einheitliche Struktur habe, wird die Ansicht von ORNSTEIN (C. 1924. II. 911; vgl. auch KAST, C. 1927. II. 2034) vertreten, wonach die Moleküle nur in Gruppen von etwa  $10^5$  parallel orientiert, diese Gruppen aber infolge einer Art Brownscher Bewegung ungeordnet sind. Nur in der Nähe der Begrenzungsflächen kann unter deren Einfluß auch eine Ordnung der Gruppen erfolgen. Diese Ansicht wird gestützt auf eine Reihe von Verss. anderer Autoren u. des Vf., nach denen sich die Schmelze in verschiedenen dicken Präparaten gegenüber der orientierenden Wrkg. eines Magnetfeldes verschieden verhält; in dem dickeren Präparat ist die Schmelze dem völlig ungeordneten Zustande offenbar näher. (Physikal. Ztschr. 29. 293—95. Freiburg i. Br., Univ.)

CREMER.

**R. Groß und A. Nehmitz**, Über Bildung von Subindividuen. Auf Grund der Messung absol. Wachstumsgeschwindigkeiten wird plausibel gemacht, daß sich alle Erscheinungen, die sich auf Subindividuenblgd. durch Keime zurückführen lassen, durch die Annahme einer orientierten Anlagerung von Keimen an ein bereits vorhandenes großes Krystallindividuum sowie einer gesteigerten Wachstumsgeschwindigkeit des Keimes selbst im freien Zustand u. nach Anlagerung erklären lassen. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 67. 409—21.)

LESZYNSKI.

**Merle Randall und Hugh Miller Spencer**, Löslichkeit von Bleimonoxyd und basischem Bleicarbonat in alkalischen Lösungen. Die Löslichkeiten von rotem u. gelbem PbO, von  $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  u. von  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  in verd. wss. Alkalilsgg. bei  $25^\circ$  werden bestimmt. Bei der Berechnung der Gleichgewichte bewährte sich die Annahme, daß der Aktivitätskoeffizient des Plumbitions annähernd der gleiche ist wie der des  $\text{NO}_3^-$ -Ions in verd. Lsgg. Die gefundenen Gleichgewichtskonstanten führen zu folgenden Gleichungen:  $\text{PbO}_{\text{rot}} + \text{OH}^- = \text{HPbO}_2^-$ ;  $\Delta F_{298}^\circ = 1903 \text{ Cal.}$ ;  $\text{PbO}_{\text{gelb}} + \text{OH}^- = \text{HPbO}_2^-$ ;  $\Delta F_{298}^\circ = 1740 \text{ Cal.}$ ;  $\text{PbO} \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}_{\text{fest}} + \text{OH}^- = \text{HPbO}_2^-$ ;  $\Delta F_{298}^\circ = 1512 \text{ Cal.}$ ;  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{2\text{fest}} + 7 \text{OH}^- = 3 \text{HPbO}_2^- + 2 \text{CO}_3^{--} + 3 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ;  $\Delta F_{298}^\circ = 6961 \text{ Cal.}$  (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1572—83. Berkeley, Cal. Univ.)

KLEMM.

**Maurice Auméras**, Über die Löslichkeit des Cadmiumsulfids in Salzsäure. Nach seiner früher (C. 1928. I. 1001) beschriebenen Methode untersucht Vf. das entstehende Gleichgewicht beim Zusammengeben von  $\text{H}_2\text{S}$  u.  $\text{CdCl}_2$  in wss. Lsg. mit nachheriger Zugabe von HCl (unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre, um Oxydation des  $\text{H}_2\text{S}$  zu verhindern). Für die Löslichkeit des CdS in HCl bei  $16^\circ$  wird folgende Beziehung gefunden:

$$[\text{HCl}] = 970 \sqrt{[\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{CdCl}_2]},$$

woraus sich weiter ergibt, daß in der Lsg. die Dissoziation des  $\text{H}_2\text{S}$  nur in  $\text{HS}^-$  u.  $\text{H}^+$  erfolgt. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1541—43.)

R. K. MÜLLER.

**V. Caglioti**, Über Isomorphiebeziehungen zwischen den Hexachlorosalzen des Pyridins und des Cer, Thorium, Zinn, Blei und vierwertigen Titan ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ ) $_2\text{XCl}_6$ . ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ ) $_2\text{CeCl}_6$ : wahrscheinlich monoklin, D.<sup>18</sup> 1,901; an der Luft zers. — ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ ) $_2\text{SnCl}_6$ : Tafelchen, wahrscheinlich monoklin; wl. in k. Methylalkohol, besser in w.; D.<sup>18</sup> 1,830. — ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ ) $_2\text{CeCl}_6$ : zerfließlich; D.<sup>18</sup> 2,148. — ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ ) $_2\text{PbCl}_6$ : hellgelbe, rechteckige Tafelchen; D.<sup>18</sup> 2,070. — ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ ) $_2\text{TiCl}_6$ : an der Luft sehr unbeständig. — Im System ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ ) $_2\text{CeCl}_6$ —( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ ) $_2\text{SnCl}_6$  wurden 3 Reihen von Mischkrystallen mit 3,25, 16,81 u. 35,64% ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ ) $_2\text{CeCl}_6$  im System ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ ) $_2\text{CeCl}_6$ —( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ ) $_2\text{PbCl}_6$  Mischkrystalle mit 14,29% ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ ) $_2\text{CeCl}_6$  erhalten: ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ ) $_2\text{CeCl}_6$ —( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ ) $_2\text{TiCl}_6$ : 1 Reihe von Mischkrystallen mit 11,68% ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ ) $_2\text{TiCl}_6$ . — ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ ) $_2\text{ThCl}_6$ —( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ ) $_2\text{SnCl}_6$ : 2 Reihen von Mischkrystallen mit 8,81 u. 90,32% ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ ) $_2\text{ThCl}_6$ . — ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ ) $_2\text{ThCl}_6$ —( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ ) $_2\text{PbCl}_6$ : Mischkrystalle mit 71,5% ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ ) $_2\text{ThCl}_6$ , sehr zerfließlich. — ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ ) $_2\text{ThCl}_6$ —( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$ ) $_2\text{TiCl}_6$ : Mischkrystalle mit 15,01%



(C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NH)<sub>2</sub>TiCl<sub>6</sub>, sehr unbeständig. — Opt. Unters. der Krystalle im Original. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo 1926. 1182—93. Neapel, Univ.) KRÜGER.

**Erich Müller**, *Zum Mechanismus der Wasserstoffionenkatalyse*. Vf. gibt eine Deutung für die *katalyt.* Wrkg. der durch Addition eines H-Ions an einen Neutralteil entstandenen Komplexionen, auf die die H'-Katalyse der *Ester*bdg. zurückzuführen ist. Zu dieser Deutung führt die Elektronentheorie des Baus der Moleküle im Verein mit der Regel, daß bei chem. Rkk. in keiner Phase über die Zeit eines Elektronensprungs ein elektronenunbefriedigtes, d. h. unerlaubtes Molekül auftreten darf. Es kann gezeigt werden, daß bei der Esterbdg. ohne die angenehmen Komplexionen vier Atome der reagierenden Moleküle im gleichen Moment zusammentreffen müßten, während bei Annahme der Komplexionen das Zusammentreffen von 2 Atomen ausreichend ist. In analoger Weise kann die OH'-Katalyse der *Verseifung* interpretiert werden. (Ztschr. physikal. Chem. 134. 190—92.) LESZYNSKI.

**W. Dominik**, *Beiträge zu Untersuchungen über Katalysatoren der Reaktion* CO + H<sub>2</sub>O ⇌ CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>. Das Gasgemisch CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> u. W.-Dampf wurde durch ein schleifenförmig gebogenes Rohr so geleitet, daß es je nach einer Hahnstellung die einfache oder doppelte Menge des Katalysators bei einer bestimmten Temp. durchstreichen konnte. Auf Grund theoret. Erwägungen wird für den Verlauf der *katalyt.* Rk. CO + H<sub>2</sub>O ⇌ CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> folgende Gleichung angegeben:

$$\frac{x - x_2}{x - x_1} = \frac{x_0 - x_2}{x_0 - x_1} \cdot e^{-b(K-1)(x_1 - x_2)^{1/V}}$$

Sie erinnert an die Reaktionsgleichung für bimolekulare Rkk. in homogenen Systemen; *b* ist eine für einen gegebenen Katalysator bei gegebener Temp. charakterist. Größe. *K* = Gleichgewichtskonstante für gegebene Temp. *V* = die Raumgeschwindigkeit des Gasgemisches in cem pro Stde. u. *g* des Katalysators. *x* = Teildruck des CO<sub>2</sub> in dem Gemisch. *x*<sub>0</sub> = Teildruck des CO<sub>2</sub> vor der Rk. *x*<sub>1</sub> u. *x*<sub>2</sub> = die Wurzeln der Gleichung:

$$\frac{x(p_0 \text{H}_2 + x - x_0)}{\{p \text{CO} - (x - x_0)\} \{p_0 \text{H}_2\text{O} - (x - x_0)\}} - K = 0$$

in welcher *p*<sub>0</sub> H<sub>2</sub>, *p*<sub>0</sub> CO, *p*<sub>0</sub> H<sub>2</sub>O die Teildrucke der Gaskomponenten vor der Rk. bedeuten. *x*<sub>2</sub> stellt dabei den Teildruck von CO<sub>2</sub> im Gleichgewichtszustande für ein gegebenes Reaktionsgemisch dar. Die Versuchsergebnisse sprechen für die Richtigkeit der Gleichung. Es wird vorgeschlagen, die Größe *b* als Maß der Aktivität der für die genannte Rk. zu verwendenden Katalysatoren zu benutzen. (Przemysl Chemiczny 12. 229—35. Warschau, Landwirtsch. Hochsch.) WEINREB.

#### A<sub>1</sub>. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

**L. Thomassen**, *Versuche zur Elementumwandlung*. Vf. hat versucht, ob sich vielleicht eine Umwandlung in der Röntgenröhre abspielt, wo Elektronen mit großer Geschwindigkeit die Antikathode treffen. Wenn eine nicht zu unbedeutende Umwandlung stattfindet, würde man die Linien des neuen Stoffes in einem Röntgenspektrum wahrnehmen. Ein 10 Stdn. langer Vers. bei kleiner Stromdichte mit fl. Pb war ergebnislos, ebenso ein längerer bei 80—90 Amp. Bei Vers. mit CS<sub>2</sub> in einer anderen Apparatur sind die Ergebnisse nicht ganz negativ, aber Vf. bezweifelt nicht, daß auch hier negative Resultate erreicht werden können, wenn man ganz reine Materialien u. ideale Versuchsbedingungen hat. (Metall-Wirtschaft 7. 703—08. Oslo.) WILKE.

**Boris Podolsky**, *Die Dispersion durch wasserstoffähnliche Atome in der Wellenmechanik*. Unter Vernachlässigung von Terms in der Größenordnung einer relativist. Korrektur wird auf Grund der Wellenmechanik eine Dispersionsgleichung für H-ähnliche Atome abgeleitet. Sie ergibt z. B. für H selbst (*n* = Brechungsindex): *n*<sup>2</sup> - 1 = 2,24 · 10<sup>-4</sup> (1 + 1,228 · 10<sup>-10</sup>/λ<sup>2</sup>). Die schlechte Übereinstimmung der errechneten Werte mit den von LANGER (C. 1927. I. 855) gemessenen wird auf die experimentellen Schwierigkeiten zurückgeführt. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 253—57. Calif. Inst. of Technol.) R. K. MÜLLER.

**G. Piccardi**, *Elektronenaffinität des neutralen Jodatoms und Bromatoms*. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo 1926. 1248—53. — C. 1926. II. 1116. 1495.) KRÜGER.

**G. Piccardi**, *Über das Ionisationspotential des Silbers*. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo 1926. 1254—55. Florenz, Univ. — C. 1926. II. 1495.) KRÜGER.



**W. Herz**, *Über Binnendrucke und molekulare Wirkungssphären*. Der Radius der molekularen Wirkungssphäre ist doppelt so groß wie der Molekeldurchmesser. In homologen Reihen organ. Verb. wachsen die Radien der molekularen Wirkungssphäre meist mit steigendem Molekelgewicht; isomere Körper haben ungleiche Wirkungssphären. Die Zusammenstellung der Binnendrucke nach STEFAN u. nach VAN DER WAALS zeigt ihre allgemeine Verwandtschaft; doch treten im einzelnen manchmal nicht unbeträchtliche Unterschiede auf. (Ztschr. Elektrochem. 29 [1923]. 338 bis 339. Breslau, Univ.) AMMERLAHN.

**Preston M. Harris, Edward Mack jr. und F. C. Blake**, *Die Atomanordnung im Kristall von orthorhombischem Jod*. Es werden Pulver-, Laue- u. Drehkristallaufnahmen gemacht. Die Elementarzelle enthält 8 Atome;  $a_0 = 4,795 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 7,255 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 9,780 \text{ \AA}$ ;  $a:b:c = 0,661:1:1,348$  (nach GROTH  $0,6644:1:1,3653$ );  $d = 4,913$ . Die Raumgruppe ist  $V_h^{18} f$ . Die Best. der beiden Parameter erfolgte sowohl nach der Struktur-Faktormethode, wie nach der von DUANE (C. 1925. II. 1924); letztere ergab  $u = 0,150$  u.  $v = 0,117$  (u längs der  $x$ -Achse nach GROTH,  $v$  nach der  $z$ -Achse). Die LAUE-Aufnahmen zeigten starke Unvollkommenheiten in der Kristallausbildung; bei der Auswertung nach DUANE waren diese Effekte zu vernachlässigen. — Die Anordnung der Jodatome ist durch ein schemat. Bild gegeben; es sind Moleküle  $J_2$  zu erkennen, Abstand der Schwerpunkte der Atome  $2,70 \text{ \AA}$ ; außerdem finden sich ausgezeichnete Atomabstände von  $3,54$  u.  $4,35 \text{ \AA}$ . In einer Tabelle sind die bisher gefundenen Radien des Jodatoms u. Jodions gegeben u. mit denen im elementaren Jod verglichen: in polaren Verb. finden sich Ionenradien von  $\sim 1,77$  oder  $\sim 2,17 \text{ \AA}$ , in nichtpolaren von  $\sim 1,35 \text{ \AA}$ ; alle diese Radien kommen auch im elementaren Jod vor. — Die Elementarzelle entspricht der von FERRARI (C. 1927. II. 539) gefundenen. Dagegen sind die Ergebnisse der Pulveraufnahmen mit denen dieses Autors nicht zu vereinen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1583—1600. Columbus, Ohio, Univ.) KLEMM.

**G. R. Levi und C. G. Fontana**, *Über gefälltes Zinksulfid*. Die Teilchengröße von  $ZnS$ , das unter verschiedenen Bedingungen (aus 1-n.  $ZnSO_4$ -Lsg. +  $NaOH$ ,  $NH_3$ , Essigsäure bzw. ohne Zusätze) durch  $H_2S$  gefällt worden ist, erweist sich bei der röntgenograph. Unters. (Pulvermethode) als ident. Kantenlänge der als kub. angenommenen Kristallite ca.  $20 \text{ \AA}$ . Alle Präparate haben die Struktur der Blende. Einige schwache Linien ließen sich nicht einordnen u. sind vielleicht geringen Veränderungen des  $ZnS$  zuzuschreiben. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 7. 502—08. Mailand, Univ.) KRÜGER.

**N. Feather und R. R. Nimmo**, *Die Ionisationskurve eines  $\alpha$ -Teilchens mittlerer Reichweite*. Vff. benutzen zur Messung der Ionisation eines  $\alpha$ -Teilchens längs seiner Bahn die WILSONsche Nebelmethode, um die den CURIESchen Messungen (C. 1926. I. 306) anhaftenden Ungenauigkeiten (Vernachlässigung der Streuung der  $\alpha$ -Teilchen um große Winkel) zu vermeiden. Die photographierten Bahnen der  $\alpha$ -Teilchen des akt. Nd. von Th werden in ein Photometer mit Mikroskopobjektiv gebracht. Die Ausphotometrierung von 28 Punkten der Bahn erfolgt mit der photoelektr. Zelle. Das aus den Lichtdurchlässigkeitswerten ermittelte Lichtstreuungsvermögen wird für die Ionisationskurve verwertet unter Berücksichtigung der Annahme, daß das Lichtstreuungsvermögen irgendeines Volumenelementes proportional der in diesem Volumenelement erzeugten totalen Ionisation ist. Die so erhaltene Ionisationskurve ist in hinreichend guter Übereinstimmung mit der BRAGGSchen Kurve. — Die Versuche werden in Luft bei verschiedenen Drucken (51 bis  $18,5 \text{ mc Hg}$ ) ausgeführt, um die Veränderung des photograph. Maximums vom Druck zu bestimmen. Die Beobachtungen der  $\alpha$ -Teilchenbahnen in Luft, He u.  $H_2$  ergeben ein Maximum der Ionisation bei  $3,0$ ;  $2,55$  u.  $2,25 \text{ mm}$  Entfernung vom Ende ihres Weges auf Luft bezogen. (Proceed. Cambridge Philos. Soc. 24. 139—49. Trinity College, Clare College, Univ. of New Zealand.) SCHMIDT.

**E. J. Williams**, *Die Beziehung zwischen mittlerem Bremsvermögen und mittlerer Reichweite der  $\beta$ -Strahlen*. Für die Berechnung des mittleren Bremsvermögens der  $\beta$ -Strahlen aus der mittleren Reichweite beim Durchgang durch Materie ist es notwendig, auch den Energieverlust zu ermitteln, der durch die Streuung der  $\beta$ -Strahlen herrührt. Der Wert für den Ausdruck des mittleren Bremsvermögens der  $\beta$ -Strahlen  $dT/dx$ , wo  $dT$  der mittlere Energieverlust der  $\beta$ -Strahlen beim Durchlaufen der Entfernung  $dx$  ist, weicht im Fall großer Streuung von dem Differentialquotienten  $dT/dR$  ab, wo  $R$  die mittlere Reichweite der  $\beta$ -Strahlen von der Energie  $T$  ist. Die WILSONsche Nebelmethode gestattet den Wert für  $dT/dR$  zu bestimmen. Vf. berechnet nach der



kinet. Gastheorie die Werte für die beiden Differentialquotienten. (Proceed. Cambridge philos. Soc. 24. 315—19. Gonville u. Cains Coll.) SCHMIDT.

**L. Bastings**, *Der Absorptionskoeffizient in Blei der  $\gamma$ -Strahlen von Thorium C'' und Radium C*. V. prüft die COMPTONSche Theorie über Streustrahlung für harte  $\gamma$ -Strahlen. In bezug auf die Verteilung der Streustrahlung ist die Gültigkeit der Theorie durch die Verss. von AHMAD (C. 1926. I. 308) erwiesen, jedoch reicht die Genauigkeit nicht aus, um auch ein Anwachsen des Absorptionskoeffizienten mit zunehmender Dicke des Absorbers zu zeigen. Die Verss. des V. werden mit der Ionisationsmethode an den  $\gamma$ -Strahlen von ThC'' u. RaC ausgeführt. Im Falle von ThC'' ergibt sich für den Absorptionskoeffizienten  $\mu = 0,417$  durch 2,4 cm Pb,  $\mu = 0,419$  durch 5,8 cm Pb u.  $\mu = 0,425$  durch 9,2 cm Pb mit einem Fehler von 0,3%. Im Falle von RaC ergibt sich eine Abnahme von  $\mu$  mit zunehmender Dicke des Absorbers. Da nach BLACK (C. 1926. I. 308) bei ThC'' 90% der Totalenergie auf die härteste Wellenlänge fällt, die Strahlung also als monochromat. anzusehen ist, bei RaC dagegen nur 11% der Totalenergie der härtesten Wellenlänge zukommt, kann gefolgert werden, daß im Falle von ThC'' die Zunahme von  $\mu$  gemäß der COMPTONSchen Theorie stärker hervortritt, im Falle von RaC dagegen die Abnahme von  $\mu$  gemäß dem  $\lambda^3$ -Gesetz sich in wesentlichem Maße bemerkbar macht. (Philos. Magazine [7] 5. 785—93. Durham, Univ.) SCHMIDT.

**Jean Thibaud**, *Beugung der Röntgenstrahlen durch Liniengitter. Spektrographie des Zwischengebietes*. (Vgl. C. 1927. II. 1435; I. 2756.) Aus der Elementartheorie der Beugungsgitter läßt sich ableiten, daß bei fast tangentialen Einfall des Lichtstrahls die Dispersion mit abnehmender Wellenlänge wächst. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, eine Spektroskopie der Röntgenstrahlen u. des kurzwelligen Ultraviolett mit gewöhnlichen Strichgittern durchzuführen. Da der Brechungsindex des Gittermaterials für Röntgenstrahlen  $< 1$  ist, muß bei streifendem Eintritt Totalreflektion auftreten, wodurch die Methode außerdem den Vorteil hat, Spektren hoher Intensität zu liefern. Die Methode erlaubt eine absol. Messung der Wellenlänge. Die Übereinstimmung der so gefundenen Wellenlänge  $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$  für Cu  $K_\alpha$  mit der früher durch kristallin. Beugung bestimmten ( $\lambda = 1,538 \text{ \AA}$ ) ist als Bestätigung der BRAGGSchen Hypothese u. der AVOGADROSchen Zahl anzusehen. — Nach dem erwähnten Prinzip wird ein Vakuumspektrograph konstruiert u. in diesen für die Unters. des äußersten Ultraviolett als Lichtquelle eine Funkenstrecke eingebaut. Als Gitter bewährt sich am besten eines aus Glas mit 200 Linien pro mm. Als Elektrodenmaterial wird nacheinander verwendet: C, Mg, Al, Fe, Cu, Pt. Zahlreiche Linien werden ausgemessen u. die Resultate zeigen gute Übereinstimmung mit den Messungen MILLIKANS (vgl. MILLIKAN u. BOWEN, C. 1924. I. 1634) an Gittern von 300—1100 Linien pro mm bei n. Einfall. — Zur Unters. langwelliger Röntgenstrahlen wird ein analog gebauter Spektrograph konstruiert, in den statt der Funkenstrecke eine Röntgenröhre eingebaut ist. Es gelingt V., das Röntgengebiet mit dem Ultraviolett zu verbinden. Gemessen werden die  $K_\alpha$ -Linien des O, N, C u. B, mehrere L-Linien des Fe, M-Linien des Mo, u. N-Linien des Ta, Wo, Pt, Au, u. aus den Wellenlängen die entsprechenden Energieniveaus berechnet. Die MOSELEYSche Beziehung wird auch für diese Linien gültig befunden. Die K-Absorptionsgrenze des C, N u. O wird bestimmt. — Differenzen, die bei Wellenlängen über 20  $\text{\AA}$  zwischen den so gemessenen Linien u. den nach der Kristallmethode bestimmten auftreten, gehen auf Abweichungen vom BRAGGSchen Gesetz zurück, die durch den von 1 verschiedenen Brechungsindex der Krystalle hervorgerufen werden. Nach Anbringung einer der DRUDE-LORENTZschen Dispersionsformel entnommenen Korrektur ist die Übereinstimmung befriedigend. — Verss., nach dem gleichen Prinzip  $\gamma$ -Strahlen an Krystallflächen unter streifendem Eintritt zur Interferenz zu bringen, mißlingen, vermutlich, weil die Einstellung der hier erforderlichen kleinen Einfallswinkel zu schwierig ist. — Ebenfalls gelingt es nicht, die einem Elektronenstrahl von 40—60 Volt zugeordnete DE-BROGLIE-Welle auf diesem Wege nachzuweisen. (Physikal. Ztschr. 29. 241—61. Paris, Lab. f. Röntgenstrahlenforschung.) CREMER.

**H. N. Russell, K. T. Compton und J. C. Boyce**, *Das Funkenspektrum von Neon*. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 280—83. — C. 1928. I. 2484.) R. K. MÜLLER.

**C. V. Shapiro**, *Die Absorptionsspektren des Hydrochinonphthaleins und des Hydrochinonsulfonphthaleins*. Das Studium der Absorptionsspektren ergab, daß die beiden Verb. im metachinoiden Zustande existieren können. Weiterhin wurde festgestellt, daß Hydrochinonsulfonphthalein die Struktur eines inneren Salzes hat. Es wurde die



Absorption beider Verbb. in neutraler, saurer u. alkal. Lsg. studiert. Ein Vergleich der Absorptionsspektren der *Dibenzoate* des *Hydrochinonphthaleins* u. des *Hydrochinon-sulphonphthaleins* zeigt, daß das letztere als chinoides Deriv. zu betrachten ist. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1772—78. Ithaca [N. Y.], Univ.)

KINDSCHER.

**R. C. Gibbs** und **C. V. Shapiro**, *Die Absorptionsspektren des Sulfonfluoresceins und einiger seiner Derivate*. Vff. zeigten, daß nach dem Absorptionsspektrum *2,4-Dioxybenzoyl-o-benzoesäure* u. *2,4-Dioxybenzoylbenzol-o-sulfonsture* im freien Zustande als Ketonderiv. bestehen. Ein Vergleich des Absorptionsspektrums des Sulfonfluoresceins in neutraler alkoh. Lsg. mit dem des *Fluoresceins* in neutraler u. saurer Lsg. führte zur Auffassung, daß Sulfonfluorescein die Struktur eines inneren Salzes hat. Die Absorptionsspektren von Sulfonfluorescein in konz.  $H_2SO_4$  u. in alkoh. alkal. Lsg. besitzen enge Beziehungen zum Spektrum des *Resorcinbenzeins* u. *Fluoresceins* in denselben Lösungsm. Die Absorption des Sulfonfluoresceins in starker, wss. KOH ändert sich allmählich, was auf zwei aufeinanderfolgende chem. Änderungen hindeutet: 1. Sprengung des Pyronrings u. 2. wahrscheinliche Zerreißung des Mol. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1755—62. Ithaca [N. Y.], Univ.)

KINDSCHER.

**Agathe Carst** und **Rudolf Ladenburg**, *Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase*. IV. Mitt. *Anomale Dispersion des Wasserstoffs; wahres Intensitätsverhältnis der Wasserstofflinien  $H_\alpha$  und  $H_\beta$* . (III. vgl. C. 1928. I. 2904.) An nach WOOD u. BONHOEFFER erzeugtem atomarem H wird die „anomale Dispersion“ von  $H_\alpha$  u.  $H_\beta$  nach der Methode der horizontalen Interferenzstreifen photograph. gemessen. Es berechnet sich danach das Verhältnis der Zahl der bzgl. Dispersionselektronen  $N_\alpha/N_\beta$  unabhängig von der angewandten Stromstärke u. dem Druck zu 4,66. Für das Stärkeverhältnis der entsprechenden Quantenübergänge  $f_\alpha/f_\beta$  u. damit prakt. für das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten ergibt sich nach der Quantenmechanik ein Wert 5,37. Wird der experimentell gefundene Wert unter Berücksichtigung der negativen Dispersion mit etwa 1,1 multipliziert (der Faktor schwankt je nach der zugrundegelegten Temp.  $\Theta$  für rein therm. Anregung zwischen 1,02 u. 1,16), dann stimmt das Ergebnis innerhalb der Meßfehler von ca. 10% mit dem theoret. Wert befriedigend überein. (Ztschr. Physik 48. 192—304. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. phys. Chem.)

R. K. MÜLLER.

**J. Cabannes** und **P. Daure**, *Spektroskopische Analyse des durch molekulare Diffusion einer monochromatischen Strahlung innerhalb einer Flüssigkeit erhaltenen Lichts*. Bei Durchgang der Hg-Strahlung 4358 Å durch ein stark diffundierendes Gas wie *Butan* verschleiern sich die Interferenzringe unter Verringerung des Ringdurchmessers entsprechend einer Erhöhung der Wellenlänge um etwa 0,01 Å. Die Linien 4358 Å u. 4046 Å erfahren nach Diffusion durch Bzl. u. Ä. eine merkliche symm. Verbreiterung mit Intensitätsabfall nach den Seiten; jede dieser Linien erzeugt beim Durchgang durch Bzl. mindestens 4 Sekundärlinien geringerer Frequenz (RAMAN-Effekt, vgl. C. 1928. I. 1747), die näher beschrieben werden. Linien höherer Frequenz konnten auch im Quarzspektrographen nicht gefunden werden. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1533—34.)

R. K. MÜLLER.

**A. Cotton**, *Bemerkungen zu der Notiz der Herren Cabannes und Daure über die molekulare Diffusion*. (Vgl. vorst. Ref.) Die von RAMAN u. von CABANNES u. DAURE beobachtete molekulare Diffusion des Lichts zeigt große Ähnlichkeit mit den schon früher von WOOD (vgl. z. B. C. 1908. I. 2010. 1911. II. 1414) gefundenen Erscheinungen an Dämpfen, die er als Fluoreszenz u. opt. Resonanz bezeichnete. Auch die von CABANNES u. DAURE gefundenen gleichen Abstände der sekundär erzeugten Linien finden sich bei verschiedenen früheren Autoren erwähnt. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1475—76.)

R. K. MÜLLER.

**Mario Betti** und **G. B. Bonino**, *Chemische Konstitution und Drehungsvermögen*. (Vgl. BETTI, C. 1923. III. 1159.) Wird die Quadratwurzel des opt. Drehungsvermögens der Kondensationsprodd. von  $\alpha$ -[ $\alpha'$ -Aminobenzyl]- $\beta$ -naphthol mit Benzaldehyd u. seinen Substitutionsprodd. gegen den negativen Logarithmus der Dissoziationskonstante der dem Aldehyd entsprechenden Säure aufgetragen, so liegen die Punkte für alle Verbb. mit einer gewissen Strukturanalogie, z. B. für alle metasubstituierten Verbb., auf derselben Kurve. Diese Tatsache ermöglicht, die Dissoziationskonstante einer Säure aus dem Drehungsvermögen des betreffenden Naphtholbenzylaminderiv. zu finden u. umgekehrt. Drehungsvermögen der Verb. von  $\beta$ -Naphtholbenzylamin mit *m*-Brombenzaldehyd: beobachtet +280,9°, berechnet +278°. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo 1926. 1244—47. Bologna, Univ.)

KRÜGER.



**S. Pienkowski**, *Fluoreszenz von elektrisch angeregtem Quecksilberdampf*. Um die Verzögerung der beim Durchgang eines elektr. Stromes durch Hg-Dampf auftretenden Fluoreszenz zu untersuchen, wird ein Hg-Dampfstrahl durch elektr. Entladung zwischen Hg-Elektroden angeregt u. gleichzeitig mit Hg-Quarzlampe belichtet. Die grüne Fluoreszenz zeigt in der Emission eine beträchtliche Verzögerung gegenüber der Absorption, durch Verminderung der DD. wird sie zunehmend geschwächt. Der Vorgang wird so erklärt: die elektr. Entladung liefert eine Anzahl Atome im Zustand  $2^3P_1$ , die Anregung durch die Linie  $2^3S-2^3P_1$  (4358 Å) bringt sie in den Zustand  $2^3S$ . Die Fluoreszenzemission ist an die Rückkehr des Atoms aus diesem Zustand in den n. gebunden. Während die grüne Fluoreszenz des molekularen Hg stark verzögert ist, zeigt die des atomaren keine merkliche Verzögerung; deren obere Grenze wird nach Messung mit rotierendem Spiegel zu  $2,2 \cdot 10^{-7}$  sec. geschätzt. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1530—32.)

R. K. MÜLLER.

**R. T. Dufford**, *Lumineszenz aliphatischer Grignardverbindungen*. Vf. fand, daß *Phenyl-MgBr* am stärksten bei ca. 2,5 Mol. im Liter Ä. leuchtete, u. daß die meisten der Verb. bei ähnlich hohen Konz. luminescierten. *Propyl- u. Butyl-MgBr*, die bei einer Konz. von 1 Mol. kein Licht geben, leuchten sehr schwach wenn die Konz. red. wird. Die optimale Konz. ist ca.  $\frac{1}{8}$  Mol. Eingehende Unters. ergaben, daß aliph. Verb., *Butyl-, Propyl-, Athyl-* u. selbst *Methyl-MgBr*, bei der Oxydation schwaches Leuchten ergeben, nicht aber bei Konz. von 1 Mol., am besten bei ca.  $\frac{1}{8}$  Mol. Das Licht ist für exakte Messungen zu schwach. *Methyl-MgJ* verhielt sich zweifelhaft, doch schien es bei  $\frac{1}{4}$  Mol. ein momentanes Aufleuchten zu geben. *Athyl-MgJ* leuchtete ebenfalls außerordentlich schwach, am besten bei  $\frac{1}{4}$  Mol. Ein ähnlicher Effekt, das Optimum aber bei niedrigeren Konz., tritt bei der Oxydation von *Pyrogallol* auf. Die Grignardverb. des *Trimethylenbromids* leuchtete etwas mehr als die genannten Stoffe. Noch stärker u. bei höheren Konz. leuchtete die Grignardverb. des *Bromcyclohexans*. Diese Verb. u. *Benzyl-MgBr* haben ihr Optimum oberhalb  $\frac{1}{2}$  Mol. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1822—24. Columbia, Missouri.)

KINDSCHER.

**M. Padoa und Nerina Vita**, *Über die Ausbeute bei photochemischen Reaktionen mit pulsierendem Licht*. (Vgl. C. 1927. II. 17.) Vff. untersuchen die Autoxydation der *HJ* im Licht, das eine rotierende Sektorscheibe (40, durch ganz kleine Zwischenräume getrennte Fenster, die mit weißen oder gefärbten Glasscheiben oder schwarzem Papier bedeckt werden können). passiert hat. Bei Einw. von pulsierendem weißen oder farbigen Licht (Drehung der Scheibe mit abwechselnd offenen u. verdeckten Fenstern) wächst die photochem. Ausbeute zunächst mit der Zahl der Wechsel u. nimmt dann wieder bis zum Ruhewert ab. Wenn Licht von 2 oder mehr Farben abwechselnd ohne Dunkelintervalle einwirkt, so ändert sich die Ausbeute stärker mit der Geschwindigkeit, u. es treten für bestimmte Wechselzahlen Maxima auf, deren Lage u. Höhe von Fall zu Fall verschieden ist. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo 1926. 1256—58. Parma, Univ.)

KRÜGER.

**W. Jost**, *Die Reaktion zwischen Brom und Wasserstoff im Licht verschiedener Wellenlängen*. Da sich im Bromabsorptionsspektrum an ein Bandengebiet mit einer Konvergenzstelle bei 5107 Å ein Gebiet kontinuierlicher Absorption anschließt, wäre nach FRANCK anzunehmen, daß ein  $Br_2$ -Mol., das Licht von einer Wellenlänge  $< 5107$  Å absorbiert hat, in ein n. u. ein angeregtes Atom zerfällt, während ein  $Br_2$ -Mol., das Licht im Bandengebiet absorbiert hat, nur in eine höhere Energiestufe übergeht, wobei dann außer der nachträglichen Dissoziation durch Stoß auch eine Energieabgabe durch Stoß 2. Art oder eine Rk. mit  $H_2$  möglich wäre. Messungen der Geschwindigkeit der *HBr-Bldg.* aus den Elementen bei Belichtung mit  $\lambda = 436 m\mu$  u. mit  $\lambda = 546 m\mu$  lassen annehmen, daß die Rk. in beiden Fällen nach dem gleichen Schema verläuft, d. h. nach BODENSTEIN u. LÜTKEMEYER (C. 1925. I. 1473) über die Br-Atome. Das würde bedeuten, daß (bei hinreichend hohen Drucken) ein beträchtlicher Bruchteil der durch Licht aus dem Bandengebiet angeregten  $Br_2$ -Moll. durch Stoß in Atome zerfällt. — Aus Vorvers. mit kurzwelligerem Licht können noch keine Schlüsse gezogen werden, da Daten über die Absorption von  $HBr$  u.  $Br_2$  noch fehlen. (Ztschr. physikal. Chem. 134. 92—96. Berlin, Physik.-Chem. Inst d. Univ.)

LESZYNSKI.

#### A<sub>2</sub>. Elektrochemie. Thermochemie.

**Choucroun**, *Teilweise Durchlässigkeit von Membranen. Einfluß der Ionenbeweglichkeit auf die Polarisation*. (Vgl. C. 1927. II. 2270.) Die Polarisation einer Gelatinemembran gegenüber gleichgeladenen Ionen zeigt sich bei  $K_4Fe(CN)_6$  nur gegenüber



dem Kation. Saure Membranen setzen den K<sup>+</sup>-Ionen einen Widerstand entgegen u. verzögern deren Diffusion, während alkal. beide Ionen zu „bremsen“ scheinen. Allgemein ergibt sich: Eine „geladene“ Membran zwischen zwei ungleich konz. Lsgg. des gleichen Elektrolyten wird nur dann merklich polarisiert, wenn das mit der Membran gleichgeladene Ion gegenüber dem mit ihm verbundenen eine gleiche oder größere Beweglichkeit besitzt. Dies wird an Lsgg. von K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, BaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> u. Nd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> gezeigt. Es wird auf die Bedeutung dieser Erscheinung für biolog. Unterss. hingewiesen. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1548 bis 1551.)

R. K. MÜLLER.

**A. Gyemant**, *Zur Frage der starken Elektrolyte*. Messungen der Leitfähigkeit starker Elektrolyte in extrem schlecht leitenden organ. Lsgg. lassen sich mit der Annahme einer unvollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte gut vereinbaren. Die aus dieser Annahme abgeleiteten Gleichungen geben die Beobachtungen recht befriedigend wieder. — An den Lsgg. konnte ein positiver WIEN-Effekt nachgewiesen werden, während die gleichzeitig untersuchte Querleitfähigkeit sich als konstant erwies. Diese Beobachtung läßt zusammen mit der vorangegangenen die Folgerung zu, daß die undissoziierten Ionenpaare nur eine verhältnismäßig lockere Bindung darstellen u. daß sie demnach in hohen Feldern zur Erhöhung der Gesamtleitfähigkeit beitragen können. (Physikal. Ztschr. 29. 289—93. Berlin-Siemensstadt, Forschungsabt. d. Kabelwerks der Siemens-Schuckertwerke A. G.)

CREMER.

**Ludwig Metz**, *Die Dissoziationskonstanten von Diphenyl- und Diorthotolylguanidin*. Die Ermittlung der Dissoziationskonstanten erfolgte durch Messung der elektr. Leitfähigkeit nach der Methode von KOHLRAUSCH. Nach Reinigung der Substanzen [Diphenylguanidin, F. 147° (unkorr.), Di-o-tolylguanidin, F. 176°] wurden das salpetersaure Diphenylguanidin [F. 195—196° (Zers.)] u. das schwefelsaure Di-o-tolylguanidin [F. 253—254° (Zers.)] bereitet, da zur Best. der Leitfähigkeit in unendlicher Verdünnung stark dissoziierende, leicht lösliche Salze benutzt werden müssen. Vf. findet für das Diphenylguanidin  $6,09 \cdot 10^{-5}$  u. für das Di-o-tolylguanidin  $4,72 \cdot 10^{-5}$ . (Ztschr. Elektrochem. 34. 292—94. Chem.-Techn. Reichsanstalt Berlin.)

AMMERLAHN.

—, *Die Temperatur der Flammen*. Die Temp. stationärer Flammen wurde nach der Methode der Umkehrung der Na-Linie, der Leitfähigkeit der Flamme, wenn sie einen Metaldampf enthält u. der Messung der Temp. eines elektr. geheizten Drahts in der Flamme gemessen. Eine gewöhnliche Gas-Luftflamme zeigte bei einem 9<sub>10</sub>ig. Gasgemisch 1880°, bei einem 11,4<sub>10</sub>ig. 1760°. Die berechneten Temp. betragen 2540 u. 2130°. Die Differenzen sind auf Strahlung, Leitungsverluste u. auf Unsicherheit der therm. Daten zurückzuführen. (Journ. Franklin Inst. 205. 887.)

ENSZLIN.

**Erlich Marx und Paul Kappler**, *Die Messung der Verschiebung negativer Träger in Flammen*. Die von MARX (Ann. d. Phys. 4. 2. 798 [1900]; Handb. d. Radiologie IV 3. 611 [1927]) u. MOREAU (Ann. de Chim. et Phys. VII, 30 [1903]) gemessenen Geschwindigkeiten negativer Träger in Flammen, deren Werte von WILCKENS (Dissertation, Heidelberg 1914) angezweifelt wurden, werden nach einer verfeinerten Methode neuermessen u. die früheren Resultate bestätigt gefunden. (Physikal. Ztschr. 29. 261—69. Leipzig, Radiol. Abt. d. Physik. Inst.)

CREMER.

**H. F. Coward und G. W. Jones**, *Der Mechanismus der gleichförmigen Bewegung bei der Fortpflanzung der Flamme*. Vf. haben den Fortgang der gleichförmigen Flammenbewegung in Methan-Luftgemischen u. Methangemischen mit künstlicher „Luft“, bestehend aus 20,9<sub>10</sub> O u. im übrigen aus Ar oder He untersucht. Röhre verschiedenen Durchmessers wurden benutzt; die Flammenfortpflanzung war aufwärts, wagrecht oder abwärts gerichtet. Die wichtigsten Faktoren, die die Flammenfortpflanzung bestimmen, sind folgende: 1. die in der Flamme erzeugte Wärme u. die Wärmekapazitäten der verbrannten u. unverbrannten Mischung, 2. die Art der chem. Rk. Die Energieübertragung der Flamme, sei es durch die Wärmeleitfähigkeit oder durch irgendeine Art Absorption von Strahlungsenergie, ist so schnell, daß nur eine geringe Änderung im Flammenfortgang zu beobachten ist, wenn man Helium (von hoher Wärmeleitfähigkeit u. geringer Absorptionsfähigkeit für Strahlungsenergie) durch Argon (von geringer Wärmeleitfähigkeit u. hoher Absorptionsfähigkeit für Strahlungsenergie) ersetzt, hierbei macht die Menge an dem reaktionsträgen Gas  $\frac{3}{4}$  des genannten Gemisches aus. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 386—96. Pittsburgh, Bureau of Mines.)

AMMERLAHN.

**P. Leone**, *Über die verschiedene Deutung der unteren und oberen kritischen Lösungstemperatur*. — *Das ternäre System: Wasser, Nicotin, Aceton*. Best. der krit. Lösungs-



temp. im System *W.-Nicotin-Aceton* ergibt für das binäre System *W.-Nicotin* Übereinstimmung mit den Daten von HUDSON u. SMITH (Ztschr. physikal. Chem. 47. 113 [1904]) Aceton erhöht die gegenseitige Löslichkeit von *W. u. Nicotin* u. verkleinert den Existenzbereich von 2 Phasen, der bei Acetonkonz. > 35,44% ganz verschwindet. Die nach TIMMERMANS (Ztschr. physikal. Chem. 58. 129 [1907]) berechneten molekularen Veränderungen der krit. Lösungstemp. sind bei einem gegebenen Verhältnis *W.: Nicotin* nicht konstant, sondern nehmen mit der Acetonkonz. etwas zu; im krit. Gebiet, zwischen 20 u. 48% Nicotin, ist der allgemeine Gang in den Verhältnissen der molekularen Erhöhung bzw. Erniedrigung derselbe. Die molekularen Veränderungen liegen für die untere krit. Lösungstemp. zwischen 100 u. 150, für die obere wird selten 100 erreicht. Bei derselben Probe ist die molekulare Veränderung der unteren krit. Lösungstemp. im Mittel 30–40° größer als die der oberen. — Die Erscheinung einer oberen krit. Lösungstemp. ist rein physikal. u. theoret. allen Flüssigkeitspaaren eigen, während die untere krit. Lösungstemp. mit speziellen chem. Vorgängen, z. B. Dissoziation eines in *W. I. Aminhydrats* in ein in *W. unl. Amin u. W. zusammenhängt*. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo 1926. 1209–20.) KRÜ.

**Barnett F. Dodge** und **Harvey N. Davis**, *Dampfdruck von flüssigem Sauerstoff und Stickstoff*. Vf. messen den Dampfdruck von reinem fl. Stickstoff vom normalen Kp. bis zum krit. Punkt; ebenso den von reinem fl. Sauerstoff von 0,2 bis 21 at. Für die gefundenen Daten lassen sich folgende Gleichungen aufstellen: Sauerstoff:  $\log_{10} P$  (at) =  $-372, 808/T + 4,18 939 - 0,000 619 5 T$ ; Stickstoff:  $\log_{10} P$  (at) =  $-316, 824/T + 4,47 582 - 0,0 071 701 T + 2,940 \times 10^{-5} T^2$ . (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 610–20. New Haven, [Connecticut], Havard Univ.) AMMERLAHN.

### A<sub>3</sub>. Kolloidchemie. Capillarchemie.

**Paul Bary**, *Über die Bildung von Eisenoxydfasern durch Austrocknen kolloidaler Lösungen*. Aus einer durch Hydrolyse von  $\text{FeCl}_3$  erhaltenen kolloidalen Lsg. von  $n \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot aq$  scheidet sich beim Eintrocknen in Porzellanschale das Oxyd in feinen Fasern aus, die entweder konz. Kreise bilden oder strahlenförmig nach der Mitte verlaufen, wobei für die Ausscheidungsform auch die Konz. mitzuspielen scheint. Auf oberen Glasstreifen verlaufen die Fäden parallel der Verbindungslinie der Fl. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1539–41.) R. K. MÜLLER.

**Harry Sobotka** und **Albert B. Sabin**, *Barophorese in Gelen*. Zur Unters. der Diffusion in Gelen benutzt Vf. die Einwanderung gefärbter Stoffe; es läßt sich dabei eine scharfe Farbgränze erkennen, zum Teil auf  $\pm 1/4$  mm. Setzt man die Entfernung dieser Farbgränze von der Gränze des Gels in Zusammenhang mit der Zeit, die die Diffusion dauert, so bekommt man Gesetzmäßigkeiten, die völlig den theoret. zu erwartenden entsprechen. Dabei konnten grundsätzlich 2 Typen unterschieden werden: bei Stoffen, wie Methylenblau (*a*) spielte die Absorption eine wesentliche Rolle, bei anderen (*b*), z. B.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , nicht: Die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante hängt bei beiden Typen gemäß  $K_1^2/K_2^2 = (c_1/c_2)^n$  von den Konz.-Unterschieden ab; beim Typus *a* ist  $n = 1/2$ , für *b* =  $1/3$ ; die Temp.-Abhängigkeit von *K* ist bei *b* erheblich kleiner als bei *a*. — Es ergeben sich beträchtliche Unterschiede in den Diffusionsgeschwindigkeiten, je nachdem die Diffusion von oben nach unten oder von unten nach oben ging. Vf. nennen diese Erscheinung „Barophorese“, indem angenommen wird, daß die Diffusion von oben nach unten beschleunigt wird, wenn die obere Schicht dichter ist, umgekehrt. Ändert man z. B. die Konz. der eindiffundierenden Lsg. systemat., so kann eine bestimmte Konz. erreicht werden, bei der die Diffusion in beiden Richtungen gleich ist; bei geringerer Konz. der eindiffundierenden Lsg. ist die Diffusion von oben nach unten schneller als umgekehrt. Derartiges wurde bei 2 Gelen — reines 2%ig. Agar (1) u. Agar mit 0,2% NaCl (2) — tatsächlich erreicht; bei Verwendung von Nähragar (3) ging die Diffusion bei allen Konz. der eindiffundierenden Lsgg. von oben nach unten schneller. Um die angegebene Vorstellung quantitativ prüfen zu können, mußten die Dichten der eindiffundierenden Lsg. (*a*) u. der intermicellaren Flüssigkeit bekannt (*b*) sein; *a* ließ sich direkt bestimmen, *b* konnte auf verschiedene Methoden (näheres im Original) hinreichend genau ermittelt werden. Es zeigte sich, daß bei (3) immer  $b > a$  ist; bei (1) u. (2) ergab sich bei bestimmten Konz. der Farbstofflsg.  $a \cong b$ ; diese Konz. entsprachen fast genau denen der Umkehr der Barophorese. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1561–72. New York, Univ.) KLEMM.



O. S. Johnson, A study of chinese alchemy. London: K. Paul; Probsthain 1928. (167 S.)  
8°. 12 s. net.

## B. Anorganische Chemie.

**Paul Riou und A.-P. Bérard**, *Über die Geschwindigkeit der Absorption von Schwefeldioxyd durch Magnesiumhydroxyd*. (Vgl. C. 1928. II. 432.) Anwendung der früheren Methode (vgl. C. 1927. I. 1986) auf das  $Mg(OH)_2$ . Die Löslichkeit desselben beträgt bei  $20^\circ$   $0,0015 \cdot 10^{-2}$  Grammol. in 100 ccm W. Die Absorption von  $SO_2$  unterscheidet sich bei der Lsg. von der in W. kaum. Erst bei höheren Temp. scheint dieselbe etwas anzusteigen. Dagegen spielt die Ggw. von festem  $Mg(OH)_2$  insofern eine große Rolle, als bei größeren Mengen  $Mg(OH)_2$  die Absorptionsgeschwindigkeit stark zunimmt. Mit steigender Temp. nimmt dieselbe bei Ggw. von festem  $Mg(OH)_2$  etwas ab.  $MgSO_3$  ist prakt. unl. Es ist ein leichter Nd., mit dessen steigender Konz. in der Lsg. die Absorptionsgeschwindigkeit von  $SO_2$  abnimmt. Zahlen im Original. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1465—67.)

ENS ZLIN.

**James H. Walton und Chester K. Rosenbaum**, *Die Darstellung von Borsäureanhydrid und seine Wirksamkeit als Trockenmittel*.  $B_2O_3$  ist als wirksames Trockenmittel bekannt, festgestellt sollte werden, bei welcher Darstellung man die hochwertigsten Präparate erhielt. Die bei  $800, 900$  u.  $1000^\circ$  dargestellten Präparate, die 76,1 bis 62,3%  $B_2O_3$  enthielten, waren äußerst hart u. nur in einer Kugelmühle zu pulvern; etwas leichter pulverte sich ein Präparat, das bei  $900^\circ$  dargestellt u. als Schmelze in  $CCl_4$  eingegossen wurde. — Die einzelnen Präparate wurden durch Überleiten von feuchter Luft auf ihr Trockenvermögen geprüft; sie nahmen bis zu 28% ihres Gewichtes an W. auf; es entspricht dies etwa dem Übergang in meta-Borsäure. Sehr merkwürdig war, daß die wirksame Trocknung erst begann, nachdem eine gewisse Menge feuchtes Gas die Absorptionsschicht passiert hatte; diese Menge betrug 2 l bei dem bei  $800^\circ$ , 13 l bei dem bei  $900^\circ$  u. 21 l bei dem bei  $1000^\circ$  vorbehandelten Präparat; das in  $CCl_4$  eingegossene Präparat, das bei  $900^\circ$  vorbehandelt war, brauchte 4 l.  $B_2O_3$  ist ein besseres Trockenmittel als  $H_2SO_4$  u.  $CaCl_2$ , aber weniger wirksam als  $P_2O_5$  u.  $Mg(ClO_4)_2$ . (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1648—50. Madison, Wisc., Univ.) KLEMM.

**L. Andrieux**, *Über die elektrolytische Darstellung der Boride von Calcium, Strontium und Barium*. Die durch Schmelzelektrolyse von  $B_2O_3$  + Erdalkalioxyd + Erdalkali-fluorid (vgl. C. 1927. I. 2894) erhaltenen Boridkristalle werden mit h. HCl von den anderen Salzen befreit u. analysiert: 1. Behandlung mit verd.  $HNO_3$  (25%), Abtrennung der gebildeten Borsäure als Methyl ester u. Titration mit  $Na_2CO_3$  in Ggw. von Mannit; 2. Best. des Metalls als Oxalat im Dest.-Rückstand. Die Boride haben die Zus.  $CaB_6$  (schwarz),  $SrB_6$  (violett-schwarz) u.  $BaB_6$  (grün-schwarz). Bei Elektrolyse der Borate erhält man Gemische von amorphem B u. Boridkristallen. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1537—39.)

R. K. MÜLLER.

**R. Holcomb und R. R. Mc Kibbin**, *Notiz über die Reinigung von Kaliumdihydrophosphat*. Lsgg. von  $KH_2PO_4$ , wie man sie für Pufferlsgg. braucht, werden oft nach längerer Zeit trübe u. geben einen Nd.; dieser enthält meist Al u. Erdalkalien. Zu einer besonders wirksamen Reinigung schlägt Vf. folgendes vor: Eine etwa  $\frac{1}{2}$  mol. Lsg. läßt man in einer verschlossenen Flasche 24 Stdn. bei  $75$ — $85^\circ$  auf einem Wasserbad stehen u. filtriert dann durch ein sehr wirksames Papier- oder Asbestfilter. Der beim Verdampfen bleibende Rückstand wird in üblicher Weise umkristallisiert. So kann mit einer Kristallisation ein sehr reines Salz erhalten werden. Fälln. der kalt gesätt. Lsg. mit 95% A. gibt sehr kleine Kristalle. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1695—96. Quebec, Canada, Macdonald College.)

KLEMM.

**John P. Simmons und Clarence D. L. Ropp**, *Das System Lithiumperchlorat-Wasser*.  $LiClO_4$  bildet 2 Hydrate:  $LiClO_4 \cdot 3H_2O$  u.  $LiClO_4 \cdot H_2O$ ; unterhalb  $0^\circ$  wurde das System nicht untersucht. Zwischen  $0$  u.  $170^\circ$  wurden Löslichkeitsmessungen durchgeführt, die durch Dichtemessungen der gesätt. Lsgg. zwischen  $0$  u.  $40^\circ$  ergänzt wurden: D bei  $0^\circ$  1,215, bei  $40^\circ$  1,300. Die Löslichkeitskurve im Verein mit Abkühlungskurven zeigt 2 Übergangstemp. u. 2 kongruente Schmelzpunkte:  $LiClO_4 \cdot 3H_2O \rightleftharpoons LiClO_4 \cdot H_2O$  bei  $92,53^\circ$ ;  $LiClO_4 \cdot H_2O \rightleftharpoons LiClO_4$  bei  $145,75^\circ$ .  $LiClO_4 \cdot 3H_2O$  schmilzt bei  $95,1^\circ$ ;  $LiClO_4 \cdot H_2O$  schmilzt bei  $149^\circ$  (86,5%  $LiClO_4$ ; theoret. sind 85,52%). (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1650—53. New York, City, Univ.)

KLEMM.

**Gustav F. Hüttig und Eberhard von Wittgenstein**, *Zur Kenntnis des Systems Aluminiumoxyd-Wasser*. (Vgl. GUTBIER u. Mitarbeiter, C. 1927. I. 1271.) Vff. unter-



suchen durch Aufnahme der Zustandsdiagramme das System  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ . Die Ergebnisse werden durch von J. Böhm aufgenommene Röntgenogramme ergänzt. Untersucht werden durch Fällung aus  $AlCl_3$  bzw.  $Al_2(SO_4)_3$ -Lsgg. erhaltene Präpp. verschiedenen Alters, natürlicher *Hydrargillit*, *Diaspor*, *Bauxit* sowie „*Aloton*“. In der Kälte frisch bereitete Präpp. bilden amorph-kolloide Systeme, die bei Alterung einem Trihydrat zustreben, das den Röntgenogrammen nach mit natürlichem Hydrargillit ident. ist u. auch wie dieser bei vollständiger Entwässerung in ein — allerdings noch vorwiegend amorphes —  $\gamma\text{-}Al_2O_3$  übergeht. Entzieht man Hydrargillitkrystallen bei  $192^\circ$  allmählich  $W.$ , so ist der Zerfall der Krystalle gerade dann vollständig geworden, wenn 2 Mol  $H_2O$  entfernt sind, der zurückbleibende Bodenkörper also die Zus.  $Al_2O_3 \cdot 1H_2O$  hat. Zufolge der Röntgeninterferenzen ist der so entstandene Körper ganz vorwiegend amorph. Damit steht die Tatsache in Einklang, daß er sich vollständig bis zum wasserfreien  $Al_2O_3$  entwässern läßt, ohne daß zwei Phasen im Bodenkörper auftreten. Prinzipiell wäre dieses Monohydrat gleich einem amorphen Kolloid zu bewerten, das bis zur Zus.  $Al_2O_3 \cdot 1H_2O$  entwässert ist. Gegenüber einem solchen zum Vergleich herangezogenen Präp. ergibt sich aber insofern ein Unterschied, als der durch Entwässerung des Hydrargillits entstandene Bodenkörper das  $W.$  fester gebunden hält, daß er ferner Interferenzlinien zeigt, die möglicherweise als sehr schwache Bauxitlinien gedeutet werden können u. daß schließlich die Zus.  $Al_2O_3 \cdot 1H_2O$  bereits den Charakter einer stöchiometr. Verhältniszahl zukommen könnte, die die Reihe sämtlicher kontinuierlich-homogenen, zwischen  $Al_2O_3 \cdot 1H_2O$  u.  $Al_2O_3$  liegenden Hydratsysteme nach oben abgrenzt. — Das den Hauptbestandteil des natürlichen Bauxits darstellende monohydrat. *Böhmite* ergibt trotz der kristallograph. Verschiedenheit ein mit *Diaspor* nahezu ident. Zustandsdiagramm, so daß unter den untersuchten Verhältnissen die Affinität der Umwandlung *Böhmite*  $\rightleftharpoons$  *Diaspor* nahezu gleich Null ist. — Während sich im System  $SnO_2 \cdot H_2O$  (l. c.) der Übergang aus dem kolloid-amorphen in den stabilen kristallisierten Zustand nur auf einem Wege vollzieht, können sich die Alterungserscheinungen im Falle der kolloiden Systeme  $Al_2O_3 \cdot H_2O$  je nach den hierbei obwaltenden Umständen auf sehr verschiedenem u. mannigfaltigem Wege vollziehen. In der Wärme gefällte Präpp. zeigten nach Alterung weitgehende Annäherung an das Diagramm des Hydrargillits. Die Röntgeninterferenzen zeigten hier aber nicht die Charakteristik des Hydrargillits, sondern die eines von den Vff. hypothesenfrei als „*Isomeres des Hydrargillits*“ bezeichneten Trihydrats. Es ergibt sich hier also ein Analogon zum Fall *Diaspor*-*Böhmite*: zwei Isomere, die durch das gleiche Zustandsdiagramm, aber verschiedene Röntgeninterferenzen gekennzeichnet sind. Auch „*Aloton*“ besteht aus dem „*Isomeren des Hydrargillits*“. — Unter allen Umwandlungs- u. Entwässerungsprodd. der untersuchten Präpp. wurde nie das in der Natur als *Diaspor* vorkommende Monohydrat gefunden. Verss. am natürlichen Mineral führten zu den Gleichungen:  $Al_2O_3 \cdot 1H_2O$  (*Diaspor* bzw. *Böhmite*) =  $Al_2O_3$  (*Korund* bzw.  $\gamma\text{-}Al_2O_3$ ) +  $H_2O$  (*Dampf*) — etwa 31800 cal. An *Diaspor* ausgeführte Unterss. des Einflusses der Korngröße auf das gemessene Zustandsdiagramm ergeben einen Effekt, der so gering ist, daß er für die behandelten Fragen nur von untergeordneter Bedeutung ist. — In Übereinstimmung mit dem Zustandsdiagramm ergibt sich, daß *Diaspor* unverändert wieder erhalten wird, wenn man ihn 24 Stdn. bis zu  $400^\circ$  unter einem Wasserdampfdruck von 25 at erhitzt. Hydrargillit geht dagegen — ebenso wie das „*Isomere des Hydrargillits*“ — bei 24std. Behandlung bei  $370^\circ$  u. 20 at in *Böhmite* über. — Vff. gehen auf die Bedeutung der Unterss. für die Auffassung des *Gesetzes der konstanten und multiplen Proportionen* als Grenzesetz ein (vgl. C. 1927. II. 1925) u. betonen, daß es nicht nur unzweckmäßig, sondern direkt falsch ist, die kleinen Abweichungen von einer streng stöchiometr. Zus., die die von den Vff. untersuchten Systeme zeigen, unter den Begriff einer festen Lsg. bringen zu wollen. — Orientierungsverss. über die Größe der *Aktivität* (Erhöhung der *Rk.*-Fähigkeit bzw. der katalyt. Wirksamkeit) der untersuchten Präpp. ergeben, daß diese unter sonst vergleichbaren Umständen parallel geht der Entfernung des Systems von seinem endgültigen Gleichgewicht, so daß der Betrag an freier Energie, durch den es sich vom Gleichgewichtszustand unterscheidet, als Maß der *Aktivität* angesehen werden kann. Da amorphes  $Al_2O_3$  u.  $\gamma\text{-}Al_2O_3$  keineswegs die einzigen akt. Vork. dieses Oxyds sind u. da für  $SiO_2$  u.  $CaO$  die Verhältnisse ähnlich liegen, ergibt sich eine — vielleicht nur der organ. Chemie vergleichbare — Mannigfaltigkeit, in der  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$  u.  $H_2O$ , die Hauptkomponenten der Baumaterialien- u. keram. Industrie, aufeinander einwirken können. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 171. 323—43. Prag, Inst. f. anorg. u. analyt. Chemie d. Dtsch. T. H.)



**N. Parravano und G. Malquori**, *Über die thermische Zersetzung der Aluminiumhydroxyde, des Aluminiumnitrats und -oxyds.*  $Al_2(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$  wurde durch Aufbewahren von  $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$  über  $P_2O_5$  im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. oder durch mehrfache Behandlung von  $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$  mit  $HNO_3$ -Monohydrat in der Wärme,  $Al(NO_3)_3 \cdot 4 H_2O$  durch Einw. von  $N_2O_5$  auf  $Al(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$  bei gewöhnlicher Temp. erhalten. Die Erhitzungskurve von  $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$  zeigt 3 Haltepunkte:  $73,5^\circ$  (F. u. anschließende Umwandlung in  $Al(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ );  $140^\circ$  (Bldg. eines bas. Salzes  $4 Al_2O_3 \cdot 3 N_2O_5 \cdot 14 H_2O$ ;  $200^\circ$  (Übergang in  $Al_2O_3$ ), diejenige von  $Al(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$  2 Haltepunkte bei  $140$  u.  $200^\circ$ .  $Al(NO_3)_3$  u.  $4 H_2O$  bleibt bis  $180^\circ$  unverändert u. zers. sich dann zu  $Al_2O_3$ . Das durch Entwässern des Nitrats bei  $200^\circ$  erhaltene  $Al_2O_3$  unterscheidet sich in seinem Verh. von den auf anderem Wege gewonnenen  $Al_2O_3$ -Sorten. In der Erhitzungskurve von  $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$  tritt ein schwacher Haltepunkt bei  $122^\circ$  auf, ein langer bei  $180^\circ$ , wo Übergang in  $Al_2O_3$  stattfindet.  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$  wird bei  $\sim 105^\circ$  wasserfrei u. zers. sich bei  $\sim 760^\circ$  in  $Al_2O_3 + SO_3$ . Das aus  $Al(NO_3)_3$  oder  $AlCl_3$  hergestellte  $Al_2O_3$  erleidet bis  $800^\circ$  keine weitere Veränderung, oberhalb  $900^\circ$  tritt die gewöhnliche exotherme Umwandlung ein. Die therm. Entwässerung verschiedener techn. Tonerdearten verläuft beträchtlich verschieden. Vff. nehmen an, daß die hierbei entstehenden Entwässerungsprodd. definierte chem. Individuen sind. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo 1926. 1131—34. Rom, Univ.) KRÜGER.

**Germaine Marchal**, *Das Beryllium. Die Geschichte seiner Entdeckung, seine Herstellung und seine Eigenschaften.* (Rev. gén. Sciences pures appl. 39. 271—76.) ENSZ.

**F. Zambonini und Silvia Restaino**, *Die Doppelsulfate der Metalle der seltenen Erden und der Alkalimetalle. XI. Cer(Cero)-Rubidium-Sulfate.* (X. vgl. ZAMBONINI u. STOLFI, C. 1927. II. 2538.) Im System  $Ce_2(SO_4)_3 \cdot Rb_2SO_4 \cdot H_2O$  existiert bei  $25^\circ$  nur eine Verb.,  $Ce_2(SO_4)_3 \cdot Rb_2SO_4 \cdot 2 H_2O$ , mikrokristallines, ziemlich stark doppelbrechendes Pulver, beständig in Berührung mit Lsgg. mit 34—1,3%  $Rb_2SO_4$  u. 0 bis 0,2%  $Ce_2(SO_4)_3$ . Durch Eindunsten von Lsgg. mit  $Ce_2(SO_4)_3$  u.  $Rb_2SO_4$  im molaren Verhältnis 1:4 bei ca.  $10^\circ$  wird  $Ce_2(SO_4)_3 \cdot Rb_2SO_4 \cdot 8 H_2O$  in deutlichen Kristallen erhalten; kristallograph. Unters. im Original; a: b: c = 0,3479: 1: 0,9181; D. 2,952 bis 2,957. Beim Eindunsten von Lsgg. mit  $Ce_2(SO_4)_3$  u.  $Rb_2SO_4$  im Verhältnis 1:2 bei ca.  $30^\circ$  entsteht  $Ce_2(SO_4)_3 \cdot Rb_2SO_4$ , tafelförmige Kriställchen, wahrscheinlich monoklin. Verss. mit G. Carrobbi haben ergeben, daß sich ein analoges anhydr. Doppelsalz,  $La_2(SO_4)_3 \cdot Rb_2SO_4$ , im System  $La_2(SO_4)_3 \cdot Rb_2SO_4 \cdot H_2O$  schon bei  $25^\circ$  bildet. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 7. 449—96. Rom, Univ.) KRÜGER.

**Wilhelm Prandtl und Hans Kögl**, *Über die Samariumsubhaloide.* (Vgl. C. 1927. I. 2892.) Vff. stellten durch Red. des in einem Goldschiffchen befindlichen  $SmCl_3$  in einer elektr. geheizten, durchsichtigen Quarzglasröhre durch Drüberleiten eines sorgfältigst von  $H_2O$  u.  $O_2$  befreiten  $H_2$ -Stromes bei  $450$ , dann  $600$  u.  $850^\circ$  in mehr als 15 Stdn. das  $SmCl_3$  als tiefdunkelbraune M. her, ähnlich das noch dunklere  $SmBr_3$  im  $NH_3$ - $H_2$ -Strom. Wird das  $SmCl_3$  bis auf  $1000^\circ$  weiter erhitzt, so sublimiert  $SmCl_3$  weg u. das Schiffchen wird unter Bldg. einer Au-Sm-Legierung zerstört, Pt- u. Porzellanschiffchen bei noch niedrigeren Temp., Hg entzieht dem  $SmCl_3$  bei  $400^\circ$  Sm. Vff. meinen, daß ähnlich wie beim Ag u. Ba das  $SmCl_2$  eine Verb. von Sm mit  $SmCl_3$  oder eine Lsg. des Metalls in Trichlorid ist, sich aber chem. wie  $Sm + 2 SmCl_3$  verhält. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172. 265—72. München, Akad. d. Wissenschaften.) BERLITZER.

**Frederick G. Germuth**, *Mercuriammoniumchlorid. Seine Bildung und Eigenschaften.* Fügt man zu einer Mischung von gefälltem  $HgO$  u.  $MgCl_2$  u. W. einen Überschuß von  $NH_4Cl$  zu, so sublimiert das  $HgCl_2$  schneller als ohne  $NH_4Cl$  u. zwar bildet sich ein Doppelsalz von der Zus.  $HgCl_2 \cdot 2 NH_4Cl \cdot 2 H_2O = Mercuriammoniumchlorid$ . Das Salz läßt sich auch direkt aus den Komponenten darstellen. Die so erhaltenen Kristalle waren ident. mit den durch Sublimation gewonnenen. Die Verb. hat F. 210 bis  $212^\circ$ ; 24 Teile sind in 100 Teilen W. von  $20^\circ$  u. 60—70 Teile in 100 Teilen W. von  $90^\circ$  l. 18 Teile sind in 100 Teilen A. von  $20^\circ$  u. 29 Teile in 100 Teilen A. von  $60^\circ$  l. D.  $2,306$ — $3,09$ . Zus. des Mol. aus 48,31% Hg, 6,76%  $N_2$ , 1,93%  $H_2$  u. 34,21% Cl. In Konst. u. Kristallbildg. hat das Hg-Doppelsalz Ähnlichkeit mit dem analogen Cu-Salz:  $CuCl_2 \cdot 2 NH_4Cl \cdot 2 H_2O$ . (Amer. Journ. Pharmac. 100. 285—93. Baltimore [Md.].) L. JOSEPHY.

**G. Scagliarini und E. Brasi**, *Additionsverbindungen zwischen den Halogeniden der zweiwertigen Metalle und organischen Basen.* (Vgl. C. 1928. I. 2793.) In Fortsetzung der früheren Unterss. über den Einfluß der DE. des Lösungsm. u. der Konz. der reagierenden Stoffe auf die Bldg. von Additionsverb. werden die Verb. der Cd-Halo-



genide mit *Urotropin* untersucht u. in wss. Lsg. die Verb.  $2 \text{CdCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ,  $\text{CdBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  u.  $\text{CdJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ , in *Aceton*lsg. die Verb.  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ,  $2 \text{CdJ}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ,  $3 \text{CdBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  u.  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  erhalten. —

Versuche.  $2 \text{CdCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ : Zusatz von mäßig konz. wss. *Urotropin*lsg. zu mäßig konz. wss.  $\text{CdCl}_2$ -Lsg.; gut ausgebildete Tafeln. —  $\text{CdBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ : Herst. analog; gut ausgebildete Nadeln. —  $\text{CdJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ : analog; schöne, glänzende Prismen. —  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ : Zu einer k. konz.  $\text{CdCl}_2$ -Lsg. in *Aceton* wird allmählich eine k. konz. Lsg. von *Urotropin* in *Aceton* zugegeben; sehr kleine, glänzende Täfelchen. —  $2 \text{CdJ}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ : analog; kleine, gut ausgebildete Krystalle. —  $3 \text{CdBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ : Unterbrechung des *Urotropin*zusatzes, wenn die Abscheidung nadelförmiger Tafeln beginnt; mikrokrystallines Pulver. —  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ : analog bei *Urotropin*überschuß oder aus äquimolaren *Aceton*lsgg. von  $\text{CdBr}_2$ - u. *Urotropin* in der Wärme; nadelförmige Tafeln. (*Atti R. Accad. Lincei* [Roma], Rend. [6] 7. 509—11. Bologna u. Ferrara, Univ.) KRÜGER.

L. Fernandes, *Untersuchungen über die Sulfosalze*. VI. I. *Molybdovanadothioaquate*. (IV. vgl. C. 1928. I. 668.) Zur Herst. von  $\text{NH}_4$ -*Sulfomolybdovanadaten* wird zu der wss., mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesätt. Lsg. von  $\text{NH}_4$ -*Sulfomolybdat* eine Lsg. von  $\text{NH}_4$ -*Sulfovanadat* in wenig schwach ammoniakal. W. zugesetzt, in einer Druckflasche mit  $\text{H}_2\text{S}$  bis zum Eintritt eines charakterist. Irisierens auf den Gefäßwänden gesätt., einige Min. stehen gelassen, abgesaugt u. mit A. u. Ä. gewaschen; bei zu langem Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  oder ungenügender Alkalität der *Sulfovanadat*lsg. ist das *Sulfomolybdovanadat* durch amorphe, kastanienbraune Prodd. verunreinigt oder scheidet sich nicht in krystalliner Form ab. Die anderen Alkalisalze lassen sich wegen ihrer zu hohen Löslichkeit nicht in analoger Weise gewinnen. Aus dem  $\text{NH}_4$ -*Sulfomolybdat* werden durch Einbringen in konz.  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_2$ - oder *Guanidinchlorid*lsg. die entsprechenden *Ti*- bzw. *Guanidinsulfomolybdovanadate* erhalten. Die  $\text{NH}_4$ -Verb. zersetzen sich sehr schnell unter Entw. von  $\text{H}_2\text{S}$ , S-Abscheidung u. Reduktion des V, die *Ti*- u. *Guanidin*verb. sind viel beständiger.

Versuche.  $\left[ \text{H}_2 \left( \text{MoS}_4 \right)_4 \right]_{\text{H}_2} (\text{NH}_4)_5 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ : aus Lsgg. mit 3—7  $(\text{NH}_2)_2\text{MoS}_4$ :  $1 (\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$ , schwarz, mikrokrystallin. Bei höheren Mo-Konz. entsteht durch etwas V verunreinigtes *Parasulfomolybdat*. —  $\left[ \text{H}_2 \left( \text{MoS}_4 \right)_3 \right]_{\text{H}_2} (\text{NH}_4)_5 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ : schwarz, mikrokrystallin. —  $\left[ \text{H}_2 \left( \text{MoS}_4 \right)_2 \right]_{\text{H}_2} (\text{NH}_4)_5 \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$ : bis zur Konz.  $1 (\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ :  $6 (\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$ ; schwarz, mikrokrystallin, mit violettem Glanz. Die bei höherem V-Geh. gebildeten Prodd. enthalten Mo nur als Verunreinigung. —  $\left[ \text{H}_2 \left( \text{MoS}_4 \right)_4 \right]_{\text{H}_2} (\text{Guanidin})_5 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ : mikrokrystallin, dunkelbraun. —  $\left[ \text{H}_2 \left( \text{MoS}_4 \right)_3 \right]_{\text{H}_2} (\text{Guanidin})_5 \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$ : violetschwarz, mikrokrystallin. —  $\left[ \text{H}_2 \left( \text{MoS}_4 \right)_2 \right]_{\text{H}_2} (\text{Guanidin})_5 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ : tief violett, mikrokrystallin. —  $\left[ \text{H}_2 \left( \text{MoS}_4 \right)_2 \right]_{\text{H}_2} \text{Ti}_5 \cdot 60 \text{H}_2\text{O}$ : dunkelviolet, mikrokrystallin. — Die *Guanidin*verb. sind unl. — Die *Sulfowolframate* werden im Gegensatz zu den *Sulfomolybdaten* u. *Sulfovanadaten* durch  $\text{H}_2\text{S}$  in hohen Konz. nicht polymerisiert, sondern nur durch Einw. von konz. Essigsäure in starkem Überschuß, wobei eine blutrote Färbung u. nach einiger Zeit Abscheidung der Polymerisationsprodd. eintritt. Die *Sulfomolybdate* werden durch Essigsäure vollständig zers. (*Atti R. Accad. Lincei* [Roma], Rend. [6] 7. 496 bis 501.) KRÜGER.

Frederick George Mann, *Die Komplexsalze des  $\beta$ -Methyltrimethylen-diamins mit zweiwertigem Platin*. Verss., Salze des Komplexes I in cis-trans- oder opt. Isomere zu spalten, waren ohne Erfolg. Eine Entscheidung darüber, ob der Komplex ebene oder tetraedr. Konfiguration besitzt (cis-trans-Isomerie würde ebene, opt. Spaltbarkeit Tetraederanordnung beweisen), ist damit nicht getroffen. Bei ebener Anordnung ist ein großer Unterschied in der Beständigkeit eines Salzes möglich; in diesem Fall würde fast ausschließlich ein Isomeres entstehen; bei der Tetraederanordnung kann das Ausbleiben der opt. Spaltung durch sehr rasche Racemisierung bedingt sein. — *Bis- $\beta$ -methyltrimethylen-diaminplatin-(2)-salze*,  $[(\text{C}_1\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Pt}]\text{Cl}_2$ . Aus  $\beta$ -Methyltrimethylen-diamindihydrochlorid, wss. NaOH u.  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ .



Farblose Nadeln. F. 266—267° (Zers.). —  $[(C_4H_{12}N_2)_2Pt]Br_2$ . Nadeln aus W. F. 266 bis 268° (Zers.). —  $[(C_4H_{12}N_2)_2Pt]J_2$ . Blättchen aus W. F. 263—264° (Zers.). Swl. in W., zur Isolierung des Komplexes am besten geeignet.  $[(C_4H_{12}N_2)_2Pt](NO_3)_2$ . Krystalle aus W. Wl. in k. W. Explodiert beim Erhitzen heftig. — *d*-Campsulfonat,  $[(C_4H_{12}N_2)_2Pt](C_{10}H_{16}O_4S)_2 + H_2O$ . Krystalle aus W. F. 279—281° (Zers.). Zl. in k. W.  $[\alpha]_{5461} = +15^{\circ}$  (1,47°/jg. Lsg. in W.). Drehung u. Zers.-Punkt ändern sich beim Umkrystallisieren nicht; die Drehung entspricht dem Gehalt an Campsulfonation. — *d*-Bromcampsulfonat,  $[(C_4H_{12}N_2)_2Pt](C_{10}H_{16}O_4BrS)_2$ . Nadeln. Zers. sich langsam bei 278—285°. Swl. Die Drehung  $[\alpha]_{5401} = +2,34^{\circ}$ , 0,85°/jg. Lsg. in W.) entspricht dem Gehalt an Bromcampsulfonation. — Das sirupöse *Tartrat* gibt beim Lösen in W., fraktioniertem Fällen mit A. u. Umsetzung mit KBr inakt. Bromide. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1261—63. Cambridge, Univ.) OSTERTAG.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**G. Carobbi**, *Untersuchungen über Mineralien der Apatitgruppe*. Chem. u. spektrograph. Unters. eines *Pyromorphits* von Braubach (Nassau) (gemeinsam mit **S. Restaino**) u. von Leadhills (Lanarkshire, Schottland) u. eines *Mimetits* von Santa Eulalia (Chihuahua, Mexiko). Im *Pyromorphit* von Braubach wurden nachgewiesen *La*, *Nd*, *Sm*, *Y*, *Eu*, *Gd*, *Dy*, *Er*, *Yb*, *Ce*; Gesamtmenge der Oxyde der seltenen Erden ca. 0,05%. Der Befund entspricht den Anschauungen von GOLDSCHMIDT u. THOMASSEN (C. 1924. II. 1327); die Ggw. von *Eu* hängt vielleicht mit seinem stärker ausgeprägten Isomorphismus mit *Pb* zusammen. — Im *Pyromorphit* von Leadhills (intensiv gelbes Krystallpulver mit einigen grünen Krystallen darin) sind anwesend: Oxyde der seltenen Erden (*Ce*, *La*, *Nd*, *Y*, *Eu*, *Gd*, *Dy*, *Er*) ca. 0,02%,  $Cr_2O_3$  0,1% (wahrscheinlich als Chromat),  $MnO$  0,001%,  $CaO$  0,16%, Spuren  $SrO$  u.  $BaO$ . — Im *Mimetit* (16 g) konnten keine seltenen Erden nachgewiesen werden;  $Cr_2O_3$  0,07%,  $MnO$  0,008%,  $ZnO$  1,37%,  $CaO$  0,29%,  $BaO + SrO$  0,009%, kein *Cu*. — Unters. an synthet. Mineralien ergaben die Möglichkeit der Existenz von *Pyromorphiten*, *Vanadiniten* u. *Mimetiten*, die Elemente der seltenen Erden als isomorphe Vertreter des *Pb* enthalten. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo 1926. 1156—81. Neapel, Univ.) KRÜGER.

**B. Goßner**, *Über strukturelle Beziehungen zwischen Beryll und Cordierit*. *Cordierit* hat nach Drehspektrogrammaufnahmen Kantenlängen seines Elementarkörpers mit 4 Moll. von  $a = 9,78$ ,  $b = 17,1$  u.  $c = 9,33$ . Dem Mol. kommt die Formel  $Si_2O_{12}Mg_2 \cdot 2Al_2O_3$  zu. Vf. vergleicht die Struktur mit der des *Berylls*, dessen Parameter (für *Cordierit*  $b$  mit  $a$  vertauscht) einander sehr nahe stehen. Diese beiden enthalten im Elementarkörper gleich viel Atome O u. gleich viel Gesamtatome. Im *Beryll* sind 8 Mg-Atome durch *Be* ersetzt u. außerdem die Gruppe  $4Al_2$  durch  $4SiBe$ . Das in der Analyse gefundene W., welches erst bei hoher Temp. weggeht, scheint als vagabundierender Bestandteil im Gitter vorhanden zu sein. (Ztrbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A. 1928. 204—07. München.) ENSZLIN.

**Waldemar T. Schaller**, *Die wahrscheinliche Identität von Camsellit mit Szaibelyit*. Durch Vergleich der Zus. u. der opt. Eigg. dieser beiden Mineralien kommt Vf. zu dem Schluß, daß sie wahrscheinlich miteinander ident. sind. Da der Name *Szaibelyit* die Priorität hat, wäre der Name *Camsellit* zu streichen. (Amer. Mineralogist 13. 230 bis 232.) ENSZLIN.

**C. J. N. Jourdan**, *Korund*. Der natürliche *Korund* aus Südafrika, welcher in großen Lagern abgebaut wird, zeichnet sich durch seine große Reinheit aus. Die beste Sorte hat eine mittlere Zus. von 94,51  $Al_2O_3$ , 1,54  $SiO_2$ , 1,23  $Fe_2O_3$ , 0,02  $TiO_2$  u. 2,70  $H_2O$ . Dieser „*Krystallkorund*“ wird in eluvialen Seifen in Form von *Krystallbruchstücken* abgebaut. Daneben sind noch 2 Sorten zu unterscheiden, der sogen. *Geröllkorund* in losen Blöcken zusammen mit dem ersteren. Die Blöcke sind durch eine Füllmasse von mehr oder weniger verwittertem *Feldspat* zusammengebacken. Der Geh. an *Korund* beträgt 60—80%. Der *Felskorund* mit 30—60%  $Al_2O_3$  besteht aus vertikalen *Intrusionen* von *Feldspatplumasitgesteinen* in das bas. Nebengestein, wobei sich *Krystallkorund* bildet. (Journ. chem. metallurg. mining Soc. South Africa 28. 230 bis 236.) ENSZLIN.

**Fritz Behrend**, *Über die Entstehung nutzbarer Lagerstätten durch Verwitterungsvorgänge*. Die Entstehung von Anhäufungen nutzbarer Mineralien oder Gesteine durch *Verwitterungsvorgänge* auf physikal. oder chem. Weise wird besprochen, wobei be-







Zus. As(S,Se)<sub>2</sub>. Als mögliche Strukturformel nimmt Vf. nebenstehende an. (Amer. Mineralogist 13. 203—29.) ENSZLIN.

Albert Perrier et Roger de Mandrot, *Elasticité et symétrie du quartz aux températures élevées*. Lausanne: Impr. Réunies S. A. 1923. (IV, S. 333—364.) 8°. Mémoires de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles. No. 7. fr. 2.—

Albert Perrier et Hélène Roux, *Sur la possibilité de la calorimétrie adiabatique par voie électrique aux températures élevées et son application au quartz cristallisé*. Lausanne: Impr. Réunies S. A. 1923. (IV, S. 109—136.) 8°. Mémoires de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles. No. 3. fr. 2.—

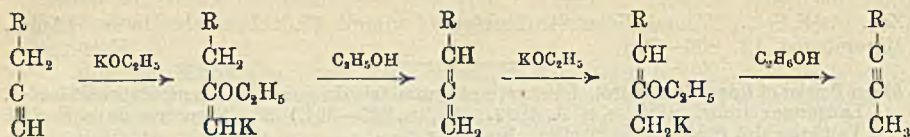
## D. Organische Chemie.

Kenneth Claude Bailey, *Die Hemmung der Veresterung durch Pyridin*. Die Veresterung von A. (99%ig., D. 0,974) u. Eg. (Kp. 116—118°) wird durch Zusatz von Pyridin (Kp. 114°) stark verzögert. Bei 43° wird eine Veresterung von 3,1% in 6 Stdn. in 10<sup>6</sup> Tln. Fl. durch 70 Tle. Pyridin auf 1,7% herabgesetzt, weiterer Zusatz von Pyridin (bis 800 Tle.) vermindert aber nur bis auf 1,37%, wahrscheinlich weil die Rk. teils in der Fl., teils an der Gefäßwand stattfindet. Vergrößerung der Oberfläche auf das Doppelte (durch Glasröhren) erhöhte die Veresterung in Abwesenheit von Pyridin auf 4,7%; 300 Tle. Pyridin setzten sie abermals auf 1,7% herab. Die Wandrk. wird schon durch sehr kleine Pyridinkonz. beeinflusst, während die Fl.-Rk. von der absol. Pyridinkonz. abhängt u. erst bei beträchtlichen Konz. an Pyridin merklich wird. Vergrößerung der Oberfläche erhöht die zur Hemmung der Wandrk. nötige Pyridinmenge, während die zur Hemmung der Fl.-Rk. erforderliche ungefähr gleich bleibt. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1204—06. Dublin, Trinity Coll.) OSTERTAG.

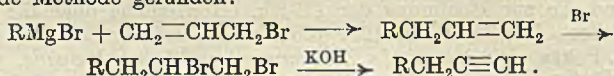
Robert N. Pease, *Die thermische Zersetzung des Äthans, Propan, n-Butans und Isobutans. Vorläufige Mitteilung*. Die im Pyrexrohr bei 650° u. 1 Atm. bei einer Kontaktzeit von 11 Sekunden vorgenommenen Verss. zeigen, daß die Gesamtmenge des dissoziierten KW-stoffs mit der Zahl der Atome im Mol. ansteigt. Die Butane werden am schnellsten, Äthan am wenigsten schnell dissoziiert. Die Menge des Wasserstoffs, die vom Äthan, Propan u. n-Butan erhalten wird, ist von derselben Größenordnung, während die Menge des Methans anwächst, so daß es die anwachsende Methanabspaltung ist, welche die größere Dissoziation der höheren n. KW-stoffe verursacht. Isobutan dissoziiert in derselben Größenordnung wie n-Butan, gibt aber ein verschiedenes Verhältnis der Prodd. So werden 40% des dissoziierten Isobutans dehydrogeniert, vom n-Butan nur 15%. Es scheint daher, daß der Gesamtbetrag der Dissoziation eine Funktion der Mol.-Größe ist, während die Natur der Prodd. von der Struktur abhängt. Es zeigte sich auch, daß das Verhältnis der Methanabspaltung zur Dehydrogenation nicht sehr viel mit dem Gesamtbetrage der Dissoziation wechselt. Es scheint auch, daß der Grad ziemlich rasch mit der Konz. des KW-stoffs abfällt. Um festzustellen, ob der Wasserstoff sek. Rkk. mit den KW-stoffen eingeht, wurden 2 Verss. mit n-Butan ausgeführt, bei welchen bei einem das Butan mit dem halben Volum Wasserstoff verdünnt wurde, während im anderen Falle die Verdünnung mit dem halben Volumen Stickstoff erfolgte. Es ergab sich, daß der Wasserstoff lediglich als Verdünnungsmittel wirkt, so daß der gebildete Wasserstoff also nicht mit den gesätt. KW-stoffen oder den Olefinen reagiert. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit denen mit n-Butan allein bei 1 Atm. Druck u. 8 Sekunden Kontaktzeit (an Stelle von 7 Sekunden) zeigt, daß die prozentuelle Umwandlung nahezu dieselbe ist, was zu erwarten war, sofern die Rkk. unimolekular sind. Weiterhin wurden Vergleichsverss. mit Propan, n-Butan u. Isobutan bei 625 u. 650° vorgenommen. Es ergab sich, daß das Verhältnis der prozentuellen Dissoziation bei den beiden Temp. unter den angewendeten Bedingungen 1,5:2 für 25° ist. Das würde einer Aktivierungsenergie von 25000—50000 kal. per Mol. entsprechen. Da aber die Dissoziation in beträchtlichem Umfange stattgefunden hat, so sind diese Zahlen niedriger als die wahren Werte. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1779—85. Princeton [N. J.], Univ.) KINDSCHER.

Herbert H. Guest, *Umlagerungen der dreifachen Bindung*. Es bestehen 2 Typen der höheren Homologen des Acetylens, die wahren oder monosubstituierten Acetylene, RC≡CH (I) u. die Isoacetylene RC≡CR' (II). Beide Typen können nach FAVORSKY (Journ. prakt. Chem. [2] 37. 382. 417 [1888]) ineinander übergeführt werden; I in II durch alkoh. KOH u. II in I durch Na. FAVORSKY nahm für die 1. Umlagerung folgendes an:





WISLICENUS u. SCHMIDT (LIEBIGS Ann. 313. 220 [1900]) konnten nicht bestätigen, daß Äthylacetylen durch alkoh. KOH vollständig umgelagert wird, fanden vielmehr noch unverändertes Ausgangsmaterial unter den Rk.-Prodd. Vf. stellte fest, ob die Umlagerung vom Typus I oder II auch bei Abwesenheit von A. eintritt. Beim Überleiten eines KW-Gemischs bekannten *Heptingeh.* über Natronkalk wurde das Anwachsen des *Isoheptingeh.* festgestellt u. gefunden, daß Umlagerung bis zu 70% auftrat. Wurde Bimsstein an Stelle von Natronkalk verwendet, so trat zwar auch etwas Umlagerung ein, aber weniger als im vorhergehenden Falle. Der wahrscheinliche Grund für FAVORSKY'S negative Resultate mit trockenem Alkali ist, daß seine Rk.-Temp. zu niedrig war. Nach seinen Feststellungen tritt die Umlagerung II in I durch Na bei etwas über 100° oder mit Na-Amid bei 160° ein. Nach Vf. wurde die Isoform, die durch Dampfphasenumlagerung erhalten war, zu 65% des theoret. Wertes in wahres Heptin durch Na-Amid umgewandelt. Offensichtlich ist die Umlagerung einer in die andere Form in Abwesenheit von A. in derselben Weise zu erklären, wie die olefin. Umlagerung:  $\text{RCH}=\text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{R}'\text{CH}=\text{CHR}''$ , mit der Ausnahme, daß im Falle der Acetylene vom Typus I ein inertes Na-Deriv. gebildet werden kann, welches die Umlagerung von II zu I erleichtert. Für die Darst. höherer Homologer des Acetylen wurde folgende Methode gefunden:



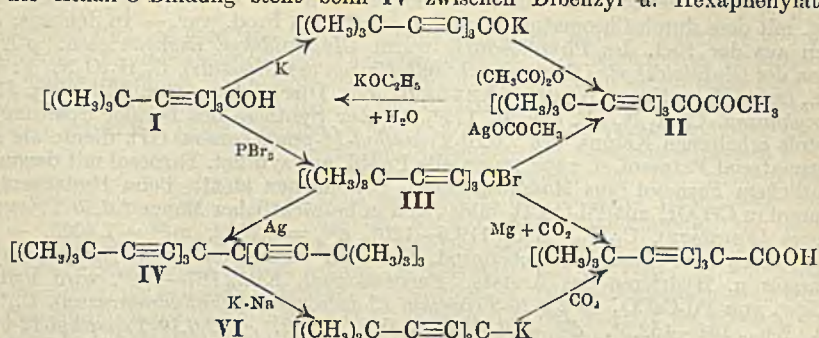
*Heptin* wurde aus *Dibromheptan* u. fein gepulvertem Kali in Mineralöl bei 250° erhalten. Ausbeute 74%. Das Verf. liefert auch beim *Pentin* gute Ausbeuten. Eintropfen eines Gemischs von Heptin (90%) u. Isoheptin in eine mit Natronkalk (380°) gefüllte Eisenröhre; im Destillat fanden sich 16,5% Heptin. Bei 250° trat prakt. keine Umlagerung ein. Wurde Heptin (90% rein) durch ein auf 350° erhitztes u. mit Bimssteinstücken beschicktes Rohr geleitet, so wurden 68% Heptin zurückgehalten. Wurde das durch Umlagerung über Natronkalk erhaltene Gemisch mit etwa 80% *Isoheptin* mit feinverteiltem Na-Amid 12 Stdn. auf 160° (in Mineralöl) erhitzt, so wurden 64% Heptin erhalten. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1744—46. Glastonbury [Connect.].) KI.

Paul L. Salzberg und C. S. Marvel, *Hexa-tert.-butyläthinylläthan*. Die Verb. wurde aus *Tri-tert.-butyläthinyldiphenylcarbinol* gewonnen, das wiederum aus Äthylchlorcarbonat u. *tert.-Butyläthynyl-MgBr* erhalten wurde. Das Carbinol besaß verschiedene der charakterist. halochromen Eigg. des Triphenylcarbinols. Eine äther. Lsg. wurde mit Perchlorsäure gelb, dunkelrot auf Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. bildete eine kristalline Additionsverb. mit Stannichlorid. Ein Vers., das Carbinol in konz.  $\text{HCl} + \text{ZnCl}_2$  zum Äthan mittels Vanadinchlorür zu red., mißlang. Wird *Tri-tert.-butyläthinyldiphenylcarbinol* mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter den Bedingungen behandelt, unter denen sich *Phenyläthynyl-diphenylcarbinol* umlagert, so wird ein gelbes Prod. erhalten, das mit dem Ausgangsmaterial isomer ist u. folgende Formel hat:  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}]_2\text{C}=\text{CHCC}(\text{CH}_3)_3$ . Die

Umwandlung des Carbinols in *Tri-tert.-butyläthynylbromäthan* wurde mit  $\text{PBr}_3$  u. mit Acetylbromid versucht. Beide Verss. gaben 2 isomere Bromide, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt wurden. Quantitative Verss. mit alkoh.  $\text{AgNO}_3$  Lsg. deuteten darauf hin, daß das niedrigschm. Bromid das reaktivere ist u. somit das *Tri-tert.-Butyläthynylmethylbromid* darstellt. Verss., jede der Verbb. in das ursprüngliche Carbinol umzuwandeln (mittels  $\text{AgO}$ ) mißlingen, wahrscheinlich infolge ihrer Empfindlichkeit gegen Oxydation. Hingegen gelang es, das niedrigschm. Bromid mit  $\text{Ag-Acetat}$  in ein Acetat überzuführen. *Tri-tert.-butyläthynylmethylacetat* (II) wurde auch durch die Rk. von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf das Na- oder K-Deriv. des *Tri-tert.-butyläthynylcarbinols* (I) erhalten u. seine Struktur durch Hydrolyse mit K-Äthylat zum ursprünglichen Carbinol geprüft. Dieser Ester war mit dem aus dem niedrigschm. Bromid ident., so daß das Bromid III ist. Dieses reagiert mit mol.  $\text{Ag}$  u. liefert IV, dessen Lsgg. keine Neigung zur Absorption von O bei Zimmertemp. zeigen. Verss. hinsichtlich einer Dissoziation bei höheren Temp. hatten keinen Wert, da sich die

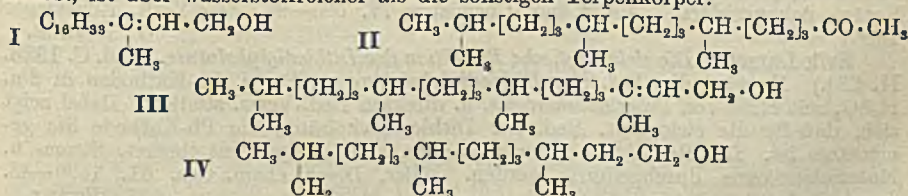


Verb. beim Erhitzen in einen isomeren KW-stoff umlagert. Wurde IV nach CONANT u. GARVEY (C. 1928. I. 63) in Ä. mit Alkalimetalllegierung behandelt, so entstand das hochgefärbte Metallalkyl VI. Wird dieses mit trockenem CO<sub>2</sub> behandelt u. das Prod. mit W. u. HCl zers., so bildet sich V, dessen Struktur durch Vergleich mit der aus Tri-tert.-butyläthinylbrommethan dargestellten Säure bewiesen wurde. Die Stabilität der Äthan-C-Bindung steht beim IV zwischen Dibenzyl u. Hexaphenyläthan.



Versuche. *Tri-tert.-butyläthinylcarbinol* (I). Darst. aus *tert.-Butylacetylen*, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Ä. u. Äthylchlorcarbonat. F. 100—102,2°, korr. *Zinnchloriddoppelsalz*, C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O·SnCl<sub>4</sub>. Weiße Krystalle. I liefert in Eg. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein gelbes Prod. aus PAe. vom F. 109,5—110,5° u. der Zus. C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O. — *Tri-tert.-butyläthinylbrommethan*, C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>Br (III). Aus dem Carbinol u. PBr<sub>2</sub> in PAe. (0°). F. 69—70°, korr. aus Ä. u. Ä. Daneben entsteht ein *Bromid* C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>Br vom F. 177—178° korr. aus Aceton. — *Tri-tert.-butyläthinylmethylacetat*, C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (II). Aus I u. Essigsäureanhydrid (+ K) in PAe. oder aus III u. Ag-Acetat in Bzl., F. 144,5—145,5° korr. Liefert bei der Hydrolyse mit K-Äthylat in Ä. I zurück. — *Hexa-tert.-butyläthinylläthan*, C<sub>38</sub>H<sub>54</sub> (IV). Aus III mit mol. Ag in Ä. F. 130—131° korr. Gibt beim Erhitzen in Xylol u. N-Atm. einen anderen KW-stoff C<sub>38</sub>H<sub>54</sub> vom F. 174—175° korr. u. Mol.-Gew. 504. Wird IV mit KNa-Legierung in Ä. behandelt u. dann CO<sub>2</sub> in die Mischung geleitet, so entsteht *Tri-tert.-butyläthinylessigsäure*, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (V) vom F. 202—205° korr. Dieselbe Säure kann aus III u. Mg in Ä. u. Durchleiten eines CO<sub>2</sub>-Stroms erhalten werden. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1737—44. Urbana [Ill.], Univ.) KINDSCHER.

F. Gottwalt Fischer, *Die Konstitution des Phytols*. Experimentell mitbearbeitet von Kurt Löwenberg. Die von WILLSTÄTTER, MAYER u. HÜNI (LIEBIGS Ann. 378. [1910]. 73), sowie von WILLSTÄTTER, SCHUPPLI u. MAYER (LIEBIGS Ann. 418 [1918]. 121) begonnene Unters. über das *Phytol* wird fortgesetzt. Der Abbau gelang am besten durch Ozonisation mit gewaschenem, sehr verdünntem Ozon (unter Vermeidung einer Uberozonisation) u. reduktive Spaltung des Ozonids mit Zn-Staub u. Eg. Das bei der Spaltung erhaltene Keton entsprach einem gesätt. Keton mit 18 C-Atomen. Das kleinere Bruchstück erwies sich als *Glykolaldehyd*. Hiernach wird die Struktur der Anfangsglieder der Phytolkette durch Formel I wiedergegeben. Für das bei der Spaltung erhaltene Keton C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O wird die Formel II angenommen, welche Annahme durch den synthet. Aufbau dieses Ketons vom Farnesol ausgehend, bestätigt wird. Die Struktur des Phytols selbst ergibt sich dann gemäß Formel III. Da Phytol stets als Komponente des Chlorophylls nachgewiesen wurde, ergibt sich seine außerordentliche Verbreitung in der Pflanzenwelt. Es gehört seiner Struktur nach zu den Diterpenverb., ist aber wasserstoffreicher als die sonstigen Terpenkörper.

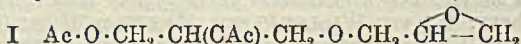


Versuche. *Phytol* wurde aus Rohphäophytin nach den Angaben von WILLSTÄTTER, MAYER, HÜNI (l. c.) gewonnen. Nach mehrfacher Fraktionierung



des durch oxydative Spaltung des Phytols mit Chromtrioxyd erhaltenen Rohketons im Vakuum mit Hilfe des WIDMER-Aufsatzes wurde das Keton  $C_{18}H_{36}O$  als leicht bewegliches, fast geruchloses Öl erhalten.  $d^{25}_4 = 0,8323$ ,  $n_D^{25} = 1,4432$ . — Semicarbazon,  $C_{19}H_{39}ON_3$ , F. 66—67°. — In besserer Ausbeute u. reinerer Form wurde das Keton durch Ozonisation gewonnen. Reduktive Spaltung des Ozonids mit Eg. u. Zn-Staub lieferte das Rohketon, welches nach dem Reinigen durch Destillieren ident. mit dem durch Chromsäureoxydation erhaltenen Prod. war. — In den wess. Auszügen aus der Red. des Phytolozonids wurde Glykolaldehyd nachgewiesen. *p*-Nitrosazon des Glykolaldehyds (*Di-p*-nitrophenylhydrazon des Glyoxals),  $C_{14}H_{12}O_4N_6$ , F. 311°, korr., unter Verpuffung (WOHL u. NEUBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33** [1900]. 3107). Phenylsazon,  $C_{14}H_{14}N_4$  (F. aus Ä., 177°). — Zur Synthese des bei der Spaltung des Phytols erhaltenen Ketons, des 2,6,10-Trimethyl-14-pentadecanons (II), diente als Ausgangsmaterial Farnesol, u. zwar waren alle Prodd. aus synthet. Farnesol mit denen aus natürlichem Farnesol (aus Moschuskörnern) gewonnenen ident. Beim Hydrieren von Farnesol in  $CH_3OH$  mit Pd- $CaCO_3$  bildet sich in beträchtlicher Menge 2,6,10-Trimethyl-dodecan (*Farnesan*),  $C_{15}H_{32}$ , Kp.<sub>11</sub> 119,5—120°,  $d^{25}_4 = 0,7682$ ,  $n_D^{25} = 1,4303$ . — Die Bldg. dieses unerwünschten Nebenprod. ließ sich vermeiden durch Acetylieren des Farnesols u. Hydrieren des Acetats. *Farnesolacetat*, Kp.<sub>10</sub> 167—169°, wird hydriert in Ggw. von Pd- $CaCO_3$  zu 2,6,10-Trimethyl-12-dodecanol (*Hexahydrofarnesol*),  $C_{15}H_{32}O$  (IV), Kp.<sub>10</sub> 151—152,5°.  $d^{25}_4 = 0,8491$ ,  $n_D^{25} = 1,4487$ . — 2,6,10-Trimethyl-12-brom-dodecan,  $C_{15}H_{31}Br$ , aus Hexahydrofarnesol mit  $PBr_3$  in Lg., Kp.<sub>10</sub> 150—154°. — 2,6,10-Trimethyl-14-pentadecanon,  $C_{18}H_{36}O$  (II), aus Hexahydrofarnesylbromid u. Na-Acetessigester. [Die Ketonspaltung wurde gleich im Reaktionsgemisch vorgenommen, der substituierte Acetessigester (Kp.<sub>10</sub> 192—195°) wurde nur in einem Vorvers. isoliert.] Nach der Reinigung über das Semicarbazon Kp.<sub>10</sub> 173—174°.  $d^{25}_4 = 0,8317$ ,  $n_D^{25} = 1,4435$ . — Semicarbazon,  $C_{19}H_{39}ON_3$ , aus Methanol, F. 66—67°. (LIEBIGS Ann. **464**. 69—90. München, Bayerische Akademie der Wissenschaften.) FIEDLER.

P. A. Levene und A. Walti, *Studien über Polymerisation und Kondensation*. II. *Produkte der Reaktion zwischen Kaliumacetat und Epichlorhydrin*. (I. vgl. C. **1928**. I. 1382.) Bei der Einw. von wasserfreiem Kaliumacetat auf Epichlorhydrin bei 120 bis 150° entstehen folgende Prodd.: Acetylglycid, *Diacetin*, *Diacetylglycerylglycid* (I), *Triacetyldiglycerylglycid* (II) u. höhere Kondensationsprodd., die durch fraktionierte Dest. getrennt werden. *Diacetin*,  $C_7H_{12}O_5$ , Öl vom Kp. 87—93°/0,03—0,05 mm. Daraus *Triacetin*,  $C_9H_{14}O_8$ , Kp. 96—98°/1 mm. — *Diacetylglycerylglycid*,  $C_{10}H_{16}O_8$  (I), aus der Fraktion vom Kp. 110—114°/0,1 mm. Öl, das allmählich kristallisiert. Aus Bzl. + wenig Lg. Krystalle vom F. 128°. Daraus durch Hydrolyse *Glycerylglycerin*



II  $Ac \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OAc) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OAc) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot \overset{O}{\text{C}} - CH_2$   
(Diglycerin),  $C_8H_{14}O_6$ , Öl vom Kp. 196—197°/0,5—0,6 mm. — Die Fraktion vom Kp. 200—210°/0,3—0,6 mm enthält das *Triacetyldiglycerylglycid* u. liefert bei der Verseifung in verd.  $H_2SO_4$  *Diglycerylglycerin* (Triglycerin),  $C_9H_{20}O_7$ , Kp. 200 bis 205°/0,1 mm. — Der dunkle, viscose Dest.-Rückstand riecht stark nach Acrolein. Er zeigte bei der Mol.-Gew.-Best. nach MENZIES u. WRIGHT in Bzl. Mol.-Geww. zwischen 1100 u. 1300. Zur Reinigung wurde das Prod. acetyliert u. die flüchtigen Ester im Hochvakuum abdestilliert. Dieses acetylierte Prod. gab Mol.-Geww., die dicht um 1100 liegen. Bei der Verseifung entstand ein nicht destillierbares Prod., wahrscheinlich  $C_{21}H_{44}O_{15}$ , *Hexaglycerylglycerin*, dessen Acetylderiv. Mol.-Geww. von 925—953 ergab, ber. 915. — Daraus geht hervor, daß auch Acetylglycid sich zu langen Ketten polymerisiert. (Journ. biol. Chemistry **77**. 685—96. New York, Rockefeller Inst.) OHLE.

Erik Larsson, *Die elektrolytische Reduktion der Dithiodiglykolsäure*. (Vgl. C. **1928**. II. 234.) Es wird die Red. von *Dithiodiglykolsäure* an Pt- u. Pb-Kathoden in 2-n.  $H_2SO_4$  mit Hilfe von Polarisationsverss. u. direkten Red.-Verss. studiert. Dabei zeigt sich, daß für die elektrolyt. Red. der Dithiodiglykolsäure die Pb-Kathode die geeignetere ist. Die Red. kann unter passenden Bedingungen mit theoret. Strom- u. Materialausbeute durchgeführt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 1439—43. Lund, Univ.) W. WOLFF.

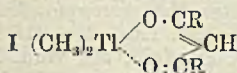
Tenney L. Davis und Robert C. Elderfield, *Die katalytische Darstellung von Methylamin aus Methylalkohol und Ammoniak*. Vf. fanden, daß bei der Rk. von  $CH_3OH$



u.  $\text{NH}_3$  in Ggw. von h. Thoriumoxyd ein Teil des Materials in Methylamin umgewandelt wird. Die besten Ergebnisse wurden bei 325—330° erhalten. Bei höheren Temp., besonders oberhalb 380°, bedeckt sich der Katalysator mit kohligem Material, u. der  $\text{CH}_3\text{OH}$  wird unter Bldg. von  $\text{CO}$  u. Wasserstoff neben Methan u. etwas Formaldehyd zers. Das Maximum der Methylaminbdg. wird erreicht, wenn 80—83% eines Mol.  $\text{NH}_3$  auf 1 Mol.  $\text{CH}_3\text{OH}$  kommen; unter diesen Bedingungen werden 32,5%  $\text{CH}_3\text{OH}$  in Methylamin verwandelt. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1786—89. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.)

KINDSCHER.

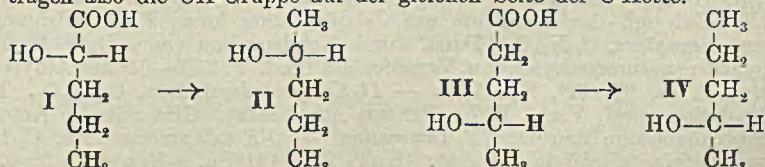
Robert Charles Menzies, Nevil Vincent Sidgwick, Eric F. Cutcliffe und John M. C. Fox, *Chelatverbindungen von Thalliumdialkylen*. Vff. beschreiben Verbindungen von Dimethylthallium u. Diäthylthallium mit  $\beta$ -Diketonen, in denen nach ihrer Sublimierbarkeit u. Löslichkeit in Bzl. u. Hexan keine Salze, sondern Chelatverb. vorliegen, in denen das Tl die Kovalenz 4 hat (s. Formel I). Die Verb. sind aber andererseits mit Ausnahme der Benzoylacetoneverb. I. in W.



u. in wss. Lsg. ionisiert; die Lsg. reagiert alkal., kann mit Säure u. Methylrot quantitativ titriert werden. KJ fällt Dialkylthalliumjodid. Die Benzoylacetoneverb. lösen sich in W. auch beim Kochen sehr langsam, doch kann die Lsg. in A. mit W. verd. u. dann titriert werden. Ä. extrahiert aus der verd. Lsg. eine Dialkylthalliumverb. enthaltende Substanz. — *Dimethyl- u. Diäthylthalliumcarbonat* aus den Jodiden durch Behandlung mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  u. Eindampfen des Filtrats im offenen Gefäß. *Dimethyl- u. Diäthylthalliumäthylat* aus  $\text{TlR}_2\text{J}$  u.  $\text{TlOC}_2\text{H}_5$  in absol. A. — *Dimethylthalliumacetylaceton*,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Tl}$ . Aus  $(\text{CH}_3)_2\text{TlJ}$  oder  $[(\text{CH}_3)_2\text{Tl}]_2\text{CO}_3$  u. Thalloacetylaceton in A. Krystalle aus Bzl., F. 214—215° (teilweise Zers.). Wl. in n. Hexan, ll. in h. Bzl.,  $\text{CH}_2\text{J}$ ; die Lsg. in w.  $\text{CS}_2$  wird gelb. Sublimiert im Vakuum bei ca. 170°. — *Diäthylthalliumacetylaceton*,  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Tl}$ . Analog aus  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TlBr}$ . L. in Hexan, Toluol,  $\text{CH}_2\text{J}$ . — *Dimethylthalliumbenzoylacetone*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Tl}$ . Aus dem Carbonat u. Benzoylacetone bei 150°, besser durch Kochen von  $\text{TlOC}_2\text{H}_5$  u.  $(\text{CH}_3)_2\text{TlBr}$  in A., Eindampfen auf kleines Vol., Zusatz von Benzoylacetone in möglichst wenig A. u. Eindampfen zur Trockne. Krystalle aus Lg. oder durch Sublimation, F. 128—129°. Sublimiert bei 120° (20 mm). Ll. in  $\text{CH}_2\text{J}$ , Ä., h. Hexan, h. Bzl. — *Diäthylthalliumbenzoylacetone*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Tl}$ . Analog aus  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TlBr}$ ,  $\text{TlOC}_2\text{H}_5$  u. Benzoylacetone. Krystalle aus Lg., F. 116—118°. L. in  $\text{CH}_2\text{J}$ , sl. in Ä. 100 g Lsg. in PAe. (Kp. 40—60°) von 19° enthalten 3,29 g. — *Dimethylthalliumacetessigester*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Tl}$ . Aus  $\text{TlOC}_2\text{H}_5$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{TlJ}$  u. Acetessigester in PAe. oder aus Dimethylthalliumcarbonat u. Acetessigester in Bzl. Prismen, F. 128 bis 130°. L. in k. Hexan, Bzl., Toluol,  $\text{CH}_2\text{J}$ . — *Diäthylthalliumacetessigester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Tl}$ . Aus  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TlBr}$ ,  $\text{TlOC}_2\text{H}_5$  u. Acetessigester. Schwer zu reinigen. Krystalle aus Lg., F. 88—90°. Ll. in Hexan, sl. in Ä.,  $\text{CH}_2\text{J}$ . — *Dimethylthalliumsalicylaldehyd*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Tl}$ . Aus Salicylaldehyd u. Dimethylthalliumcarbonat beim Kochen mit Bzl. Citrongelbe Krystalle. Zers.-Punkt 200°. Sublimiert bei 160—170° (20 mm). Ll. in Bzl. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1288—91. Bristol, Univ. u. Oxford, Dyson Perrins Lab.)

OSTERTAG.

P. A. Levene und H. L. Haller, *Konfigurative Beziehungen der 2-Oxyvaleriansäure und Milchsäure*. (Vgl. C. 1928. I. 2373 u. C. 1928. II. 234.) Die Beweisführung für die Konfiguration der 2-Oxyvaleriansäure beruht wie in den früher beschriebenen analogen Fällen auf der Red. der Carboxylgruppe zu  $\text{CH}_3$ . Aus der *dextro-2-Oxyvaleriansäure* (I) erhält man *Lävomethylpropylcarbinol* (II), während aus der *dextro-4-Oxyvaleriansäure* (III) das *enantiomorphe Carbinol* (IV) entsteht. Daraus geht hervor, daß die *dextro-2-Oxyvaleriansäure* zur 1-Reihe gehört, ein Ergebnis, das die früher mittels indirekter Methode abgeleitete Auffassung bestätigt. *dextro-2- u. 4-Oxyvaleriansäure* tragen also die OH-Gruppe auf der gleichen Seite der C-Kette.



Versuche. 2-Oxy-n-valeriansäure, aus 2-Brom-n-valeriansäure durch Verseifung mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. Trennung in die opt. Komponenten über die Brucinsalze. Ba-Satz der *dextro-2-Oxyvaleriansäure*,  $[\alpha]_D^{20} = -4,9^\circ$  (W.;  $c = 3,16$ ). Die freie



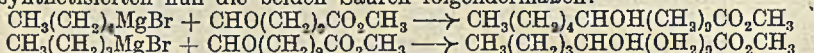
Säure zeigt  $[\alpha]_D = +1,50$  (W.;  $c = 12,7$ ). *Äthylester*,  $C_7H_{14}O_3$ , Kp.  $81^\circ/20$  mm,  $\alpha_D^{20} = -5,05^a$  (ohne Lösungsm., 1 dm-Rohr). — *Lävo-1,2-dioxyptentan*,  $C_5H_{12}O_2$ , aus vorst. Verb. mit Na in Eg.; Kp.  $78-81^\circ/1$  mm,  $[\alpha]_D^{20} = -9,8^a$  (abs. A.;  $c = 7,8$ ). — *Diphenylurethan des Lävo-1,2-dioxyptentans*,  $C_{19}H_{22}O_4N_2$ , aus verd. A. Krystalle vom F.  $110-113^a$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -12,2^a$  (abs. A.;  $c = 5,44$ ). — *d,l-1-Chlor-2-oxyptentan*  $C_5H_{11}OCl$ , aus Chloracetal mit Propylmagnesiumbromid. Kp.  $59-62^\circ/14$  mm. — *l-Chlorptentanon-(2)*,  $C_5H_9OCl$ , aus vorst. Verb. mit  $CrO_3$  in  $H_2SO_4$ , Kp.  $55-57^\circ/15$  mm. — *Phenol-(1)-on-(2)*, aus vorst. Verb. mit ameisen-saurem K in sd.  $CH_3OH$ . Kp.  $62$  bis  $64^\circ/18$  mm. — Daraus durch biochem. Red. mit gärender Hefe *dextro-1,2-Dioxyptentan*,  $C_5H_{12}O_2$ , Kp.  $97-99^\circ/13$  mm.  $[\alpha]_D^{20} = +16,2^a$  (abs. A.;  $c = 8$ ). — *Diphenyluretan des dextro-1,2-Dioxyptentans*,  $C_{19}H_{22}O_4N_2$ , aus verd. A. Krystalle vom F.  $107-110^a$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +16,5^c$  (abs. A.;  $c = 4,53$ ). — *dextro-1-Brom-2-oxyptentan*,  $C_5H_9OBr$ , aus vorst. Glykol mit HBr eine halbe Stde. bei  $100^a$ . Kp.  $72-74^\circ/8$  mm,  $\alpha_D^{20} = +10,5^a$  (ohne Lösungsm.; 2-dm-Rohr). — *dextro-Methylpropylcarbinol*, aus vorst. Verb. durch katalyt. Red. mit kolloidalem Pd in alkal. Lsg. Kp.  $116$  bis  $120^a$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +10,3^a$  (A.;  $c = 77$ ). —  *$\alpha$ -Naphthylurethan*,  $C_{16}H_{19}O_2N$ , aus verd. A., F.  $94-96^a$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +17,7^a$  (abs. A.;  $c = 2,97$ ). (Journ. biol. Chemistry **77**. 555 bis 562. New York, Rockefeller-Inst.)

OHLÉ.

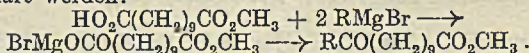
**Letha A. Davies und Roger Adams**, *Die Struktur der Convolvulinolsäure und Jalapinolsäure. Synthese der 11-Oxyptentadecansäure und 11-Oxyhexadecansäure*. ASA-HINA (C. 1928. I. 915) schreibt auf Grund seiner Unterss. der Jalapinolsäure Formel I u. der Convolvulinolsäure Formel II zu.



Vf. synthetisierten nun die beiden Säuren folgendermaßen:



Die erhaltenen Säuren u. Ester sind racem. u. können daher andere Konst. als die natürlichen Verb. haben, die opt.-akt. sind. Bei der Oxydation der natürlichen Säuren I u. II entstehen die entsprechenden Ketosäuren, die nach ASAHINAS Formel inakt. sein müßten. Weiter sollten sie ident. sein mit den Oxydationsprodd. der synthet. Säuren I u. II. Die Red.-Prodd. der Ketosäuren der Naturprodd. sollten mit den synthet. Oxyssäuren ident. sein. Es ergab sich, daß die Ketosäuren aus Jalapinolsäure u. 11-Oxyhexadecansäure ident. sind. Die Red. dieser Ketosäure aus Jalapinolsäure lieferte weiterhin eine mit 11-Oxyhexadecansäure ident. Oxyssäure. Daher ist Jalapinolsäure die d-Form von I. Hingegen gab derselbe Beweis bei der Convolvulinolsäure keine Identität mit 11-Oxyptentadecansäure. Wurde keine besondere Vorsicht bei der Kondensation von *Butyl-* oder *Amyl-MgBr* mit *10-Aldehyddodecansäuremethylester* beobachtet, so wurden geringe Ausbeuten an Estern erhalten, die über ein weites Bereich siedeten. Bei der Verseifung wurden geringe Mengen Säuren erhalten, die aber Ketosäuren waren. Das unerwartete Ergebnis kann nur durch die Ggw. saurer Ester im Aldehydester erklärt werden:



Wurde der Aldehydester sorgfältig mit  $10^6/10$ ig.  $Na_2CO_3$ -Lsg. extrahiert, dann in Stickstoffatm. aufgearbeitet u. dest., sowie unmittelbar darauf kondensiert, so wurden die Oxyester rein erhalten.

**Versuche.** *10-Aldehyddodecansäuremethylester*. Darst. durch Ozonisieren des *11,12-Dodecansäuremethylesters*. Kp.  $141-143^a$ . — *11-Oxyhexadecansäure*,  $C_{11}H_{22}O_3$ . Aus vorst. Verb. u. *n*-Amyl-MgBr u. Verseifung des Prod. F.  $68-69^a$  aus Äthylacetat. *Methylester*, Kp.  $183-186^a$ , F.  $40,5-41,5^a$  aus PaE. — *11-Keto-hexadecansäure*,  $CH_3(CH_2)_9CO(CH_2)_9CO_2H$ . Durch Oxydation vorst. Verb. mit Chromsäure in Eg., F.  $74-75^a$ . Gab mit der Ketosäure aus Jalapinolsäure keine F.-Erniedrigung. — *11-Oxyptentadecansäure*,  $C_{15}H_{30}O_3$ . Darst. durch Kondensation von *n*-Butyl-MgBr mit *11-Aldehyddodecansäuremethylester* u. Verseifen des Prod. F.  $63,5-64^a$  aus Äthylacetat. *Methylester*, F. ca.  $29-32^a$ , Kp.  $166^a$ . — *11-Ketopentadecansäure*,  $C_{15}H_{28}O_3$ . Darst. durch Oxydation vorst. Verb., F.  $70-71^a$  aus Äthylacetat. Gibt mit der Ketosäure aus Convolvulinolsäure deutliche F.-Depression. — *9-Keto-hexadecansäure*,  $C_{16}H_{30}O_3$ . Darst. aus *Azelainsäurechloridmethylester* (Kp.  $139-141^a$ ) u. *n*-Heptyl-MgBr u. Verseifen des Esters. F.  $73,5-74,5^a$  aus Äthylacetat. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1749-55. Urbana [Ill.], Univ.)

KINDSCHER.

H. J. Backer und J. M. van der Zanden, *Über Disulfobornsteinsäure*. (Vgl.



C. 1927. II. 1464.) Diese schon l. c. erwähnte Säure haben Vff. in größerer Menge durch Addition von 2 Moll. Bisulfit an Acetylcendicarbonsäure dargestellt. Ob 2,3- oder 2,2-Disulfobernsteinsäure vorliegt, ist noch nicht mit Sicherheit zu sagen. Die Eiggsprechen für die 2,3-Formel. In diesem Falle wäre noch zwischen der rac. u. der meso-Säure zu entscheiden.

Versuche. *Dibrombernsteinsäure*,  $C_4H_4O_4Br_2$ . 58 g Fumarsäure, 84 g Br u. 80 ccm W. in KJELDAHL-Kolben einschmelzen u. in einem dem Sonnenlicht ausgesetzten Glaszylinder mit sd. W. schütteln. Rk. in 10 Min. beendet. Ausbeute 87% Zers. gegen 260°. Will man von der billigeren Maleinsäure ausgehen, so führt man diese erst in Fumarsäure über, weil sonst auch die isomere Dibrombernsteinsäure entsteht. Dazu wird eine Lsg. von 58 g Maleinsäure in 50 ccm W. mit 2,5 ccm gesätt. Bromwasser versetzt, an der Sonne belichtet u. noch 5mal die gleiche Menge Bromwasser zugegeben. Ausbeute an Fumarsäure 93%. — *Acetylcendicarbonsäure*. 0,25 g-Mol. vorst. Säure in 200 ccm w. absol. A. lösen, nach Abkühlen unter Schütteln 1 g-Mol. KOH in 250 ccm absol. A. zugeben, 1 Stde. kochen, Salzgemisch in 130 ccm W. mit 50 ccm 5-n. HCl versetzen. Man erhält so 92% saures K-Salz. — *Disulfobernsteinsäure*. 7,6 g vorst. Salzes, mit 50 ccm n. KOH neutralisiert, u. 11,5 g  $K_2S_2O_5$  im Rohr 1 Stde. im sd. W.-Bad erhitzen. Auf Zusatz von 25 ccm 2-n. HCl fallen über 80% Tri-K-Salz (vgl. unten) aus, welches nach Neutralisieren in das Ba-Salz übergeführt wird. Aus diesem durch genaues Zerlegen mit  $H_2SO_4$  u. Verdampfen des Filtrats die freie Säure, hygroskop. Krystalle von der Zus.  $C_4H_6O_{10}S_2 + 4H_2O$ , W.-Abgabe geben 130°, Zers. bei 163° unter Gasentw. ( $SO_2$ ,  $CO_2$ , wenig W.), l. in W. unter Warmentw. Verliert bei 120—125°  $2H_2O$ . — *Tri-K-Salz*,  $C_4H_3O_{10}S_2K_3 + H_2O$ . Gibt gegen 150° nur einen Teil des W. ab, zers. sich oberhalb 180°. — Neutrale Salze:  $C_4H_2O_{10}S_2K_4 + 4H_2O$ , Krystalle, ll. in W.  $C_4H_2O_{10}S_2Na_4 + 2H_2O$ , Krystalle, weniger l.  $C_4H_2O_{10}S_2TI_4$ , Kryställchen, Färbung gegen 240°, Zers. gegen 285°, wl.  $C_4H_2O_{10}S_2Ca_2$ , mit wechselnden Mengen W., bei 190° wasserfrei.  $C_4H_2O_{10}S_2Ba_2 + 3H_2O$ , erst gegen 240—250° wasserfrei, dann äußerst hygroskop.  $C_4H_2O_{10}S_2Ag_4$ , aus Säure u.  $Ag_2O$  in sd. W., mit A. fallen, pulverig.  $C_4H_2O_{10}S_2Pb_2$ , aus Säure u. Pb-Acetat. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 776—81. Groningen, Univ.)

LINDENBAUM.

Chester Wallace Bennett, *Die Ketazine der Lävulinsäure und des Lävulinsäurehydrazids*. Das N-Salz der Lävulinsäure wurde mit Hydrazinhydrat behandelt u. dann wurde vorsichtig angesäuert, um die freie Säure zu erhalten. Bei 10 Rkk. unter verschiedenen Bedingungen wurde kein Hydrazon, sondern es wurden wechselnde Mengen des Ketazins der Lävulinsäure,  $HOOCCH_2CH_2C(CH_3)=N \cdot N=C(CH_3)CH_2 \cdot CH_2COOH$  aufgefunden. Zu demselben Ergebnis führten Verss. mit der freien Säure u. dem Hydrazid. F. des Ketazins 119—120°. Gibt beim Kochen mit W. oder A. Lävulinsäure u. deren Hydrazid vom F. 81—82°. Wurde letzteres mit Hydrazinhydrat behandelt, so entstand das Ketazin des Lävulinsäurehydrazids,  $NH_2NHCOCH_2CH_2 \cdot C(CH_3)=N \cdot N=C(CH_3)CH_2CH_2CONHNH_2$  vom F. 219—220° korr. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1747—48. Urbana [Ill.], Univ.)

KINDSCHER.

P. A. Levene und G. M. Meyer, *Die Struktur des Tetramethyl- $\gamma$ -methylmannosids*. (Vgl. C. 1928. I. 486.) Vff. werfen die Frage auf, ob die Unterschiede im chem. Verh. des  $\gamma$ -Methylglucosids u.  $\gamma$ -Methylmannosids auf eine Verschiedenheit der Ringstruktur oder auf die Verschiedenheit der Konfiguration zurückzuführen sind. Zu diesem Zwecke wurde die aus dem  $\gamma$ -Methylmannosid erhaltliche Tetramethyl- $\gamma$ -mannose nach WILLSTÄTTER u. SCHUDEL oxydiert. Aus 3 g derselben wurden 0,3 g Tetramethylmannosäurelacton-(1,4) erhalten. Daraus geht hervor, daß das Tetramethyl- $\gamma$ -methylmannosid wenigstens teilweise aus der furoiden Form besteht. Ob noch ein anderes Ringisomeres darin vorhanden ist, bleibt aufzuklären. — Die Darst. des  $\gamma$ -Methylmannosids erfolgte nach IRVINE u. BURT (C. 1924. II. 2020). Tetramethyl- $\gamma$ -methylmannosid, Syrup vom Kp. 105°/0,3 mm,  $[\alpha]_D^{20} = +24,7^\circ$  ( $CH_3OH$ ;  $c = 4$ ). — Tetramethylmannosäurelacton-(1,4), aus Ä. u. PAe. Nadeln vom F. 107—108°.  $[\alpha]_D^{25} = +64,8^\circ$  (W.;  $c = 1,728$ ). (Journ. biol. Chemistry 76. 809—12. New York, Rockefeller Inst.)

OHLE.

Milton Levy und Edward A. Doisy, *Die Wirkung von Borat auf die Oxydation von Glucose und anderen Zuckern*. Bekanntlich bilden die reduzierenden Zucker mit Borsäure labile, esterartige Gebilde, die eine Erhöhung der Leitfähigkeit der Zuckerlsgg. bedingen. Für das Zustandekommen dieser Rk. ist nur erforderlich, daß die OH-Gruppe am C-Atom 1 unverändert vorliegt. Die spezif. Drehung wird durch diese Esterbildg. nicht beeinflusst. Ersetzt man indessen die Borsäure teilweise durch



*Na-Borat*, so beobachtet man eine Abnahme der spezif. Drehung, die indessen nicht auf eine Isomerisierung des Zuckers zurückzuführen ist, denn durch Zusatz der dem Na-Borat äquivalenten Mengen HCl geht die spezif. Drehung wieder auf den normalen Wert zurück. Vff. deuten diesen Effekt dahin, daß die Ggw. von Na-Ionen das Gleichgew.:  $C_6H_{12}O_6 + B(OH)_3 \rightleftharpoons C_6H_{10}O_6 : BOH + 2 H_2O$  zugunsten des Esters verschiebt. Der Einfluß dieser Rk. macht sich erheblich geltend bei der Oxydation der reduzierenden Zucker in alkal. Lsg. Bei der Oxydation von *Glucose*, *Galaktose*, *Fructose*, *Maltose* u. *Lactose* mit FEHLINGScher Lsg. wird in Ggw. von Borat erheblich weniger  $Cu_2O$  abgeschieden. Nur die Oxydation der *Arabinose* wird durch Borsäure nicht beeinflusst. Auch bei der Mikrobest. der *Glucose* nach SHAFER-HARTMANN sowie nach FOLIN u. bei der Oxydation der *Glucose* mit BENEDIKTS Reagens, also bei Verwendung von Cu-Lsgg., deren Alkalität durch Na-Carbonat hergestellt wird, wird sowohl die Geschwindigkeit der Oxydation als auch die Menge des gebildeten  $Cu_2O$  herabgesetzt. Dies ist offenbar darauf zurückzuführen, daß einerseits die Borsäure den Zucker vor der Oxydation schützt, andererseits darauf, daß auch diejenigen primär entstehenden Oxydationsprodd. des Zuckers, die bei Abwesenheit von Borsäure weiter oxydiert werden, gleichfalls mit dieser Säure unter Esterbildg. reagieren. Nach dieser Auffassung dürfte die Oxydation der Aldosen mit alkal. Jodlsg. lediglich in ihrer Rk.-Geschwindigkeit, aber nicht in ihrem Endeffekt durch die Ggw. von Borsäure beeinträchtigt werden. Bei der *Glucose*, *Galaktose*, *Arabinose* u. *Maltose* trifft diese Voraussage tatsächlich zu. Nur die *Lactose* macht insofern eine Ausnahme, als die Rk.-Geschwindigkeit nicht herabgesetzt wird. — Bei der Oxydation der *Glucose* in saurer Lsg., mit BARFOEDS Reagens, ist ein Einfluß der Borsäure, in Übereinstimmung der oben entwickelten Auffassung, nicht bemerkbar. — Diese Ergebnisse sind bei Harnzuckerbest. gebührend zu beachten, wenn bei der Katheterisierung Borsäurelsgg. verwendet worden sind. (Journ. biol. Chemistry 77. 733—51. St. Louis, Univ.) OHLE.

**Hans Heinrich Schlubach** und **Gustav Adolf Schröter**, *Die Gewinnung von Glucosiden der  $\alpha$ -Reihe: Krystallisiertes  $\alpha$ -Methylfructosid*. Während bei der Umsetzung der  $\alpha$ -Formen der Acetohalogenzucker mit  $CH_2OH$  u.  $Ag_2CO_3$  nach KÖNIGS u. KNORR ausschließlich die  $\beta$ -Glucoside entstehen, erwies sich die analoge Gewinnung der  $\alpha$ -Glucoside aus den  $\beta$ -Formen der Acetohalogenzucker nicht in so glatter Weise durchführbar. Infolge der außerordentlich großen Labilität des Halogens in diesen  $\beta$ -Formen erhält man ein Gemisch von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Glucosiden. Dagegen gelingt die Darst. von  $\alpha$ -Glucosiden durch Umsetzung der  $\beta$ -Halogenosen mit alkoh.  $AgNO_3$ -Lsg. in Ggw. von Pyridin u. Acetonitril als Lösungsm. Läßt man bei dieser Rk. den A. fort, so erhält man aus  $\alpha$ -Acetochlorglucose die  $\beta$ -Acetonitroglucose u. umgekehrt aus der  $\beta$ -Form der ersteren die  $\alpha$ -Form der andern. Mit Hilfe dieses Verf. gelang auch die Darst. des krystallisierten *Tetracetyl- $\alpha$ -methylfructosids* u. seiner Muttersubstanz, deren pyroide Struktur durch Überführung in die 1,3,4,5-Tetramethylfructose bewiesen wird. Die Differenz der molekularen Drehungen von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Tetracetylmethylfructosid ist wesentlich größer als die entsprechende der Aldosen.

**Versuche.**  *$\beta$ -Acetochlorfructose*, dargestellt nach BRAUNS (Journ. Amer. chem. Soc. 42. 1846; C. 1921. I. 73).  $[\alpha]_D = -176,9^\circ$  ( $CCl_4$ ),  $-132,9^\circ$  (Acetonitril),  $-159,1^\circ$  (Chlf.). In den beiden erstgenannten Lösungsmm. bleibt die Drehung konstant, in Chlf. sinkt sie mit zunehmender Geschwindigkeit. Auch beim Aufbewahren in Substanz über  $CaCl_2$  u. KOH bei 15 mm nimmt die Drehung allmählich ab. *Tetracetyl- $\alpha$ -methylfructosid*,  $C_{18}H_{32}O_{16}$ . In eine unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß bereitete methylalkoh.  $AgNO_3$ -Lsg. gibt man zunächst trockenes Pyridin u. läßt dann unter Rühren eine äther. Lsg. der  $\beta$ -Acetochlorfructose einfließen.  $AgCl$  scheidet sich sofort quantitativ ab. Aus  $\bar{A}$ . Krystalle vom F.  $112^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +45,0^\circ$  (Chlf.;  $c = 1,3104$ ). — Die Verseifung zum  $\alpha$ -Methylfructosid geschieht am besten mit  $Ba(OH)_2$ . Bei Verwendung von methylalkoh.  $NH_3$  krystallisiert das Fructosid nur auf Animpfen u. ist schwer von Acetamid zu befreien. Nach der Methode von ZEMPLEN erhält man überhaupt kein krystallisierendes Prod. Sirup der nach mehrmonatlichem Stehen krystallin erstarrt. Nacheinander umkrystallisiert aus Amylalkohol, *i*-Butylalkohol, Propylalkohol.  $[\alpha]_D = +45^\circ$  (W.;  $c = 2,048$ ). Das Prod. ist wahrscheinlich noch nicht ganz rein. *Tetramethylmethylfructosid*, Sirup vom Kp.  $75-80^\circ/0,1$  mm.  $[\alpha]_D = +85^\circ$ ,  $n_D = 1,4637$ . — *1,3,4,5-Tetramethylfructose*, Krystalle vom F.  $97^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -119^\circ$  (W.;  $c = 1,512$ ). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1216—22. Hamburg, Univ.) OHLE.

**Wilhelm Schneider**, **Rudolf Gille** und **Kurt Eisfeld**, *Über Schwefel-Zucker und ihre Abkömmlinge. XII. Xanthogenglucose und ihre Spaltung zur Glucothiose (1-Thioglucose)*.



(XI. vgl. C.1920. I. 203.) Vff. schlagen vor, diejenigen S-haltigen Zucker, die die SH-Gruppe am C-Atom 1 tragen als *Thiosen* zu bezeichnen, zum Unterschied von den Isomeren, in denen ein alkoh. OH durch die SH-Gruppe ersetzt ist. Entsprechend wird das Methyl-1-thioglucosid künftig als *Methylglucothiosid* bezeichnet. — Acetobromglucose läßt sich mit Kaliumäthylxanthogenat glatt zu einer *Acetoxanthogenglucose* umsetzen, die in 2 dimorphen Modifikationen erhalten wurde. Die höher schm. ist bei Zimmertemp. stabil. Bei der alkal. Verseifung liefert sie statt der erwarteten Xanthogenglucose die *Glucothiose*. Dagegen gelingt es bei saurer Verseifung, am besten mit methylalkoh. HCl, die *Xanthogenglucose* zu fassen. Sie ist auch in wss. Lsg. gegen Säuren auffallend beständig u. zerfällt beim Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  in Ggw. von  $CuSO_4$  nur langsam unter Abscheidung von Cu-Xanthogenat. — Die bei der ammoniakal. Verseifung des Tetracetats entstehende Glucothiose besitzt die früher beschriebenen Eigg. Ihr S-Geh. liegt zu niedrig. Sie enthält ferner Diglucosyldisulfid, das sich durch Acetylierung nachweisen ließ. Auch peinlicher Luftausschluß während der Darst. der Glucothiose gab keine besseren Resultate, sondern im Gegenteil noch schlechtere S-Werte. Unterbricht man die bei 0° vorgenommene Verseifung nach einer Stde., so kann man nach Acetylierung des Rk.-Prod. die *Pentacetylglucothiose* in fast quantitativer Ausbeute gewinnen. Auch dieses Deriv. liefert bei der Verseifung mit methylalkoh.  $NH_3$  keine reine Glucothiose, dagegen führt die Methode von ZEMPLEN ohne Schwierigkeit zu dem kristallisierten *Na-Salz der Glucothiose*. An der Luft oxydiert sich seine wss. Lsg. in einigen Tagen unter Bldg. von *Diglucosyldisulfid*. Momentan erfolgt diese Oxydation durch  $H_2O_2$ . Das aus dem Na-Salz dargestellte Ag-Salz der Glucose unterscheidet sich von den früher bereiteten Präparaten dadurch, daß es in W. vollkommen unl. ist. Bei der Acetylierung des Na-Salzes in Pyridin erhält man als einziges Prod.  *$\beta$ -Pentacetylglucothiose*, mit *Äthyljodid*  *$\beta$ -Äthylglucothiosid*. Während das Na-Salz in wss. Lsg. keine Mutarotation zeigt, tritt sie bei der daraus in Freiheit gesetzten Glucothiose ein u. führt zu einem Gleichgewichtswert, der nicht weit entfernt liegt vom Mutarotationsgleichgewicht der Glucose. Die Mutarotation wird durch Säuren beschleunigt, u. zwar wirken konzentriertere Säuren nicht stärker als ganz verd. Vff. schließen daraus, daß nur das undissoziierte Mol der Glucothiose, nicht aber ihr Ion zur Umlagerung fähig ist. — Unterwirft man die in wss. Lsg. entstehende Gleichgewichtsmischung von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Glucothiose der Acetylierung in Pyridin, so erhält man neben dem niedrig drehenden  $\beta$ -Pentacetat ein stark rechtsdrehendes Isomeres, in dem offenbar die entsprechende  $\alpha$ -Form vorliegt. — Aus diesen Unterss. ist der Schluß zu ziehen, daß die  $\alpha$ -Glucothiose ebenso wie die  $\alpha$ -Glucose eine hohe positive spezif. Drehung besitzt. Damit wird die von WREDE (C. 1923. III. 154) geäußerte Auffassung hinfällig, daß die aus Sinigrin gewonnene Thioglucose die  $\alpha$ -Form der pyroiden Thioglucose darstellt.

**Versuche.** *Tetracetyl-d-glucoseäthylxanthogenat*,  $C_{17}H_{26}O_{10}S_2$ , aus Acetobromglucose mit einer konz. Lsg. von Kaliumäthylxanthogenat in abs. A. 5 Min. bei 100°. Ausbeute 90% der Theorie. Aus PAc., dann aus A., derbe Prismen vom F. 88—89°,  $[\alpha]_D^{20} = +30,8^\circ$  ( $C_2H_5Cl_4$ ;  $c = 3,197$ ). Statt der derben Prismen wurden besonders im Anfang der Unters. des öfteren feine Nadelchen vom F. 74—76° erhalten, die sich jedoch in Berührung mit ihrer gesätt. alkoh. Lsg. in 1—2 Wochen unter Ansteigen des F. in die Prismen verwandelten. Die niedrig schm. Modifikation scheint auch ein etwas geringeres Drehungsvermögen zu besitzen.  $[\alpha]_D^{20} = +27,12^\circ$ . — *d-Glucoseäthylxanthogenat*,  $C_9H_{16}O_6S_2 + 2H_2O$ , aus vorst. Verb. mit methylalkoh. HCl 16 Stdn. bei 0°. Durch Eindunsten seiner wss. Lsg., dann aus wasserhaltigem Ä. lange feine Nadeln vom F. 63—65°, die im Exsiccator langsam verwittern. Das Kristallwasser läßt sich jedoch nicht vollständig ohne Zers. entfernen.  $[\alpha]_D^{20} = -45,4^\circ$  (W.;  $c = 1,035$ ) umgerechnet auf wasserfreies Glucosid  $-51,1^\circ$ . Die wasserfreie Verb. wurde durch Lösen des sirupösen Rohprod. in Essigester u. Fallen mit Bzl. als gallertartiger, seltener körniger Nd. erhalten. F. unscharf zwischen 92 u. 98°,  $[\alpha]_D^{20} = -50,5^\circ$  (W.;  $c = 1,396$ ). — Bei der Verseifung der Acetoxanthogenglucose mit methylalkoh. Ammoniak wurden folgende Drehungswerte beobachtet: Nach 11 Min.  $\alpha = -1,68^\circ$ , nach 36 Min.  $\alpha = -2,61^\circ$ , nach 12 Stdn.  $\alpha = +1,08^\circ$ . Daraus geht hervor, daß die Xanthogenatgruppe schneller verseift wird als die Acetatgruppen. Zur Darst. der  *$\beta$ -Pentacetylglucothiose* wird daher nach einer Stunde die Rk. unterbrochen u. der erhaltene Sirup mit Acetanhydrid u. Na-Acetat behandelt. Aus  $CH_3OH$ , F. 119—121°,  $[\alpha]_D^{21} = +9,94^\circ$  ( $C_2H_5Cl_4$ ;  $c = 3,371$ ). — *Na-Salz der  $\beta$ -Glucothiose*,  $C_6H_{11}O_5SNa + 2H_2O$  aus Acetoxanthogenglucose in Chlf. mit Na-Methylatlg. unter guter Kühlung. Aus W. mit



CH<sub>3</sub>OH häufig sternförmig verwachsene Tetraeder vom F. 173—174° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Die Kristalle zeigen Doppelbrechung mit gerader Auslöschung in einer Richtung. Das Krystallwasser ist unterhalb 80° auch im Vakuum nicht entfernbar.  $[\alpha]_D^{20} = +15,46^\circ$  (W.; c = 4,273), umgerechnet auf die wasserfreie Verb. +18,01°, auf Glucothiose = +20,03°. — Daraus  $\beta$ -Pentacetylglucothiose aus CH<sub>3</sub>OH, F. 120°,  $[\alpha]_D^{22} = +2,96^\circ$  (Essigester; c = 2,869). —  $\beta$ -Äthylglucothiosid, aus dem Na-Salz u. Äthyljodid mit 50<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. A. bei Zimmertemp. Aus der Drehung der Lsg. berechnet für  $\beta$ -Äthylglucothiosid  $[\alpha]_D^{18} = -60,14$ . Das Glucosid selbst konnte nicht isoliert werden. Tetracetat, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub>S, aus A., F. 83—84°,  $[\alpha]_D^{21} = -27,25^\circ$  (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>; c = 5,412). — Opt. Verh. der  $\beta$ -Glucothiose.  $[\alpha]_D^{18} = +16,99^\circ \rightarrow +58,69^\circ$  (1<sup>0</sup>/<sub>500</sub>-n. HCl; c = 0,9712; Endwert nach 64 Stdn.);  $[\alpha]_D^{18} = +49,21^\circ$  nach Neutralisierung mit NaOH.  $[\alpha]_D^{20} = +16,48^\circ \rightarrow +48,70^\circ$  (W.; c = 1,3655; Endwert nach 10 Tagen. Die Lsg. riecht dann stark nach H<sub>2</sub>S).  $\alpha$ -Glucothiosepentacetat, aus A. feine Nadeln vom F. 126—127°  $[\alpha]_D^{20} = +120,2^\circ$  (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>; c = 0,416). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1244—59.) OHLE.

Wilhelm Schneider und Kurt Eisfeld, *Über Schwefel-Zucker und ihre Abkömmlinge*. XIII. Anlagerung von Acetobromglucose an Thioharnstoffe: S-Glucosido-ps-thioharnstoffe. (XII. vgl. vorst. Ref.) Mit Thioharnstoff setzt sich Acetobromglucose in sd. Toluol zu einem Thioharnstoffglucosid um, in dem der Zuckerrest am S haftet. Ebenso reagiert Monophenylthioharnstoff, während Thiocarbamid nicht angreift u. mit Allylthioharnstoff nur amorphe Prodd. erhalten wurden. Bei der Verseifung mit methylalkoh. NH<sub>3</sub> werden die erhaltenen Thioside bis zur Glucothiose abgebaut. Sie sind auch gegen Säure wenig beständig. — Tetracetyl-ps-thioharnstoff-S-d-glucosid-Hydrobromid, (Tetracetyl-d-glucosido-S-thiuroniumbromid), (CH<sub>3</sub>·CO)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>·S·C(NH<sub>2</sub>)·(:NH), HBr, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>SBr, aus A. feine Nadeln vom F. 192°,  $[\alpha]_D^{20} = -8,72^\circ$  (W.; c = 5,102). Bicarbonat, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S, aus dem Bromid mit NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. bei 0°. Kristalle von 92° unter Aufschäumen, die an der Luft unter CO<sub>2</sub>-Abgabe verwittern. Primäres Oxalat, voluminöser krystallin. Nd. vom F. 159° (Zers.). — Tetracetyl-(monophenyl-ps-thioharnstoff)-S-d-glucosid, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>S, aus Acetobromglucose u. Monophenylthioharnstoff in sd. Bzl. Aus A. feine Nadeln vom F. 150°,  $[\alpha]_D^{22} = +19,15^\circ$  (Essigester; c = 1,410), in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub> opt. inakt. Primäres Oxalat, C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>13</sub>N<sub>2</sub>S, aus A., F. 146°,  $[\alpha]_D^{22} = -15,55^\circ$  (50<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. A.; c = 1,994). Bei der Verseifung dieser Verbindung nach ZEMPLÉN entsteht in guter Ausbeute das Na-Salz der Glucothiose. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1260—63. Jena, Univ.) OHLE.

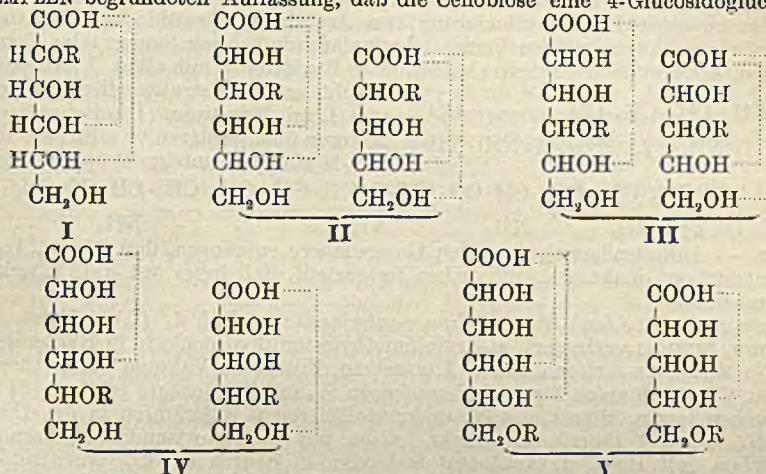
Walter Norman Haworth, *Die Struktur der Disaccharide*. Zusammenfassende Darst. der Arbeiten des Vf. (Helv. chim. Acta 11. 534.) OHLE.

James Colquhoun Irvine, John Walter Hyde Oldham und Andrew Forrester Skinner, *Bemerkung über Versuche zur Rohrzuckersynthese*. Die Kondensation von Acetochlor- bzw. Acetobromglucose mit  $\gamma$ -Tetracetylfructose liefert nur schlechte Ausbeuten an Disacchariden, vornehmlich Glucosidglucosen. Kondensiert man ein Gemisch von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Tetracetylglucose mit  $\gamma$ -Acetochlorfructose, so entsteht neben Pentacetylglucose in geringer Menge das Octacetat eines Isomeren des Rohrzuckers vom F. 129—130° u.  $[\alpha]_D = +19,2^\circ$  (Chlf.). Der daraus nach Abspaltung der Acetylgruppen erhaltene sirupöse Zucker zeigte in W.  $[\alpha]_D = +38—40^\circ$ . Bei seiner Hydrolyse mit verd. Säuren wurde Invertzucker erhalten. — Die gleiche Verb. wurde erhalten, als Tetracetylglucose mit  $\gamma$ -Tetracetylfructose unter der Einw. wasserentziehender Mittel, auch P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, kondensiert wurden. Das Octacetat des Rohrzuckers entstand dabei nicht. (Journ. chem. Ind. 47. 494—95. St. Andrews, Univ.) OHLE.

P. A. Levene und M. L. Wolfrom, *Die Lactonbildung der Cellobionsäure und der Glucoarabonsäure und ihre Bedeutung für die Struktur der Cellobiose*. Das Hauptargument in dem Strukturbeweis der Disaccharide von ZEMPLÉN ist das Ausbleiben der Osazonbildung. Da der negative Ausfall einer Rk. indessen keine genügende Beweiskraft besitzt, schlagen Vff. vor, die Lactonbildung, der aus den Disacchariden hervorgehenden Abbausäuren als Kriterium heranzuziehen. Wie früher gezeigt worden ist, gehen alle unsubstituierten Monocarbonsäuren der Monosaccharide in ein Gemisch von 1,4- u. 1,5-Lactonen über. Die Bildungsgeschwindigkeit dieser beiden Lactontypen ist sehr verschieden u. kann daher zur Unterscheidung der beiden Typen dienen. Die Struktur eines Disaccharides kann daher bestimmt werden: 1. Durch die Mutarotation der Bionsäure, die durch Oxydation des Disaccharides entsteht u. 2. durch die Mutarotation derjenigen Bionsäure, die durch Entfernung des C-Atoms 1 des ursprünglichen Disaccharides entsteht. Es ergeben sich also a priori folgende Möglichkeiten. Der Glucosidrest (R) befindet sich in Stellung 2. (vgl. Formel I), dann kann das Disaccharid nicht



zu einer substituierten Pentose abgebaut werden u. die entsprechende Bionsäure gibt 2 Lactone. Befindet sich der Substituent in Stellung 3 (Formel II), so liefert sowohl die Hexonsäure wie die Pentonsäure zwei Lactone. Befindet sich der Substituent in Stellung 4 (III), so gibt die Hexonsäure nur das 1,5-Lacton, dagegen die Pentonsäure beide Lactone. Befindet sich der Substituent in Stellung 5 (IV), so geben beide Abbau-säuren nur ein Lacton u. zwar die Hexonsäure das 1,4-Lacton u. die Pentonsäure das 1,5-Lacton. Nimmt schließlich der Substituent Stellung 6 ein (V), so gibt die Hexon-säure beide Lactone, die Pentonsäure dagegen nur das 1,4-Lacton. — Was nun die Struktur der Cellobiose anbelangt, so gibt die Cellobionsäure nur das 1,5-Lacton, da-gegen die aus der Cellobiose erhaltene Glucoarabonsäure beide Lactone. Diese Ver-hältnisse entsprechen also Formel III, u. stehen im Einklang mit der von HAWORTH u. ZEMPLEN begründeten Auffassung, daß die Cellobiose eine 4-Glucosidoglucose ist.



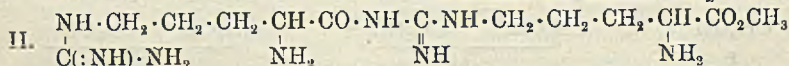
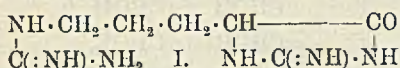
Versuche. *Cellobioseoctacetat*, aus Cellulose, gereinigt durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch aus 1 Teil Eg. u. 5 Teile 96%ig. A. F. 222,5°,  $[\alpha]_D^{22} = +40,2^{\circ}$  (Chlf., c = 4,02). — Daraus nach ZEMPLEN *Cellobiose*,  $[\alpha]_D^{22} = +22^{\circ} \rightarrow +35,0^{\circ}$  (W.; c = 4,43). Daraus durch Oxydation mit Ba-Hypo-jodit nach GÖBEL *Cellobionsäure*, isoliert als amorphes Ca-Salz, durch Fällung der konz. wss. Lsg. mit absol. CH<sub>3</sub>OH. Die daraus in Freiheit gestzte Säure zeigte  $[\alpha]_D^{22} = -3,6 \rightarrow +1,0$ . Das Gleichgewicht wird schon nach 4 Stdn. erreicht. Die Lactonbildg. findet nur in ganz untergeordneter Menge statt u. läßt sich titrimetr. kaum nachweisen. — *Cellobioseoxim*, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>11</sub>N, aus W. mit Aceton, dann aus 80%ig. A. Platten vom F. 123–125°  $[\alpha]_D^{24} = -26,1^{\circ}$  (W.; c = 4,4524); sl., l. in W., wl. in k. CH<sub>3</sub>OH u. A., unl. in anderen organ. Lösungsmm. — *Octacetat des Cellobionsäurenitrils*, durch Eintragen des Oxims in Acetanhydrid + Na-Acetat bei 110° in kleinen Portionen, so daß die Rk.-Temp. 115° nicht übersteigt. F. 132°. Daraus nach ZEMPLEN *Glucoarabineseptacetat*,  $[\alpha]_D^{22} = -14^{\circ}$  (Chlf.; c = 4,42), F. 194°. — Die daraus nach ZEMPLEN bereitete *Glucoarabiose* wird wiederum nach GÖBEL mit Ba-Hypo-jodit zur *Glucoarabonsäure* oxydiert. Über das bas. Pb-Salz gereinigt. *Ca-Salz*, Ca(C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>11</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, aus W. mit einer Mischung von CH<sub>3</sub>OH + Aceton, Nadelbüschel. Das Krystallwasser wird auch bei 110° im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht abgegeben.  $[\alpha]_D^{22} = +14,4$  (W., c = 1,88). Die daraus in Freiheit gesetzte Säure zeigt  $[\alpha]_D^{22} = +20,0^{\circ} \rightarrow 16,9^{\circ}$  (nach 2,5 Stdn.)  $\rightarrow 19,8^{\circ}$  nach 29 Stdn. Dieser Verlauf der Drehungskurve weist im Zusammenhang mit den Titrationsergebnissen auf die Bldg. beider Lactone hin. (Journ. biol. Chemistry 77. 671–83. New York, Rockefeller-Inst.)

OHLE.

Leonidas Zervas und Max Bergmann, *Das sog. Arginylarginin von E. Fischer, ein  $\alpha,\delta$ -Bisguanidino-n-valeriansäureanhydrid*. 25. Mitt. über Umlagerungen peptid-ähnlicher Stoffe. (24. vgl. C. 1928. I. 2615.) Die Zweifel an der einfachen Peptidnatur des von FISCHER u. SUZUKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38 [1905]. 4173) aus d-Arginin-methylester erhaltenen sog. „Arginylarginins“ schienen zwar durch EDLBACHER u. BONEM (C. 1925. II. 1605) im wesentlichen beseitigt, sind aber neuerdings durch KOSSEL u. STAUF (C. 1928. I. 362) u. besonders WALDSCHMIDT-LEITZ u. Mitarbeiter



(C. 1928. I. 1780) wieder verstärkt worden. In der Tat konnten Vff. beweisen, daß ein racemisiertes  $\alpha, \delta$ -Bisguanidino-*n*-valeriansäureanhydrid (I.) vorliegt, erstens durch die Analysen der Salze u. den negativen Ausfall der Probe auf Formol-N u. VAN SLYKE-N, zweitens durch Synthese aus *d*-Arginin u. S-Äthylpseudothioharnstoff u. nachfolgende Racemisierung, drittens durch die auf experimentellem Wege gelungene Aufklärung der Bldg. von I. aus Argininester. Sobald man diesen aus seinem Salz in Freiheit setzt, tritt die Guanidinogruppe eines Mol. mit der Estergruppe eines zweiten Mol. zu II. zusammen. Dieses einem neuartigen Typus angehörende Peptid ist allerdings nicht faßbar, sondern cyclisiert sich schnell zu I. unter Abspaltung von *Ornithinmethyl-ester* bzw. einem Umwandlungsprod. desselben. In der Tat konnten Vff. das abgespaltene Ornithinmol. in Form von *d*-Ornithursäure isolieren, u. zwar in einer Menge, die der Ausbeute an I. ungefähr entspricht. Die Selbstkondensation des Argininesters führt also zu einer Disproportionierung von Arginin zu Ornithin u. Bisguanidinovaleriansäure. — Die negativen Vers., „Arginylarginin“ durch Säuren oder Fermente zu spalten, erklären sich jetzt von selbst. Die Rotfärbung mit alkal. Pikrinsäurelsg. beruht auf der strukturellen Ähnlichkeit von I. mit Kreatinin. Die Befunde obiger Autoren über positiven VAN SLYKE- u. Formol-N sind auf unreine Präparate zurück-



zuführen. — Auffallenderweise ist allen Untersuchern entgangen, daß reines „Arginylargininnitrat“ opt.-inakt. ist. Vff. haben festgestellt, daß freies opt.-akt. I. sich sehr schnell racemisiert.

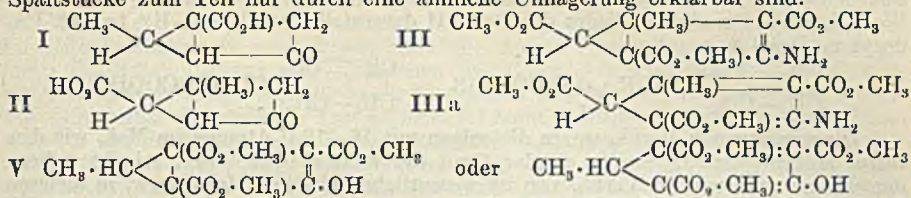
**Versuche.** *d, l, \alpha, \delta*-Bisguanidino-*n*-valeriansäureanhydrid (I.). Darst. nach FISCHER u. SUZUKI verbessert. *d*-Argininmethylesterdihydrochlorid in Kältemischung mit *n*. NaOCH<sub>3</sub>-Lsg. zerlegen, absol. Ä. zusetzen, Filtrat im Vakuum unter Ausschluß von *W*. u. CO<sub>2</sub> zu dünnem Sirup eindampfen, in *W*. mit Pikrinsäure erhitzen, 24 Stdn. bei 0° stehen lassen, Pikrat aus *W*. umkrystallisieren u. überführen in das *Dinitrat*, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>8</sub>, F. 189° (korr.), opt.-inakt. Gibt mit Kaliumwismutjodid karminrote Kryställchen, mit HgCl<sub>2</sub> u. Na-Acetat farblosen, in Säuren l. Nd., ferner Ndd. mit AgNO<sub>3</sub>-NaOH u. NESSLERS Reagens. *Dipikrat*, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>15</sub>N<sub>12</sub>. Aus vorigem mit Na-Pikrat. Aus *W*, F. 228° (korr.). — Mutterlauge obigen Rohpikrats ergab nach Entfernen der Pikrinsäure, Einengen u. Benzoylieren *Dibenzoyl-d-arginin*, C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, Nadelchen aus A., F. 244° (korr.), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +10,12° in 0,2-*n*. NaOH, u. *d*-Ornithursäure, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus 40%/ig. A. + HCl, F. 187–188° (korr.), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>18</sup> = +8,81° (10%/ig. wss. K-Salzlsg.). — *d, \alpha, \delta*-Bisguanidino-*n*-valeriansäureanhydrid. *d*-Arginin mit S-Äthylpseudothioharnstoffhydrobromid u. sehr wenig *W*. unter CO<sub>2</sub>-Ausschluß schütteln, nach 15 Stdn. mit konz. HCl erhitzen, letztere durch Verdampfen mit *W*. entfernen, mit Na-Pikrat umsetzen, Pikrat überführen in das *Dinitrat*, C<sub>2</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>8</sub>, aus verd. HNO<sub>3</sub>, F. ebenfalls 189° (korr.). [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>19</sup> = –28,6° in *W*. Daraus das *Dipikrat*, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>15</sub>N<sub>12</sub>, gelbe Blättchen oder Stäbchen, F. ebenfalls 228° (korr.). Zerlegt man das *d*-Nitrat mit 0,2-*n*. NaOH u. läßt die Lsg. bei 20° stehen, so ist nach kaum 2 Stdn. infolge Racemisierung keine Drehung mehr erkennbar. — Der von GULEWITSCH für *Dibenzoyl-d-arginin* angegebene F. 217–217,5° entspricht einem noch reichlich HCl enthaltenden Präparat. Die reine Verb. (vgl. oben) erhält man durch Fällen der h. wss. Lsg. mit NH<sub>4</sub>OH. Prismen mit 1½ H<sub>2</sub>O aus *W*., Nadeln mit 1H<sub>2</sub>O aus 50%/ig. A., F. 244° (korr.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1195–1203. Dresden, Kaiser Wilhelm-Inst. für Lederforsch.)

LINDENBAUM.

**Frank Robert Goss und Christopher Kelk Ingold, Die Tautomerie der Cyclopentadiene. I. Einige Derivate des Methylcyclopentadiens.** Aus valenztheoret. Überlegungen heraus erschien die Unters. einiger einfacher Cyclopentadienderivv. (oder der entsprechenden Dicyclopentenderivv.) erwünscht, in denen eine Gruppe >CHR enthalten ist. Die bisherigen Interess. erstrecken sich auf Verb. mit der Gruppe >CRR', die nicht wie Cyclopentadien, Inden u. Fluoren ein durch Bldg. einer Kernelektronengruppe ionisierbares H-Atom enthalten. — Vff. synthetisierten einerseits von  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom- $\beta$ -methylglutarsäuremethylester u. Natriummalonsäuremethylester aus die Säure I, andererseits von Methylcyclopropencarbonsäureester u. Natriumcyanessigsäuremethylester aus die Säure II. Beide Säuren erwiesen sich als ident.; zur Erklärung reicht intraannulare Tautomerie nicht aus; nach Ansicht der Vff. liegt in einem der



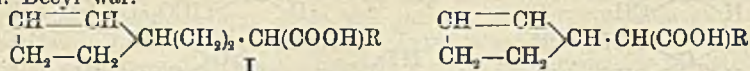
beiden oder in beiden Fällen nucleare Prototropie vor. Eine Stütze für diese Ansicht ergab sich aus der Oxydation des Aminoesters III (bzw. IIIa), bei der die auftretenden Spaltstücke zum Teil nur durch eine ähnliche Umlagerung erklärbar sind.



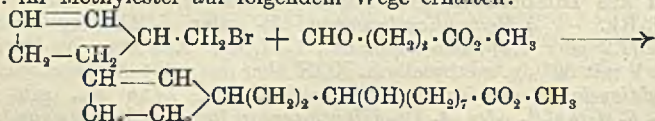
Versuche. 5-Methylcyclopentenol-(3)- oder 5-Methylcyclopentadienol-(3)-tricarbonsäuretrimethylester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_7$  (V). Aus Malonsäuremethylester, Dibrom- $\beta$ -methylglutarsäuredimethylester u.  $\text{NaOCH}_3$  in Methanol. Kp.  $180^\circ$ .  $\text{NaC}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_7$ , hellgelbe Nadeln aus Methanol, F.  $270^\circ$  (Zers.), gibt tiefviolette  $\text{FeCl}_3$ -Rk. Äthylester,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_7$ , entsprechend aus Dibrommethylglutarsäureäthylester u. Malonester, gibt ebenfalls starke  $\text{FeCl}_3$ -Rk. — 5-Methylcyclopentenol-(3)- oder 5-Methylcyclopentadienol-(3)-dicarbonsäure-(1,2 oder 1,4)-monomethylester,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Aus dem Na-Deriv. des Trimethylesters V mit 30%ig. methylalkoh. KOH über das gelbe Dikaliumsalz  $\text{K}_2\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_7$ , des 5-Methylcyclopentenoltricarbonsäuredimethylesters. Zähes Fl., gibt tiefviolette  $\text{FeCl}_3$ -Rk. — 5-Methyl-2- oder -4-Äthylcyclopentan- (oder cyclopenten)-on-(3)-tricarbonsäuretrimethylester-(1,2,4),  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_7$ . Aus der Na-Verb. von V mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  in A. Kp.  $210^\circ$ . — 5-Methylcyclopentanon-(3)- oder 5-Methylcyclopenten-(3)-carbonsäure-(1),  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$  (I oder II). Aus V oder dem entsprechenden Äthylester oder dem Monomethylester,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$ , beim Kochen mit HCl. Nadelbüschel aus Lg. F.  $60^\circ$ . Gibt keine  $\text{FeCl}_3$ -Rk.  $\text{KMnO}_4$  gibt nur Oxalsäure. Oxim,  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ . Nadeln aus Essigester. F.  $216^\circ$  (Zers.). — 3-Methylcyclopropandicarbonsäure-(1,2)-dimethylester-3-cyanessigsäuremethylester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}$ . Aus 3-Methylcyclopropen-(2)-dicarbonsäure-(1,2)-dimethylester u. Natriumcyanessigsäuremethylester in Methanol. Kp.  $200^\circ$ . Ausbeute 15%. — Gibt bei Einw. von Natriummethylatlg. 3-Amino-1-methylcyclopenten- oder 3-Amino-1-methylcyclopentadientricarbonsäure-(2,4,5)-trimethylester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$  (III oder IIIa); existiert in 2 Formen, Aminoester B, F.  $186^\circ$  (Zers.), aus Bzl. oder Ä., u. Aminoester A, F.  $130^\circ$  (Zers.), aus Lg. B ist unbeständiger u. geht beim Aufbewahren in A über. B ist etwas l. in Alkali, ll. in HCl, A ist ll. in Alkalien u. Säuren u. gibt mit diazotiertem Anilin einen roten Nd. Keines der beiden Isomeren gibt  $\text{FeCl}_3$ -Rk. Neben den beiden Estern wird ein vom Aminoester B verschiedenes, bei  $186^\circ$  schm. Prod. erhalten. — Aus Methylcyclopropandicarbonsäuredimethylester, Cyanessigsäuremethylester u.  $\text{NaOCH}_3$  in Methanol entstanden unter etwas veränderten Bedingungen die Aminoester A u. B, 3-Methoxy-3-methylcyclopropandicarbonsäure-(1,2), deren Monomethylester (geringe Mengen) u. 3-Amino-1-methylcyclopenten- (bzw. Aminomethylcyclopentadien)-tricarbonsäure-(2,4,5)-dimethylester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$  (geringe Mengen); letztere Verb. wird aus dem Aminoester A mit 3-n. methylalkoh. KOH über das gelbe Dikaliumsalz erhalten. Krystalle aus Ä. F.  $226^\circ$ . Als Nebenprod. tritt eins bei  $96^\circ$  schm. Substanz auf. — 1-Methylcyclopentanon-(3)-carbonsäure-(5) oder 1-Methylcyclopentenon-(3)-carbonsäure-(5) (I oder II, s. oben). Aus dem Aminoester A beim Kochen mit HCl. F.  $60^\circ$  (aus Lg.). — Oxydation des Aminoesters A.  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$  in Eg.,  $\text{KClO}_3$  +  $\text{OsO}_4$  liefern nur Oxalsäure,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  eine amorphe M. Kaliumpersulfat +  $\text{Ag}_2\text{O}$  in 2-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liefert Oxalsäure, Fumarsäure, Maleinsäure (?; wurde einmal erhalten).  $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $\text{FeSO}_4$  gibt wenig Oxalsäure,  $\alpha$ -Methylglutaconsäure (F.  $141$ — $143^\circ$ ),  $\beta$ -Methylglutaconsäure (niedriger schm. Form, F.  $113$ — $115^\circ$ ) u.  $\beta$ -Acetylacrylsäure. — 3-Amino-1-methylcyclopenten- (oder Aminomethylcyclopentadien)-tricarbonsäure-(2,4,5)-triäthylester,  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}$  (analog III u. IIIa). Aus Methylcyclopropandicarbonsäurediäthylester u. Natriumcyanessigester in A. über das gelbe, in W. wl., gegen  $\text{FeCl}_3$  indifferente Na-Deriv.,  $\text{NaC}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6$ . Nadeln aus Lg. F.  $107^\circ$ . Schwach bas., wird aus den Lsgg. in Säuren durch starke Verdünnung gefällt. Als Nebenprod. entsteht etwas Aminomethylcyclopenten-tricarbonsäurediäthylester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$ , Krystalle aus Xylol, F.  $199^\circ$  (Zers.). — Hydrolyse des Aminotriäthylesters verläuft ebenso wie beim Aminotrimethylester A. Methylierung der Na-Verb. mit  $\text{CH}_3\text{J}$  in A. gibt Verb.  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}$  (Nadeln aus Lg., F.  $113^\circ$ ), Äthylierung mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  u.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  in A. gibt Verb.  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}$  (Nadeln aus Lg., F.  $118^\circ$ ). Die Oxydation dieser Verbb. hatte nicht den gewünschten Erfolg. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1268—78. Leeds, Univ.) OSTERTAG.



J. A. Arvin und Roger Adams,  $\Delta^2$ -Cyclopentenyläthylalkyllessigsäuren und ihre baktericide Wirkung gegen *B. Leprae*. XII. (XI. vgl. C. 1928. I. 3052.) Eine Reihe solcher Säuren (I) wurde hergestellt, in der „R“ von n-Hexyl bis n-Lauryl wechselte. Weiterhin wurden einige Glieder der Reihe II dargestellt, bei denen „R“ Lauryl, Undecyl u. Decyl war.



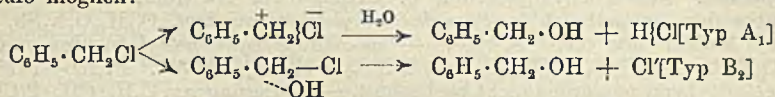
Die wirksamsten Verbb. waren diejenigen mit 16—19 C-Atomen im Mol., wie dies schon früher gefunden wurde, u. der Grad der baktericiden Wrkg. scheint nahezu derselbe zu sein, wie bei Verbb. von im wesentlichen gleichen Mol.-Geww. in anderen Säurereihen. Als Ausgangsmaterial für die Darst. der Säuren diente *Cyclopentenylchlorid*. *Cyclopentenyläthylbromid* wurde durch Red. von *Cyclopentenyllessigsäureäthylester* erhalten, der durch Esterifizieren der Säure dargestellt wurde, welche die Malonestersynthese aus Cyclopentenylchlorid ergab. Weiterhin wurde *8-Oxy-d,l-hydroxycarpsäure* u. ihr Methylester auf folgendem Wege erhalten:



Versuche.  $\Delta^2$ -Cyclopentenyläthylbromid,  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Br}$ . Aus *Cyclopentenyläthanol* in Toluol u.  $\text{PBr}_3$  bei  $-5^\circ$ .  $\text{Kp.}_{16}$  71—72°;  $n_D^{20} = 1,4995$ ;  $d_4^{20} = 1,2869$ . —  $\Delta^2$ -Cyclopentenylbutanol,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}$ . Aus  $\Delta^2$ -Cyclopentenyläthyl-MgBr u. Äthylenoxyd.  $\text{Kp.}_{23}$  118—123°;  $n_D^{20} = 1,4723$ ;  $d_4^{20} = 0,9317$ . —  $\Delta^2$ -Cyclopentenylbutylbromid,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Br}$ .  $\text{Kp.}_5$  82—86°;  $n_D^{20} = 1,4942$ ;  $d_4^{20} = 1,2229$ . —  $\Delta^2$ -Cyclopentenylalkylmalonsäurediäthylester wurden durch Kondensation der entsprechenden Bromide mit Malonester erhalten u. aus diesen die entsprechenden Säuren dargestellt. Letztere lieferten beim Erhitzen auf 150—155° die  $\Delta^2$ -Cyclopentenylalkyllessigsäuren.  $\Delta^2$ -Cyclopentenyl- u.  $\Delta^2$ -Cyclopentenyläthylalkylmalonsäurediäthylester entstanden aus  $\Delta^2$ -Cyclopentenylmalonsäurediäthylester u. Alkylbromid bzw.  $\Delta^2$ -Cyclopentenyläthylbromid u. Alkylmalonsäurediäthylester. Die gebildeten Malonsäureester wurden verseift u. durch Erhitzen auf 160—165° in die entsprechenden Essigsäuren übergeführt. —  $\Delta^2$ -Cyclopentenyläthyl-n-hexylmalonsäurediäthylester.  $\text{Kp.}_2$  152—155°;  $n_D^{20} = 1,4598$ ;  $d_4^{20} = 0,9742$ . —  $\Delta^2$ -Cyclopentenyläthyl-n-heptylmalonsäurediäthylester.  $\text{Kp.}_{1,4}$  159—162°;  $n_D^{20} = 1,4602$ ;  $d_4^{20} = 0,9649$ . —  $\Delta^2$ -Cyclopentenyläthyl-n-octylmalonsäurediäthylester.  $\text{Kp.}_2$  178—181°;  $n_D^{20} = 1,4605$ ;  $d_4^{20} = 0,9624$ . —  $\Delta^2$ -Cyclopentenyläthyl-n-nonylmalonsäurediäthylester.  $\text{Kp.}_{1,5}$  176—180°;  $n_D^{20} = 1,4609$ ;  $d_4^{20} = 0,9567$ . —  $\Delta^2$ -Cyclopentenyläthyl-n-decylmalonsäurediäthylester.  $\text{Kp.}_{2,1}$  183—187°;  $n_D^{20} = 1,4613$ ;  $d_4^{20} = 0,9531$ . —  $\Delta^2$ -Cyclopentenyläthyl-n-undecylmalonsäurediäthylester.  $\text{Kp.}_{2,1}$  190—194°;  $n_D^{20} = 1,4616$ ;  $d_4^{20} = 0,9486$ . —  $\Delta^2$ -Cyclopentenyläthyl-n-dodecylmalonsäurediäthylester.  $\text{Kp.}_{2,2}$  197—201°;  $n_D^{20} = 1,4618$ ;  $d_4^{20} = 0,9460$ . —  $\Delta^2$ -Cyclopentenyl-n-decylmalonsäurediäthylester.  $\text{Kp.}_{1,5}$  170 bis 172°;  $n_D^{20} = 1,4616$ ;  $d_4^{20} = 0,9642$ . —  $\Delta^2$ -Cyclopentenyl-n-undecylmalonsäurediäthylester.  $\text{Kp.}_1$  176—180°;  $n_D^{20} = 1,4622$ ;  $D_4^{20}$  0,9598. —  $\Delta^2$ -Cyclopentenyl-n-dodecylmalonsäurediäthylester.  $\text{Kp.}_2$  193—196°;  $n_D^{20} = 1,4627$ ;  $D_4^{20}$  0,9559. —  $\omega$ - $\Delta^2$ -Cyclopentenyl-n-butylmalonsäurediäthylester.  $\text{Kp.}_3$  152—155°;  $n_D^{20} = 1,4598$ ;  $D_4^{20}$  1,0077. —  $\Delta^2$ -Cyclopentenyläthyl-n-hexyllessigsäure.  $\text{Kp.}_{2,3}$  160—163°;  $n_D^{20} = 1,4697$ ;  $D_4^{20}$  0,9426. —  $\Delta^2$ -Cyclopentenyläthyl-n-heptylessigsäure.  $\text{Kp.}_{2,2}$  166—168°;  $n_D^{20} = 1,4698$ ;  $D_4^{20}$  0,9358. —  $\Delta^2$ -Cyclopentenyläthyl-n-octyllessigsäure.  $\text{Kp.}_{1,8}$  174—176°;  $n_D^{20} = 1,4700$ ;  $D_4^{20}$  0,9315. —  $\Delta^2$ -Cyclopentenyläthyl-n-nonyllessigsäure.  $\text{Kp.}_2$  183—185°;  $n_D^{20} = 1,4701$ ;  $D_4^{20}$  0,9269. —  $\Delta^2$ -Cyclopentenyläthyl-n-decyllessigsäure.  $\text{Kp.}_{1,5}$  186—188°;  $n_D^{20} = 1,4702$ ;  $D_4^{20}$  0,9227. —  $\Delta^2$ -Cyclopentenyläthyl-n-undecyllessigsäure.  $\text{Kp.}_{1,3}$  190 bis 193°;  $n_D^{20} = 1,4703$ ;  $D_4^{20}$  0,9196. —  $\Delta^2$ -Cyclopentenyläthyl-n-dodecyllessigsäure.  $\text{F. } 30-31^\circ$ ;  $\text{Kp.}_{1,5}$  199—203°;  $n_D^{20} = 1,4692$ ;  $D_4^{20}$  0,9319. —  $\Delta^2$ -Cyclopentenyl-n-undecyllessigsäure.  $\text{F. } 36-38^\circ$ ;  $\text{Kp.}_{1,5}$  188—190°. —  $\Delta^2$ -Cyclopentenyl-n-dodecyllessigsäure.  $\text{F. } 38-39^\circ$ ;  $\text{Kp.}_2$  202—204°. —  $\omega$ - $\Delta^2$ -Cyclopentenyl-n-propyllessigsäure.  $\text{Kp.}_4$  125—126°;  $n_D^{20} = 1,4718$ ;  $D_4^{20}$  0,9904. —  $\omega$ - $\Delta^2$ -Cyclopentenyl-n-pentyllessigsäure.  $\text{Kp.}_5$  149—154°;  $n_D^{20} = 1,4740$ ;  $D_4^{20}$  0,9862. — *9-Oxy-d,l-hydroxycarpsäure*,  $\text{C}_4\text{H}_{28}\text{O}_3$ ,  $\text{F. } 62,0-62,8^\circ$  aus Aceton. *Methylester*.  $\text{Kp.}_3$  177 bis 179°;  $n_D^{20} = 1,4720$ ;  $D_4^{20}$  0,9874. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1790—94. Urbana [Ill.], Univ.)



**Christopher Kelk Ingold und Eugene Rothstein**, *Die Natur des alternierenden Effekts in Kohlenstoffketten*. XXV. *Der Mechanismus der aromatischen Seitenketten-substitution*. (XXIV. vgl. C. 1928. I. 2603.) Das Problem des Einflusses von aromat. Kernsubstituenten auf Seitenkettenrkk. wird durch die Annahme vereinfacht, daß die Seitenkettenrkk. in zwei Typen zerfallen; beim Typ A erfolgt die Erleichterung durch Einfließen (influx) von Elektronen in die Sk. [= Seitenkette], beim Typ B durch Rückwanderung (recession) von Elektronen aus der Sk. Jeder dieser Typen läßt sich weiter unterteilen. Typ A [bzw. B] kann vorliegen, wenn die erste Rk.-Stufe in der Ionisation oder Dissoziation eines potentiellen Anions [bzw. Kations] besteht (Typ A<sub>1</sub> [bzw. B<sub>1</sub>]), oder wenn in erster Stufe Anziehung oder Koordination eines potentiellen oder wirklichen Kations [bzw. Anions] erfolgt (Typ A<sub>2</sub> [bzw. B<sub>2</sub>]). Beispielsweise sind für die Hydrolyse (oder Alkoholyse) des *Benzylchlorids* zwei Rk.-Verläufe möglich:



Nimmt man der Wahrscheinlichkeit entsprechend an, daß Typ A<sub>1</sub> in neutraler oder saurer Lsg., Typ B<sub>2</sub> in stark alkal. Lsg. vorherrscht, so verschwindet die scheinbare Unstimmigkeit zwischen den Ergebnissen von FRANZEN u. ROSENBERG (C. 1921. III. 469) über die alkal., u. von OLIVIER (C. 1924. I. 1768. 1928. I. 325) über die saure Hydrolyse des Benzylchlorids u. seiner Kernsubstitutionsprodd. — Aromat. Kernsubstitution erfolgt nach Typ A, α-Halogenierung von Carbonylverb. nach Typ B. Durch Unters. der Bromierung von *Nitro-p-xylol* wurde gefunden, daß die Sk.-Halogenierung der Alkylbenzole nach dem Typ A verläuft, dasselbe gilt wahrscheinlich für die Substitutionen bei Methan u. anderen aliph. KW-stoffen. Die Bromierung des (CH<sub>3</sub>)<sup>1</sup>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)<sup>3</sup>(CH<sub>3</sub>)<sup>4</sup> erfolgt überwiegend in der 1-Methylgruppe; Rkk. des Typs A werden durch eine m-NO<sub>2</sub>-Gruppe erheblich schwächer gehemmt als durch eine o- u. p-NO<sub>2</sub>-Gruppe. — Abtrennung der bei der Einw. von Br auf Nitro-p-xylol in Eg. entstehenden Sk.-bromierten Prodd. durch Erhitzen des Rk.-Prod. mit alkoh. Trimethylaminol. *3-Nitro-p-xylolbromid*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NBr = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>Br)<sup>2</sup>(NO<sub>2</sub>)<sup>3</sup>(CH<sub>3</sub>)<sup>4</sup>. Nadeln aus Methanol. F. 76°. — *3-Nitro-p-4-methylbenzyltrimethylammoniumpikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>9</sub>N<sub>5</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sup>1</sup>(NO<sub>2</sub>)<sup>3</sup>·CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Zum Vergleich Darst. aus *3-Nitro-p-xylolchlorid* (F. 48°, vgl. STEPHEN, SHORT u. GLADDING, C. 1920. III. 449). Nadeln aus verd. A. F. 138°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1217—21.) OSTERTAG.

**Christopher Kelk Ingold und Eugene Rothstein**, *Die Natur des alternierenden Effekts in Kohlenstoffketten*. XXVI. *Die Nitrierung von ω-Chlor- und ω-Brom-p-xylol*. (XXV. vgl. vorst. Ref.) Nach HOLLEMAN (C. 1914. I. 1936) liefern *Toluol* u. seine ω-Cl-Derivv. folgende Anteile an m-Nitroverb.: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>3</sub>: 4,4%, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>Cl: 4,2%, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CHCl<sub>2</sub>: 33,8%, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CCl<sub>3</sub>: 64,5%, wonach Ersatz der ω-H-Atome durch Cl die Elektronenaffinität u. m-dirigierende Tendenz der Sk. erhöht. (Nach Vers. von F. R. SHAW liefert Benzylchlorid 16% m-Nitroderiv.) — Die Nitrierung von ω-Chlor- u. ω-Brom-p-xylol erfolgt überwiegend in o- zur CH<sub>3</sub>-Gruppe, woraus sich für CH<sub>3</sub> u. CH<sub>2</sub>X Analogie zwischen o-p-Orientierung u. „Anionotropie“ (BURTON u. INGOLD, C. 1928. II. 41) ergibt. — *ω-Chlor-p-xylol*. Aus ω-Brom-p-xylol durch Umsetzung mit Eg. u. CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>K, Verseifung des Acetats u. Behandlung des p-Tolylcarbinols mit PCl<sub>5</sub>. Nitrierung durch Zusatz einer Lsg. in Acetanhydrid zu einem Gemisch von Acetanhydrid u. rauchender HNO<sub>3</sub> bei 10—12°. Aus dem Nitrierungsprod. scheidet sich *o-(1)-Chlor-3-nitro-p-xylol* aus, eine weitere Menge wird durch Dest. abgetrennt, der Rest des Prod. gibt mit alkoh. Trimethylaminol. nach Überführung ins Pikrat neben einem nicht abtrennbaren Isomeren *3-Nitro-4-methylbenzyltrimethylammoniumpikrat* (vgl. vorst. Ref.) u. ein Gemisch von 2- u. 3-*Nitro-4-methylbenzyläther*. Der Prozentsatz an m-Nitroderiv. (auf CH<sub>2</sub>Cl bezogen) beträgt über 73%; ω-Brom-p-xylol wird zu 66% in m nitriert. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1278—80.) OSTERTAG.

**Christopher Kelk Ingold, Florence Ruth Shaw und Ian Stuart Wilson**, *Die Natur des alternierenden Effekts in Kohlenstoffketten*. XXVII. *Die Nitrierung einiger aromatischer Phosphonium-, Arsonium- und Stiboniumsalze*. (XXVI. vgl. vorst. Ref.) Nitrierung in m-Stellung erfolgt bei C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X zu 100%, bei C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·As(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X zu 98,2%, bei C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·Sb(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X zu 86,3%; bei C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X zu 88,0%, bei C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X zu 10,1%, bei C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·As(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X zu 3,4%. Diese Verhältnisse lassen sich aus Betrachtungen über den Einfluß der Kernladung



auf das elektr. Feld an der Atomoberfläche (u. damit auf die m-Orientierung) ableiten. — In einem Zusatz zum theoret. Teil polemisiert J. W. Baker gegen ROBINSON u. ZAKI (C. 1928. I. 49) u. gegen BRADY u. MILLER (C. 1928. I. 2082).

Versuche. *Phenyltrimethylphosphin*. Aus Phenylchlorid u.  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  in H-Atmosphäre. Wird über das quarternäre Jodid in *Phenyltrimethylphosphonium-pikrat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_3\text{P}$ , übergeführt. Gelbe Nadeln aus W., F. 132–133°. — *Benzyltrimethylphosphonium-pikrat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_3\text{P}$ . Aus Benzylchlorid u. Trimethylphosphin über das entsprechende Chlorid. Prismen aus W. F. 173°. — *Phenyltrimethylarsonium-pikrat*. Aus Dimethyljodarsin. — Bei der Darst. von *Benzyltrimethylarsin* nach ROBERTS, TURNER u. BURY (C. 1926. II. 1409) wird bei der GRIGNARD-Rk. in H-Atmosphäre gearbeitet; Ausbeute 33%. *Benzyltrimethylarsonium-pikrat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_3\text{As}$ . Aus Benzyltrimethylarsin über das Jodmethylat. Gelbe Prismen aus W. F. 175–176°. — *Phenyltrimethylstibin*. Aus Phenyljodstibin u.  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  im H-Strom. Kp., 110–115°. Wird über das Jodmethylat in *Phenyltrimethylstibonium-pikrat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_3\text{Sb}$ , übergeführt; Nadeln aus W. F. 153°. — *m-Nitrophenyltrimethylphosphonium-pikrat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{N}_4\text{P}$ . Aus  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{X}$  mit  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  bei 60°. F. 166–167° (aus Äthylacetat). Isomere wurden nicht beobachtet. — Nitrierung von  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{X}$  mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,5) bei  $-17^\circ$  liefert 70–72% *p-Nitrobenzyltrimethylphosphonium-pikrat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_9\text{N}_4\text{P}$  (Nadeln aus W., F. 188–189°; Oxydation gibt *p-Nitrobenzoesäure*), u. ca. 10% *m-Nitroderiv.* (Best. durch Red. u. Bromtitration). — *o-Nitrobenzyltrimethylphosphonium-pikrat*. Bldg. über das aus *o-Nitrobenzylchlorid* u. Trimethylphosphin entstehende Chlorid. Nadeln aus W. F. 152–153°. Analog das *m-Nitroderiv.* (Nadeln, F. 171–172°) u. das *p-Nitroderiv.* (s. oben). — Nitrierung von  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{X}$  mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,52) bei 100° gibt neben wenig Isomeren ca. 95% reines (im ganzen ca. 98%) *m-Nitrophenyltrimethylarsonium-pikrat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{N}_4\text{As}$ , orangegelbe Nadeln aus W., F. 180°. — Nitrierung von  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{X}$  mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,5) bei  $-17^\circ$  gibt neben 3,6% nicht isoliertem, durch Red. u. Bromtitration bestimmten *m-Deriv.* ca. 64,5% *p-Nitrobenzyltrimethylarsonium-pikrat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_9\text{N}_4\text{As}$ , orangegelbe Nadeln aus Aceton, F. 166–168°. — *m-Nitrophenyltrimethylstibonium-pikrat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{N}_3\text{Sb}$ . Aus  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{X}$  mit  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  bei 0° zu ca. 85%. Nadeln aus W. F. 203°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1332–33. Kalkutta, Presidency Coll.) OSTERTAG.

Panchanan Neogi und Anil Krishna Mitra, *Einwirkung von Kupferwasserstoff auf Diazoniumsalze. Eine kombinierte Sandmeyer-Gattermannreaktion*. Feuchter Kupferwasserstoff wirkt bei 0° auf Diazoniumsalze ein. Auf Zusatz von CuH (aus Unterphosphorsäure u.  $\text{CuSO}_4$ ) zu der Diazolsg. erfolgt beim Schütteln heftige Gasentw., CuH wird orange oder rötlich; die Farbe verschwindet beim Waschen mit A., Ä. oder Aceton. Nach 2 Stdn. wird mit Dampf dest. Aus diazotiertem Anilin entstehen so bei Ggw. von HCl *Chlorbenzol* u. Bzl., bei Ggw. von HBr *Brombenzol* u. Bzl., bei Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. A. *Diphenyl*, aus o-Toluidin o-Chlor- u. o-Bromtoluol, aus m-Toluidin m-Chlortoluol, aus p-Toluidin p-Chlor-, Brom- u. Jodtoluol (neben Toluol), aus Anthranilsäure o-Chlorbenzoesäure, aus p-Nitroanilin p-Chlornitrobenzol. Bei Anwendung von HCl oder HBr ließ sich *CuCl* bzw. *CuBr* aus dem Rk.-Gemisch abtrennen. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1332–33. Kalkutta, Presidency Coll.) OSTERTAG.

R. R. Read und D. B. Mullin, *Derivate des n-Butylbenzols*. *n-Butylbenzol* wurde durch Kondensation von *n-Butylbromid* u. *Brombenzol* mit Na erhalten. Wurde es mit  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  nitriert, so entstand *o-Nitro-n-butylbenzol* vom Kp., 131–133°;  $\text{D}_{20}^4$  1,071, *p-Nitro-n-butylbenzol* vom Kp., 143–145°;  $\text{D}_{20}^4$  1,065. Wurde *n-Butylbenzol* in Eg. mit rauchender  $\text{HNO}_3$  nitriert, so bildeten sich 70% der *p-Nitroverb.* u. nur sehr kleine Mengen der *o-Verb.* — *o-n-Butylanilin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$ . Durch Red. der Nitroverb. mit Sn + HCl. Kp., 122–125°;  $\text{D}_{20}^4$  0,953. *Hydrochlorid*, F. 137°. — *p-n-Butylanilin*. Darst. analog vorst. Verb. Kp., 133–134°;  $\text{D}_{20}^4$  0,945. — *p-n-Butylphenol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ , durch Diazotieren des Sulfats des Amins u. Verkochen (60°). Kp., 121 bis 123°, Kp., 751 246–250°;  $\text{D}_{20}^4$  0,978; *p-Nitrobenzoat*, gelbe Nadeln aus A., F. 67–68°. — *o-n-Butylphenol*, Kp., 113–115°; Kp., 760 234–237°;  $\text{D}_{20}^4$  0,975. — *m-n-Butylphenol*. Durch Acetylieren des *p-Butylanilins*, Nitrieren des Prod. (F. 104°) zum *2-Nitro-4-n-butylacetanilid* (gelbe Nadeln), Hydrolyse desselben zum *2-Nitro-4-n-butylanilin* u. Red. des Diazoniumsulfats zum *m-Nitro-n-butylbenzol*. Letztere Verb. wurde red. (Kp., 133°; *Benzoat*, F. 67–68°) u. in das Phenol überführt. Kp., 758 247–249°;  $\text{D}_{20}^4$  0,974. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1763–65. Burlington, Vermont, Univ.) KINDSCHER.

Frances Mc Camish und Albert Salathe, *Der Schmelzpunkt des m-Dinitrobenzols*.



Vff. benutzten die Methode von WASHBURN (C. 1924. II. 83) zur Ermittlung der Erstarrungstemp. u. fanden als Mittel von 5 Verss. 89,57°. Bei Bestimmung des F. nach der Capillarrohrmethode ergab sich als Mittel von 3 Verss. 89,85°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1785. Syracuse [N. Y.], Univ.)

**Charles Stanley Gibson und John Dohney Andrew Johnson**, *Diphenylamin-p-arsinsäure*. *N-Acetyl-p-aminodiphenylamin*,  $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . Aus Acetyl-p-nitrodiphenylamin in wss. A. mit Essigsäure u. Eisenspänen. Nadeln aus A. oder Lg. F. 127—128°. HCl gibt p-Aminodiphenylamin (F. 73°). — *Diphenylamin-p-arsinsäure* (vgl. LIEB u. WINTERSTEINER, C. 1928. I. 1023). Nadeln. Wird bei 287° etwas dunkel, F. 295—297° (Zers.).  $C_{12}H_{12}O_3NaS + HCl$ , Nadeln. F. 153 bis 155° (Zers.). (Journ. chem. Soc., London 1928. 1286—88. London S. E. 1, GUYS Hospital.)

KINDSCHER.

OSTERTAG.

**Henry Gilman und F. Schulze**, *Charakterisierung der —OMgX-Gruppe*. Wenn eine Verb. mehr als eine Gruppe besitzt, welche mit  $RMgX$  reagieren kann, so ist es oft erwünscht, den Angriffspunkt des Agens kennenzulernen. Z. B. kann die Bldg. von Triphenylvinylalkohol aus Diphenylketen u.  $C_6H_5MgBr$  durch Addition an C:O oder C:C erklärt werden. GILMAN u. HECKERT (C. 1920. III. 310) haben gezeigt, daß ersteres eintritt, denn sie erhielten durch Einw. von  $C_6H_5 \cdot COCl$  auf das Rk.-Prod. vor der Hydrolyse das Benzoat obigen Alkohols, indem  $MgBr$  gegen  $C_6H_5 \cdot CO$  ausgetauscht wurde. Dieses Verf. führt jedoch nicht immer zum Ziel. Z. B. reagiert  $C_6H_5 \cdot COCl$  nicht mit dem Additionsprod. von  $C_6H_5MgBr$  an  $C_6H_5 \cdot N:C:O$ , wohl aber mit dem an  $C_6H_5 \cdot N:C:S$  (GILMAN u. KINNEY, C. 1924. I. 1918), u. da hier Addition an C:S festgestellt wurde, nahm man beim  $C_6H_5 \cdot NCO$  Addition an C:O an. Auch mittels anderer Agenzien ist der Austausch des  $MgBr$  in jenem Additionsprod. nicht gelungen. — Aus zahlreichen Arbeiten von GILMAN u. Mitarbeitern geht hervor, daß an C, N oder S gebundenes  $MgX$  leicht durch andere Gruppen ersetzt werden kann unter Bldg. gut identifizierbarer Prodd. Zu diesem Zwecke sind  $(C_6H_5)_2SO_4$ , Alkylsulfonate, Halogenide mit sehr akt. Halogen, Säurechloride, Säureanhydride, Phenylisocyanat usw. brauchbar. Dagegen ist an O gebundenes  $MgX$  viel schwerer ersetzbar. Vff. haben gefunden, daß nicht eine einzige Verb. oder Klasse von Verbb. existiert, welche allgemein zur Charakterisierung der  $OMgX$ -Gruppe dienen kann. Außer Säurechloriden, Säureanhydriden u. sehr reaktionsfähigen Halogeniden sind in gewissen Fällen Phenylisocyanat, Phenylcarbaminsäurechlorid u. -bromid recht brauchbar.  $OMgCl$  reagiert am leichtesten,  $OMgJ$  am schwersten. Je komplizierter der organ. Rest ist, um so schwerer erfolgt der Ersatz. Auch die Temp. spielt eine Rolle.

**Versuche**. In geeignetem App. bereitet man  $C_2H_5MgX$ , gibt die OH-Verb. zu, versetzt das gebildete  $R \cdot OMgX$  unter passenden Bedingungen mit dem betreffenden Agens, zerlegt nach beendeter Rk. unter Eiskühlung mit W. u. verd. HCl oder  $NH_4Cl$  usw. — Aus  $(C_6H_5)_3C \cdot OMgBr$  u. Acetanhydrid in A.-Bzl.: Nur  $(C_6H_5)_3C \cdot OH$ . — Aus  $(C_6H_5)_2CH \cdot OMgBr$  u. Benzoesäureanhydrid: Ca. 50% Benzhydrilbenzoat,  $(C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . —  $n-C_4H_9 \cdot OMgJ$  reagiert nicht mit  $C_3H_5J$  in sd. Bzl. — Mit  $C_6H_5 \cdot CH_2Br$  reagieren nicht oder nicht in der gewünschten Weise:  $C_6H_5 \cdot OMgBr$ ,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OMgBr$ ,  $(C_6H_5)_2CH \cdot OMgBr$ ,  $(C_6H_5)_3C \cdot OMgBr$ . — Aus  $C_6H_5 \cdot OMgBr$  u.  $(C_6H_5)_2CHCl$ : Etwas *p*-Oxytetraphenylmethan. — Aus  $n-C_4H_9 \cdot OMgBr$ ,  $C_6H_5 \cdot OMgJ$  u.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OMgBr$  mit  $C_6H_5 \cdot NCO$ : 70—80% der betreffenden *Phenylcarbamate*. Verbb.  $R \cdot OMgX$  aus sek. u. tert. Alkoholen lieferten keine *Carbamate*. — Aus  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OMgBr$  u.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot COCl$  (dieses aus  $C_6H_5 \cdot NCO$  u. HCl-Gas in sd. PAe.): 70% *Phenylcarbaminsäurebenzylester*. — Über weitere, meist negative Verss. mit anderen Agenzien vgl. Original. — Vff. haben sodann geprüft, ob das stets vorhandene  $MgX_2$  die gebildeten Äther zers. Dies scheint der Fall zu sein, denn *Benzylphenyläther* gab nach längerem Kochen mit  $MgBr_2$  in Bzl. reichlich Phenol, Benzylbromid u. hochsd. Prodd. —  $n-C_4H_9 \cdot OMgBr$  u. Benzylphenyläther reagieren in sd. Bzl. nicht miteinander. — Von den Verbb.  $R \cdot OMgX$  sind die Jodide am leichtesten, die Chloride am schwersten l. Mit wachsendem R nimmt die Löslichkeit ab. Diese ist in Bzl. u. Toluol großer als in Ä. Zwei untersuchte Verbb.  $R \cdot OCaJ$  waren unl. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 752—60. Ames [Jowa], State Coll.)

LINDENBAUM.

**Erich Gebauer-Fülnegg und Paul Schwarz**, *Zur Darstellung der Dimethylamino-diarylsulfone*. Veranlaßt durch die Mitt. von BERGEL u. DÖRING (C. 1928. I. 2940), berichten Vff., daß sie bzgl. der MICHLETSCHEN „Sulfone“ dasselbe festgestellt haben wie genannte Autoren. — Für die Darst. der *Dimethylaminodiarylsulfone* haben Vff. ein einfacheres Verf. ausgearbeitet, bestehend in der Kondensation von Arylmono-





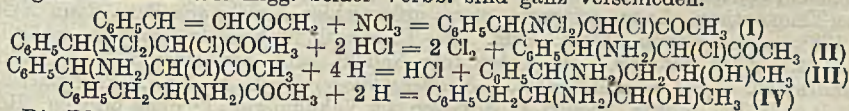


liefert mit äth. Diazomethanlg. in Ggw. von etwas  $\text{CH}_3\text{OH}$  ca. 6% Acetopiperon, ca. 20% Piperonylmethylketon u. als Hauptprod. ein mit letzterem isomeres, in Alkalien u. Säuren unl. Öl, welches weder Keton- noch Aldehydeigg. besitzt u. vielleicht (?) ein  $\alpha$ -[3,4-Methylenedioxyphenyl]-propan- $\alpha,\gamma$ -oxyd ist. Bei der Bldg. dieser Verb. u. der Piperonylmethylketons sind also 2  $\text{CH}_2$ -Gruppen mit Piperonal in Rk. getreten. Des  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Zusatz u. auch die Form, in welcher das Piperonal verwendet wird (fest oder gel.), sind von besonderer Bedeutung.

Versuche. Geschm. u. zu einer Platte erstarrtes Piperonal bei ca.  $-15^\circ$  mit äth. Diazomethanlg. u. ca.  $\frac{1}{6}$  Vol.  $\text{CH}_3\text{OH}$  versetzen, einige Stdn. in Kalttemischung, dann 2 Tage bei Raumtemp. stehen lassen, dest. Erhaltenes Öl von Kp.<sub>9-10</sub> 140—145° in Ä. mit gesätt.  $\text{NaHSO}_3$ -Lsg. auf der Maschine schütteln. Die abgeschiedene Bisulfitverb. liefert mit Soda Piperonylmethylketon, Kp.<sub>9</sub> 140—145°; Semicarbazon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 163—165°. — Aus dem äth. Filtrat nach Waschen mit W. u. sehr verd. KOH isoliertes Öl ca. 10mal mit PAE. (Kp. 20—30°) digerieren, wobei ein dickfl. Prod. zurückbleibt. Aus der Lsg. zurückgewonnenes Öl (Kp.<sub>9</sub> 145—147°) liefert nach Animpfen mit Acetopiperon sofort einen Nd. dieses Ketons,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ , aus W., F. 87—88,5°; Semicarbazon, F. 239—240°. — Aus dem vom Acetopiperon abgesaugten Öl läßt sich noch vorhandenes Keton nicht als Semicarbazon abscheiden, da hierdurch das Hauptprod. zers. wird. Daher wurde zweimal im Vakuum fraktioniert. Verb.  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ , Kp.<sub>9</sub> 140—143°, bewegliches Öl, stark u. angenehm riechend. Enthält immer noch Spuren Acetopiperon. — Ein Vers. ohne  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. mit in Ä. gel. Piperonal bei mäßiger Kühlung ergab hauptsächlich Acetopiperon u. nur Spuren der nicht ketonartigen Verb. Der gleiche Vers. mit festem Piperonal bei  $-15^\circ$  ergab wieder die 3 Prodd., aber weniger des nicht ketonartigen als oben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1391—95. Wien, Univ.)

LINDENBAUM.

George H. Coleman und David Craig, Stickstofftrichlorid und ungesättigte Ketone. II. (I. vgl. C. 1928. I. 54). Bei der Rk. von Stickstofftrichlorid mit Benzalacetone erhielten Vff. 2-Chlor-1-dichloramino-1-phenylbutanon-3 (I), das Benzalacetondichlorid,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u. eine große Menge Stickstoff. I wird durch konz. HCl in II verwandelt. Wenn das I enthaltende Rk.-Gemisch einige Tage bei Zimmertemp. stehen bleibt, so kristallisiert II als Hydrochlorid aus. Wird II mit Na-Amalgam reduziert, so entsteht III. Sein Isomeres IV wurde aus 2-Amino-1-phenylbutanon-3 durch Red. mit Na-Amalgam erhalten. Die Eigg. beider Verb. sind ganz verschieden.



Die Rk. des  $\text{NCl}_3$  verläuft mit Benzalacetone schneller als mit Benzalacetophenon; die Ausbeute an Additionsprod. ist beim Benzalacetone gering u. die Menge des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  größer.

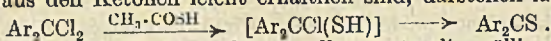
Versuche.  $\text{NCl}_3$  reagiert mit HCl unter Bldg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u. Chlor. Diese Rk. wird am besten zur Analyse von  $\text{NCl}_3$ -Lsgg. verwendet, sofern das Chlor entfernt u. ein großer Überschuß an HCl angewendet wird. — 1-Amino-2-chlor-1-phenylbutanon-3-hydrochlorid (II). Darst. aus Benzalacetone in  $\text{CCl}_4$  u.  $\text{NCl}_3$  in  $\text{CCl}_4$  bei  $-10^\circ$ . F. 176 bis  $177^\circ$  unter Zers. Ausbeute ea. 5%. — Benzoyl-1-amino-2-chlor-1-phenylbutanon-3  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NCl}$ , F. 160—161° aus Lg. — Benzoyl-1-amino-1-phenylbutanon-3  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ . Durch Red. vorst. Verb. mit Na-Amalgam. F. 150—151°. — 1-Amino-1-phenylbutanon-3  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}$ . Aus II durch Red. mit Na-Amalgam. F. 74—76° aus Lg. Dibenzoylderiv.  $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$ . F. 139—141° aus Xylol. — 2-Amino-1-phenylbutanon-3  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}$ . Darst. aus 2-Amino-1-phenylbutanon-3 durch Red. mit Na-Amalgam. F. 62—64° aus Lg. — Benzoyl-2-amino-1-phenylbutanon-3  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ . F. 177—179° aus 50%ig. A. — 1-Chlor-1-phenyl-1-butenon-3. Aus Benzalacetone u.  $\text{NCl}_3$  entstehen große Mengen Benzalacetondichlorid (ca. 45%, Kp.<sub>21</sub> 159—160°, F. 93—94°), die sich beim mehrwöchigen Stehen in HCl u. 1-Chlor-1-phenyl-1-butenon-3 zersetzen. Kp.<sub>23</sub> 155—156°. Oxim, F. 132—134° aus A. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1816—20. Jowa City, Jowa, Univ.)

KINDSCHER.

A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel, Darstellung aromatischer Thioketone durch Einwirkung von Thioessigsäure auf Ketochloride. Über die Einwirkung von Kupferbronze auf Thiobenzophenon und seine Derivate. 9. Mitt. über organische Schwefelverbindungen. (8. vgl. C. 1928. I. 200.) Vff. haben gefunden, daß sich zahlreiche Verb.



der *Thiobenzophenonreihe* glatt durch Einw. von Thioessigsäure auf arom. Keto-chloride, welche aus den Ketonen leicht erhältlich sind, darstellen lassen:



Nach diesem Verf. wurde *Thiobenzophenon* selbst erstmalig völlig rein erhalten. — Nach GATTERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28 [1895]. 2869) liefern Thiobenzophenon u. viele seiner Derivv. beim Schmelzen mit Cu-Bronze bei 200—220° Verb. vom Typus  $\text{Ar}_2\text{C}:\text{CAr}_2$ . Reiner Prodd. erhielten Vff., als sie die Rk. in sd. Xylol ausführten. Jedoch verhalten sich die Thioketone verschieden: Thiobenzophenon u. einige seiner Derivv., *Xanthion* u. *Thioxanthion* reagieren glatt, dagegen *Michlers Thioketon* u. *N-Phenylthioacridon* nicht.

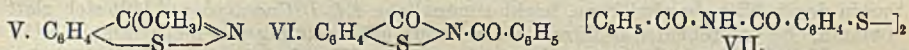
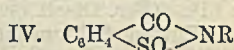
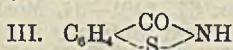
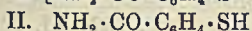
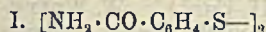
Versuche. (Mitbearbeitet von H. Krüll, W. Marschner u. F. Kaplan.) *Thiobenzophenon*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{S}$ . In geeignetem App. (vgl. Original) im  $\text{CO}_2$ -Strom Benzophenonchlorid bei 80° (Badtemp.) mit gleicher Menge Thioessigsäure versetzen, 3 Stdn. auf 90°, 4 Stdn. auf 100° (Badtemp.) erhitzen, im  $\text{CO}_2$ -Strom im Vakuum dest., erst aus Bad von 100°, dann 140°, schließlich im Hochvakuum. Tiefblaues, erstarrendes Öl,  $Kp_{760}$  126—129°, lange blaue Nadeln aus PAe., F. 51°, sl. Addiert in Ä.  $\text{HgCl}_2$ , wahrscheinlich zu  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{HgCl}]\text{Cl}$ . Reagiert lebhaft mit  $\text{RMgX}$ . Zerfließt an der Luft zu dickfl. M., welche bald fest u. graublau wird u. aus Lg. gut kristallisiert; S-haltig, farblos, Zers. oberhalb 100° unter Blaufärbung, Lsgg. k. farblos, w. tiefblau. — *4,4'-Diphenylthiobenzophenon*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{S}$ . *4,4'*-Diphenylbenzophenon (aus Oxalester umkristallisiert) in Toluol mit  $\text{PCl}_5$  14 Stdn. kochen, nach Entfernung von Toluol u.  $\text{POCl}_3$  mit PAe. ausziehen, in Bzl. mit 3 Moll. Thioessigsäure im  $\text{CO}_2$ -Strom 14 Stdn. kochen. Grüne, blaustichige Krystalle aus Lg., F. 228—229°. — *4-Methoxy-4'-äthoxybenzophenon*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Aus Anissaurechlorid, Phenetol u.  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CS}_2$  ( $1\frac{1}{2}$  Stdn. kochen). Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 112°.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. gelb. — *4-Methoxy-4'-äthoxythiobenzophenon*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ . Voriges mit Oxalylechlorid 6 Stdn. kochen, im Vakuum bei 100° zur Trockne bringen, in Bzl. mit Thioessigsäure  $2\frac{1}{2}$  Stdn. kochen, Flüchtiges bei 100° im Vakuum entfernen. Dunkelblaue Krystalle aus Lg. im  $\text{CO}_2$ -Strom, F. 94—96°.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. rotstichig gelb. — *2,2'-Dimethoxythiobenzophenon*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ . Analog. Dunkelblaue Krystalle aus Lg. im  $\text{CO}_2$ -Strom, F. 121°, wl. in Ä. Lsgg. blau, in fl.  $\text{SO}_2$  rot. Gibt mit  $\text{HgCl}_2$  in Ä. tiefrote Krystalle. — *4,4'-Dimethoxythiobenzophenon*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ , tiefblaue Krystalle aus A., F. 114—115°, sonst wie voriges. — *Xanthion*,  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OS}$ . Ebenso aus Xanthon. Aus Bzl., F. 156°. — *Thioxanthion*,  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{S}_2$ . Aus Thioxanthon. Lange schwarze, etwas grünstichige Nadeln aus Bzn., dann Xylol, F. 168°. Auch durch therm. Zers. des Thioxanthondibenzylmercaptols erhältlich (6. Mitt.). Gibt mit  $\text{HgCl}_2$  in Aceton rote Nadeln, beim Erwärmen mit Cu Dithiodixanthylen.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. orangefot. — *N-Phenylthioacridon*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NS}$ . *N-Phenylacridon* mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  in Bzl. 5 Stdn. kochen, h. filtrieren, im Vakuum zur Trockne bringen. Rote Nadeln aus Eg., F. 227—228°. — *Tetraphenyläthylen*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}$ . Thiobenzophenon mit Cu-Bronze in Xylol im N- oder  $\text{CO}_2$ -Strom bis zur Entfärbung kochen, Toluol entfernen, mit Chf. ausziehen, aus Eg. umkristallisieren. — Analog dargestellt: *Tetra-[p-methoxyphenyl]-äthylen*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_4$ , aus Eg., F. 183°, *Tetra-[p-äthoxyphenyl]-äthylen* u. *Tetra-[p-äthoxy-m-tolyl]-äthylen*. — *Dixanthylen*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Aus Xanthion. Fällt aus der eingeeengten Xylollsg. auf Zusatz von h. A. aus. Gelbliche, grünstichige Nadeln. — *Dithiodixanthylen*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{S}_2$ . Aus Thioxanthion. Nadeln aus Xylol, nicht bei 340° schm., swl. — Thioxanthion u. Dithiodixanthylen hat auch LORENZ (Dissert., Breslau [1927]) beschrieben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1375—85. Charlottenburg, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

William Bradley und Robert Robinson, *Die Umsetzung von Benzoylchlorid und Diazomethan, nebst einer Diskussion über die Reaktionen der Diazene*. Bei der Umsetzung von Benzoylchlorid u. Diazomethan ist das Hauptprod. der Rk. nicht, wie CLIBBENS u. NIERENSTEIN (C. 1916. I. 16) angeben,  $\omega$ -Chloracetophenon, sondern *Diazoacetophenon*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{N}_2$ . — Die Rkk. der *aliph. Diazoverbb.* werden vom Standpunkt der Elektronentheorie der Valenz aus eingehend erörtert. — *Diazoacetophenon*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_2$ . Aus Benzoylchlorid u. Diazomethan in Ä.  $\omega$ -Chloracetophenon wurde nur in Spuren beobachtet. Nadeln aus PAe. F. 48—48,5°. Zers. sich in Ggw. von porösem Material bei 116—118°. Jod bewirkt Zers. unter N-Entw.,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liefert N u. *Benzoylcarbinol*, Eg. gibt beim Erwärmen  $\omega$ -Acetoxyacetophenon, Tafeln aus PAe., F. 48—49°. — Die analoge Umsetzung von Benzoylbromid mit Diazomethan liefert ebenfalls hauptsächlich Diazoacetophenon u. nur wenig  $\omega$ -Bromacetophenon. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1310—18. Manchester, Univ.) OSTERTAG.



**Arnold Reissert** und **Erich Manns**, *Zur Kenntnis der Amide der Thio- und Dithiosalicylsäure*. *Dithiosalicylsäureamid* (I.) sollte durch Lauge in *Thiosalicylsäureamid* (II.) u.  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SOH}$  (Sulfensäure) gespalten werden. Die Rk. verläuft auch in diesem Sinne, aber die Sulfensäure cyclisiert sich sofort unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung zu III., u. II. wird teilweise wieder zu I. oxydiert. Ohne Nebenprod. erhält man III. durch Br-Addition an I. u. HBr-Abspaltung aus dem gebildeten  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SBr}$ . In gleicher Weise lassen sich das *N-Methyl-* u. *N-Phenylderiv.* von III. aus *Dithiosalicylsäuremethylamid* u. *-anilid* darstellen. — Durch Oxydation mit 30%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  in NaOH oder Eg. gehen die Verb. III. in die bekannten *Saccharine* IV. über. — Das Ag-Salz von III. liefert mit  $\text{CH}_3\text{J}$  zugleich das *N-Methylderiv.* u. den *O-Methyläther* V. Die beiden Isomeren gleichen in ihren physikal. Eig. den entsprechenden Isochinolin-deriv. — Die Benzoylierung von I. nach SCHOTTEN-BAUMANN verläuft entsprechend dem Verh. der Verb. gegen Alkali, d. h. es entstehen VI., welches besser aus dem trockenen Na-Salz von III. dargestellt wird, u. das *N-Benzoylderiv.* von II., welches allerdings nur in Form seines Oxydationsprod. VII. isolierbar ist. VII. erhält man auch durch alkal. Aufspaltung von VI., indem sich die zuerst gebildete Sulfensäure zu Sulfinsäure (nicht isoliert) u. Mercaptan disproportioniert u. letzteres oxydiert wird. — Das *S-Benzooat* von II. ist durch Benzoylierung des trockenen Na-Salzes von II. erhältlich. — Läßt man auf I. überschüssiges Benzoylchlorid u. NaOH wirken, so bilden sich neben VI. das *N,S-Di-* u. schließlich das *Tribenzoat* von II. — *Thiosalicylsäureanilid* liefert nach SCHOTTEN-BAUMANN ein Gemisch von *S-Benzooat* u. *Dibenzoat*. Ersteres ist auch aus dem trockenen Na-Salz erhältlich u. nicht zu einem Disulfid oxydierbar (Konst.-Beweis). — *Dithiosalicylsäureanilid* wird erst durch sd. konz. NaOH gespalten. Von den Spaltprod. ließ sich nur *Thiosalicylsäureanilid* isolieren, da das außerdem zu erwartende *N-Phenylderiv.* von III. wahrscheinlich zers. wird.

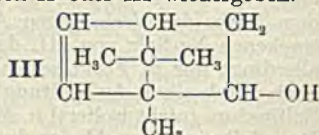
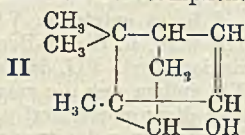
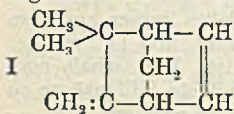


**Versuche.** *Dithiosalicylsäurechlorid*. Aus der Säure mit sd.  $\text{SOCl}_2$ . Durch Kochen der Bzl.-Lsg. mit Silicagel Krystalle, F. 153°. — *Amid* (I.). Aus vorigem mit  $\text{NH}_3$ -Gas in Bzl. Aus Eg., F. 239°. — *Anilid*, asbestartige Krystalle, F. 243°. — *Methylamid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ , Nadelchen aus Eg., F. 216,5°. —  $\alpha,\beta$ -*Benzisothiazolon*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{ONS}$  (III.). 1. I. mit 2-n. NaOH erwärmen, bis  $\text{NH}_3$  bemerkbar wird, in W. lösen, mit NaCl aussalzen, Na-Salz mit HCl zerlegen. Erste Mutterlauge liefert mit HCl I., während II. gel. bleibt. 2. Besser I. mit  $\text{CCl}_4$  verreiben, Br eintragen, gelbes Schwefelbromid mit Eg. bis zur Lsg. kochen, in W. gießen. Aus W., F. 157—158°, beständig gegen sd. NaOH. — *N-Phenylderiv.*,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ONS}$ . Aus dem Anilid nach dem 2. Verf. Nadeln aus A., F. 143—144°. — *N-Methylderiv.* Analog. Man erhält hier zuerst das *Hydrobromid* [F. 216° (Zers.)], welches mit NaOH zerlegt wird. F. 54°. *Hydrochlorid*, F. 130° (Zers.), wl. — *N-Benzoylderiv.*,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$  (VI.). Lsg. von III. in 1 Äquiv. 2-n. Soda verdampfen, Na-Salz bei 130° trocknen, in Bzl. mit Benzoylchlorid kochen. Nadeln aus Xylol, F. 167°. — 3-*Methoxy- $\alpha,\beta$ -benzisothiazol*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{ONS}$  (V.). Lsg. von III. in 1 Äquiv. 2-n. Soda mit  $\text{AgNO}_3$  umsetzen, Ag-Salz mit  $\text{CH}_3\text{J}$  unter Druck erhitzen, mit Ä. isoliertes Prod. mit Dampf dest., wobei das *N-Isomere* zurückbleibt. Bei Raumtemp. fl. — *N,N'-Dibenzyldithiosalicylsäureamid*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$  (VII.). 1. Zur Suspension von VI. in Aceton 1 Mol. 2-n. NaOH tropfen, durch die gelbe Lsg. Luft leiten. 2. Aus I. mit 2 Moll. Benzoylchlorid u. 2-n. NaOH, ausäthern, Rückstand mit A. verreiben. Aus Xylol, F. 191°. — *Thiosalicylsäureamid* (II.). Suspension von I. in sd. W. mit Zinkstaub, dann 2-n. HCl versetzen, Filtrat ausäthern, Ä. im  $\text{CO}_2$ -Strom entfernen. F. 140°. 1. in Soda, oxydabel. — *S-Benzooat*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$ . Lsg. von II. in 2-n. Soda im  $\text{CO}_2$ -Strom verdampfen, weiter wie für VI. Krystalle aus A., F. 135°. — *N,S-Dibenzylderiv.*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NS}$ . 1. Aus I. mit 4 Moll. Benzoylchlorid u. NaOH, Prod. mit Ä. verreiben, wobei VI. zurückbleibt. 2. Durch Kochen der folgenden Verb. mit Eg., bis beim Erkalten nichts mehr ausfällt, mit h. W. verd. Nadeln aus A., F. 135°. — *Tribenzylderiv.*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{NS}$ . Mit 8 Moll. Benzoylchlorid, Prod. mit Ä. u. sd. A. ausziehen. Aus Xylol, F. 220—222°, wl. — *Thiosalicylsäureanilid*. Aus dem Dithiosäureanilid mit Zinkstaub in sd. Eg., im  $\text{CO}_2$ -Strom verdampfen. Aus verd. A., F. 110°. — *S-Benzooat*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NS}$ . Aus dem trockenen Na-Salz wie oben. Krystalle aus Bzl.,



F. 140°. — *Dibenzoylderiv.*,  $C_{22}H_{18}O_3NS$ , nach Entfernung des vorigen mit A. Nadelchen aus Xylol, F. 164°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1308—16. Marburg, Univ.) LB.

S. Nametkin und Antonina Zabrodin, *Über einen neuen bicyclischen, zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff Isocamphodien und sein Hydratationsprodukt Bornylenol*. Durch erschöpfende Methylierung von  $\alpha$ -Aminocamphen (Darst. nach LIEBIGS Ann. 441 [1925]. 181) u. vorsichtige Dest. der entstandenen *quaternären Ammoniumbase*  $C_{10}H_{15}N(CH_3)_3 \cdot OH$  wird ein KW-stoff  $C_{10}H_{14}$  erhalten, der *Isocamphodien* oder *Camphenen* genannt wird u. die Struktur I besitzt. Die Einw. von Eg. in Ggw. von  $H_2SO_4$  auf I führt zu dem *Essigester eines ungesättigten bicycl. Alkohols*, aus dem durch Verseifung der entsprechende Alkohol, *Bornylenol* genannt, dargestellt wird; seine Struktur läßt sich unter der Annahme, daß die Hydratation von I von derselben Umlagerung begleitet wird wie die Hydratation des Camphens, durch II oder III wiedergeben.



Versuche. *Trimethylcamphenammoniumjodid*, Behandeln von  $\alpha$ -Aminocamphen in Methanol mit  $\text{CH}_3\text{J}$  u.  $\text{KOH}$ . Daraus mittels  $\text{Ag}_2\text{O}$  die freie Base. — *Isocamphodien* (Camphenen),  $C_{10}H_{14}$  (I), Dest. der wss. Lsg. obiger Base, Waschen mit verd.  $\text{HCl}$ , aus A. Krystalle, F. 41,5—42°, Kp.<sub>763</sub> 149—150° (in der Capillare); entfärbt  $\text{KMnO}_4$ -u. Br-Lsg. — *Essigester des Bornylenols*,  $C_{12}H_{18}O_2$ , 6-std. Erhitzen von I mit Eg.- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Kp.<sub>18</sub> 106—107°, D.<sup>20</sup> 1,0019, n<sup>20</sup> = 1,4662. Daraus durch 3 $\frac{1}{2}$ -std. Kochen mit alkoh.  $\text{KOH}$  *Bornylenol*,  $C_{10}H_{16}O$  (II oder III), Kp.<sub>16</sub> 103—104°, aus Pentan Nadeln, F. 60 bis 61°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1491—94. Moskau, II. Univ.) W. WOLFF.

Günther Schiemann und Einar Bolstad, *Über aromatische Fluorverbindungen*. II. *4,4'-Difluor-3-aminodiphenyl* und *3,4,4'-Trifluordiphenyl*. (I. vgl. C. 1927. II. 73.) Das in der 1. Mitt. beschriebene, leicht zugängliche *4,4'-Difluordiphenyl* läßt sich glatt nitrieren. Es entsteht das *3-Nitroderiv.*, wie durch Umsetzung mit methylalkoh.  $\text{KOH}$  bewiesen werden konnte (spätere Mitt.). Verss., das Nitroderiv. zu einer substituierten Benzoesäure zu oxydieren, waren erfolglos. Dagegen ist es leicht zum *3-Aminoderiv.* (I) reduzierbar. I läßt sich diazotieren u. mit den verschiedensten Komponenten zu Azofarbstoffen kuppeln, kann auch selbst mit Diazoniumsalzen gekuppelt werden, wahrscheinlich in Stellung 2. — Unterwirft man I dem Borfluoridverb. (1. Mitt.), so gelangt man glatt zum *3,4,4'-Trifluordiphenyl*, welches auffallend beständig ist. Immerhin deuten die Tatsache, daß die Verb. nicht weiß zu erhalten war, u. geringe Zers.-Erscheinungen bei der von J. Rockstroh nach dem Verf. von BILTZ u. BIRK (C. 1924. II. 1150) ausgeführten D.-Best. auf Selbstzers. hin.

Versuche. *Diphenyl-4,4'-bisdiazoniumborfluorid*. Temp. bei der Tetratization des Benzidins nicht über  $-5^\circ$ , in höchst konz. Lsg. arbeiten. Zers.-Punkt 137 bis 138°. — *4,4'-Difluordiphenyl*. Reinigung besser durch Dest. Kp.<sub>11</sub> 115—116°, mit W.-u. A.-Dampf flüchtig, sublimierbar. — *3-Nitroderiv.*,  $C_{12}H_9O_2NF_2$ . Voriges mit viel  $\text{HNO}_3$  (D. 1,40) unter Rühren auf 105° erhitzen, abkühlen, Filtrat der Krystalle mit neuem Difluordiphenyl erhitzen usw., gelegentlich frische  $\text{HNO}_3$  zugeben. Nach Reinigung durch Dampfdest. gelbe Krystalle aus Eg., dann A., F. 94,6° (korr.). — *4,4'-Difluor-3-aminodiphenyl*,  $C_{12}H_9NF_2$  (I). W. alkoh. Lsg. des vorigen mit konz.  $\text{HCl}$  u.  $\text{Sn}$  versetzen, 12 Stdn. stehen lassen, alkalisieren, mit Dampf dest. Kp.<sub>765</sub> 293—295°, Kp.<sub>13</sub> 159—160°, anilinähnlich riechend, sehr langsam zu Nadeln von F. 27,5° (korr.) erstarrend. Bei  $-60^\circ$  erstarrt das Öl glasig u. verwandelt sich dann bei Raumtemp. langsam in Krystalle. *Acetylderiv.*,  $C_{14}H_{11}ONF_2$ , aus viel W., F. 96,2°. *Benzoylderiv.*,  $C_{13}H_{13}ONF_2$ , Nadelchen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 122—123°. — Diazotierung von I wie üblich bei  $-8^\circ$ . Folgende Farbstoffe wurden dargestellt: Mit  $\beta$ -Naphthylamin in saurer Lsg. rot. Mit  $\beta$ -Naphtholnatrium rot. Mit SCHÄFFERSALZ rotbraun, durch Aussalzen des Filtrats hellbraun. Mit R-Salz orangerot nach Aussalzen. Mit G-Salz karmoisinrot. Mit p-Toluidin u. Benzidin in saurer Lsg. gelb. Mit tetrazotiertem Benzidin liefert I einen orangeroten Farbstoff. — *4,4'-Difluordiphenyl-3-diazoniumborfluorid*,  $C_{12}H_7N_2F_6$ . Durch Zusatz von 40%<sub>vig</sub>  $\text{HBF}_4$  zur Diazoniumlsg. aus I. Hellgelb, kristallin., Zers. bei 88°, sehr beständig. — *3,4,4'-Trifluordiphenyl*,  $C_{12}H_7F_3$ . Durch Zers. des vorigen, verläuft sehr ruhig. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  hellbraun, F. 88,8° (korr.), D.<sup>25</sup> 1,43. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1403—09. Hannover, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.



**James F. Norris und Avery A. Morton**, *Die Reaktionsfähigkeit von Atomen und Gruppen in organischen Verbindungen*. III. *Erster Beitrag zur Kohlenstoff-Chlorbindung. Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Diphenylchlormethan und Äthylalkohol*. (II. vgl. C. 1928. I. 36.) Der Ersatz von 2 H-Atomen durch ein O-Atom in einem Alkylchlorid, der zum Acylchlorid führt, hat einen deutlichen Einfluß auf die Labilität der C-Cl-Bindung. Da Acetylchlorid eine sehr reaktionsfähige Verb. ist, ist die Messung der Geschwindigkeit, mit der es mit einer anderen Substanz reagiert, schwierig. Hingegen kann die Geschwindigkeit, mit der Benzoylchlorid mit A. reagiert, gemessen werden. So ist seine Benutzung als Typverb. vorteilhaft, denn es kann die Wrkg. auf die C-Cl-Bindung eines Ersatzes von H im Bzl.-Ring bestimmt werden, u. sie kann mit dem Einfluß eines ähnlichen Ersatzes bei einer Verb. verglichen werden, die keinen O enthält. Der einfachste Vergleich wäre Benzoylchlorid u. Benzylchlorid, da aber eine sehr große Verschiedenheit zwischen der Rk.-Fähigkeit dieser beiden Verb. besteht, so können sie nicht unter den gleichen Bedingungen untersucht werden. Der Ersatz eines Methan-H-Atomes im Benzylchlorid führt zu einem beträchtlichen Anwachsen der Rk.-Fähigkeit des Cl-Atoms. Die Geschwindigkeit der Rk. von Diphenylchlormethan u. A. kann unter denselben Bedingungen studiert werden, wie sie für Benzoylchlorid verwendbar sind. So können die relativen Wrkgg. auf die Labilität der C-Cl-Bindung von einem O-Atom u. einem H-Atom u. einem Phenylradikal bestimmt werden, ebenso wie die Wrkg. einer ähnlichen Substitution in den beiden Typverb. auf diese Bindung. Die verwendete Methode kann für substituierte Alkylchloride u. Acylchloride benutzt werden, da keine Gelegenheit zur Hydrolyse besteht. Die reagierenden Verb. werden in eine Leitfähigkeitszelle gegeben u. der Widerstand mit fortschreitender Rk. gemessen. Es war auch möglich, die Geschwindigkeitskonstante von einer Rk. zu bestimmen, die in 5 Min. beendet ist. Weiter wurde die Leitfähigkeit von HCl in A. wieder bestimmt, die Wrkg. von Nichtelektrolyten auf die Leitfähigkeit, der Einfluß von Spuren W. auf den Wert der Geschwindigkeitskonstante. Die Best. des Rk.-Mechanismus ergab, daß die Rk. Diphenylchlormethan-A. reversibel ist. Auch gelang es, eine Methode zu finden, welche die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten reversibler Rkk. gestattet. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1795—1803. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.)

KINDSCHER.

**James F. Norris und Clifford Banta**, *Die Reaktionsfähigkeit von Atomen und Gruppen in organischen Verbindungen*. IV. *Zweiter Beitrag zur Kohlenstoff-Chlorbindung: Die Geschwindigkeit der Reaktionen gewisser Derivate des Diphenylchlormethans mit Äthyl- und Isopropylalkohol*. (III. vgl. vorst. Ref.) Die Messungen erfolgten in der bereits beschriebenen Weise. Es ergab sich, daß der Einfluß auf die Aktivierung der C-Cl-Bindung nicht in Einklang mit dem orientierenden Einfluß von Substituenten steht, Cl verringert u. Methyl vergrößert die Rk.-Fähigkeit. Von den Substituenten, die studiert wurden, verringerten nur Cl u. Br die Reaktionsfähigkeit. Die Gruppen, die die Rk.-Fähigkeit anwachsen lassen, haben ihre größte Wrkg. in *p*-Stellung; z. B. sind die relativen Geschwindigkeitskonstanten der *o*- u. *p*-Methylderiv. 2,9 u. 16,2. Cl, welches die Rk.-Fähigkeit reduziert, ist in *o*-Stellung am wirksamsten; die relativen Werte von *o*- u. *p*-Deriv. sind 0,01 u. 0,42. Es erscheint somit, daß die Rk.-Fähigkeit von der Natur u. der Stellung der Gruppe abhängig ist. Die Wrkg. der Ggw. einer Gruppe in *o*-Stellung ist eine Red. der Reaktionsfähigkeit. Wenn das Atom oder die Gruppe auch die Rk.-Fähigkeit reduziert, so wirken die beiden Einflüsse in derselben Richtung. Vergrößern die Atome oder Gruppen die Rk.-Fähigkeit, so ist ihre Wrkg. entgegengesetzt. Die Gruppen, die die Reaktivität vergrößern, lassen sich folgendermaßen einordnen, soweit *p*-Verb. in Betracht kommen:  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  u.  $\text{C}_{10}\text{H}_7$ , wobei die wirksamsten an erster Stelle stehen. Br setzt wie Cl die Reaktivität herab u. ist wirksamer. Ein Vergleich der relativen Geschwindigkeitskonstanten des *Benzylphenylchlormethans*, 0,0004, u. des *p*-Tolylphenylchlormethans, 16,2, lehrt folgendes. Die relative Positivität der Radikale  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$  u.  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\cdot$ , gemessen an ihrem Effekt auf die Ionisationskonstante der entsprechenden Säuren,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$  ( $5,4 \times 10^{-5}$ ) u.  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  ( $4,5 \times 10^{-5}$ ), ist annähernd dieselbe. Es folgt daher, daß der Einfluß eines Radikals auf die elektrolyt. Ionisation einer Säure, die das Radikal enthält, nicht ein Maß für den Einfluß des Radikals auf die Aktivierung des Atoms innerhalb des Mol. ist, in dem es zugegen ist. Ein Vergleich der Vers.-Ergebnisse mit denen von OLIVIER (C. 1924. I. 1768), die er beim Studium der Geschwindigkeiten der Rkk. zwischen wss. Lsgg. von A. u. gewissen Deriv. von Benzylchlorid bei 83° erhielt, zeigt, daß der Einfluß der Einführung von Substituenten in *Benzylchlorid*



u. in *Diphenylchlormethan* ähnlich ist. Im Falle der Methylderiv. des Benzylchlorids sind die relativen Geschwindigkeitskonstanten der *o*-, *m*- u. *p*-Verb. 4,84, 1,39 u. 10,6. Im Falle der analogen Deriv. des Diphenylchlormethans 2,9, 2,1 u. 16,2. Für die entsprechenden Chlorderiv. sind die Werte 0,355, 0,237 u. 0,62 bzw. 0,01, 0,045 u. 0,42. In beiden Fällen erhöht Methyl u. erniedrigt Cl die Reaktivität, aber der Effekt des Halogens ist größer im Falle des Diphenylchlormethans. In beiden Fällen hat Br die größere Wrkg. als Cl. Ein Vergleich der relativen Geschwindigkeitskonstanten von *p*-Chlordiphenylchlormethan (0,42) u. *p,p'*-Dichlordiphenylchlormethan (0,15) u. der entsprechenden Methylderiv. (16,2 u. 413) zeigt, daß die Konstante des disubstituierten Deriv. das Quadrat der Konstante des Monoderiv. ist; im Falle des Cl, welches die Reaktivität herabsetzt, ist der Wert etwas geringer als das Quadrat u. im Falle des Methyls, welches die Reaktivität erhöht, ist der Wert größer. Die Geschwindigkeitskonstante der Rk. zwischen *Isopropylalkohol* u. Diphenylchlormethan wurde bestimmt. Der erhaltene Wert ist 11% desjenigen der Rk. mit A. Im Falle des *p,p'*-Dichlordiphenylchlormethans war die Geschwindigkeit des Isopropylalkohols 15% derjenigen des A. Die Werte dienen zum Vergleich der relativen Labilität des H im Hydroxyl im A. u. Isopropylalkohol. Eine frühere Bestimmung dieses Wertes beruhend auf der Rk. zwischen diesen Alkoholen u. *p*-Nitrobenzoylchlorid in äth. Lsg., hatte 11,7% ergeben. Die Deriv. des Diphenylchlormethans wurden durch Einw. von HCl auf die entsprechenden Carbinole dargestellt. — *Diphenylchlormethan*, F. 17—18°; Kp.<sub>10</sub> 167°. — *Diphenylcarbinol*, F. 67—68°. — *p,p'*-Dichlorphenylcarbinol, F. 92—94°. — *p,p'*-Dichlorphenylchlormethan, F. 63°. — *p*-Phenyldiphenylcarbinol, F. 93—96°. — *p*-Phenyldiphenylchlormethan, F. 71—72,5°. — *p*-Chlordiphenylcarbinol, F. 57—59°. — *p*-Chlordiphenylchlormethan, Kp.<sub>6</sub> 172—173°. — *p*-Methyldiphenylcarbinol, F. 51,5—53°. — *p*-Methyldiphenylchlormethan. Kp.<sub>2</sub> 147—148°. — *o*-Chlordiphenylcarbinol, F. 65°. — *o*-Chlordiphenylchlormethan, Zers.-Punkt 90°. — *Benzylphenylcarbinol*, F. 67°. — *p,p*-Dimethyldiphenylcarbinol, F. 67—69°. — *p,p*-Dimethyldiphenylchlormethan, F. 41—43,5°. — *p*-Bromdiphenylcarbinol, F. 59—61°. — *p*-Bromdiphenylchlormethan, Kp.<sub>10</sub> 188—191°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1804—08. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.)

KINDSCHER.

**James F. Norris und John Twiss Blake**, *Die Reaktionsfähigkeit von Atomen und Gruppen in organischen Verbindungen. V. Dritter Beitrag zur Kohlenstoff-Chlorbindung: Die Geschwindigkeiten der Reaktionen gewisser Derivate des Diphenylchlormethans mit Äthylalkohol.* (IV. vgl. vorst. Ref.) In einigen der untersuchten Verbb. war das Cl-Atom außerordentlich labil. Die Best. der sehr großen Rk.-Geschwindigkeiten gelang nur durch Messung der Konz. der reagierenden Stoffe mittels der Leitfähigkeit der Lsgg. Selbst hierbei war es nötig, die Beobachtungen gegen Ende der Rkk. zu machen. Wurde auf die Ergebnisse die von MORTON (S. 555) angegebene Methode angewendet, so wurden aus den Änderungen der Konz. zufriedenstellende Konstanten bis zu dem Punkte erhalten, wo über 80% der Substanzen reagiert hatten. Von den Substituenten hatte die CH<sub>3</sub>O- u. die C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O-Gruppe in *p*-Stellung den größten Einfluß hinsichtlich einer Vergrößerung der Rk.-Fähigkeit der C-Cl-Bindung. Die Geschwindigkeitskonstante der Rk. zwischen A. u. *p*-Phenoxydiphenylchlormethan war 31,6-mal so groß, als die des *Diphenylchlormethans*. Das *p*-Methoxyderiv. enthält eine derartig akt. C-Cl-Bindung, daß die wahre Geschwindigkeitskonstante der Rk. mit A. bisher nicht bestimmt werden konnte. Eine Prüfung der Rk. des Chlorids in *Isopropylalkohol* bei 0° deutet darauf hin, daß die C-Cl-Bindung im *p*-Methoxydiphenylchlormethan über 1000-mal so reaktionsfähig ist, als im Diphenylchlormethan. Sowohl das *p*-Phenoxy- als das *p*-Methoxyderiv. enthalten ein Cl-Atom, das gegen A. reaktionsfähiger ist, als das Cl-Atom im *Benzoylchlorid*. Die Rk.-Konstante mit *p*-Phenoxydiphenylchlormethan ist ca. 20-mal so groß, als dieselbe im Falle des Benzoylchlorids, wobei beide bei 25° bestimmt wurden. In diesen Fällen hat also ein einfach an den Ring in *p*-Stellung gebundenes O-Atom eine kräftigere Wrkg. auf die C-Cl-Bindung, als ein durch doppelte Bindung mit dem C-Atom, an dem auch das Cl-Atom sitzt, verknüpftes O-Atom. Diese Substitutionsprodd. eines Alkylchlorids sind reaktionsfähiger als Benzoylchlorid. Wird *p*-Methoxydiphenylchlormethan tropfenweise in k. W. gegeben, so entsteht das Carbinol in weniger als 1 Min. Unter gleichen Bedingungen reagiert Benzoylchlorid sehr langsam. Sowohl das *p*-Methoxy-, als das *p*-Phenoxyderiv. sind gefärbt. Es ist möglich, daß mol. Umlagerungen stattgefunden haben, so daß die Verbb. nicht die ihnen zugeschriebene Struktur haben oder mit chinoiden Formen im Gleichgewicht stehen. Reagiert aber die Methoxyverb. mit A., so wird das Cl-Atom unter Bldg. von HCl in n. Weise ersetzt.



Die gefärbten Chloride geben die farblosen Carbinole bei der Rk. mit W. Wird das H-Atom im Bzl.-Ring des Diphenylchlormethans durch Methyl oder Phenyl ersetzt, so wächst die Labilität der C-Cl-Bindung an. Es wurde daher geschlossen, daß  $\alpha$ -Naphthylphenylchlormethan mit A. schneller als Diphenylchlormethan reagiert. Die Konstante ersterer Rk. war ca. 7-mal so groß als die der letzteren Rk. Die Messungen wurden mit Lsgg. vorgenommen, die weniger als  $1/10$ -n. waren. Die Derivv. des Diphenylchlormethans wurden aus den entsprechenden Carbinolen durch Behandlung derselben mit HCl in PaC. oder Bzl. erhalten. Den Lsgg. wurde zur Bindung des gebildeten W. CaCl<sub>2</sub> zugesetzt. — *o*-Methyl-diphenylchlormethan. Aus *o*-Methyl-diphenylcarbinol (F. 93°). Farblose Blättchen, F. 40—40,5°. — *p*-Methoxydiphenylchlormethan. Durch Red. von *p*-Methoxybenzophenon mit Zn + NaOH in A. u. Behandeln des Carbinols (F. 59—60°) mit HCl. Rotes Öl. — *p,p'*-Dimethyl-diphenylchlormethan. Durch Red. von *p,p'*-Dimethylbenzophenon (F. 92°) analog vorst. Verb. u. Behandeln des Carbinols (F. 71°) mit HCl. Weiße Prismen aus PaC., F. 45—46°. — *p*-Phenoxydiphenylchlormethan. Durch Red. des *p*-Phenoxybenzophenons (F. 71°) u. Behandeln des *p*-Phenoxydiphenylcarbinols (weiße Rosetten, F. 75°) mit HCl. Blaßgelbe Nadeln, F. 49—50°. — *p*-Äthoxybenzophenon. Darst. aus Äthylbenzol u. Benzoylchlorid. Kp. 328—330°. Gibt bei der Oxydation *p*-Äthoxybenzoesäure vom F. 192°. — *p*-Äthoxydiphenylcarbinol. Durch Red. vorst. Verb. Weiße Nadeln, F. 33°. Gibt mit HCl das *p*-Äthoxydiphenylchlormethan als farblose Fl. vom Kp.<sub>12</sub> 122° mit leichtroter Fluorescenz. Verfestigt sich nicht bei —15°. — *o*-Methoxydiphenylchlormethan. Durch Überführen von *o*-Methoxybenzaldehyd (Kp. 241—242°) in *o*-Methoxydiphenylcarbinol (F. 139°) mittels der GRIGNARD-Rk. u. Behandeln desselben mit HCl. Schwach fleischfarbnes Öl. —  $\alpha$ -Naphthylphenylchlormethan. Aus  $\alpha$ -Naphthylphenylketon (F. 74°) durch Red. zum Carbinol (F. 85°) u. Behandeln mit HCl. Nadeln aus Lg., F. 64—64,5°. — *p*-Bromdiphenylchlormethan. Darst. des Carbinols aus *p*-Brombenzaldehyd nach GRIGNARD (F. 63°) u. Einw. von HCl. Farbloses Öl. — *m*-Methyl-diphenylchlormethan. Darst. des Carbinols (F. 52°) aus *m*-Bromtoluol u. Benzaldehyd u. Behandeln mit HCl. Farbloses Öl. — *m*-Chlordiphenylchlormethan. Aus *m*-Chlorbenzoylchlorid (Kp. 224—227°) wurde das *m*-Chlorbenzophenon (F. 81°) erhalten, das bei der Red. das Carbinol ergibt (F. 39 bis 40°). Mit HCl wurde das Chlormethan erhalten. Farbloses Öl, das sich bei —10° nicht verfestigt. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1808—12. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.)

KINDSCHER.

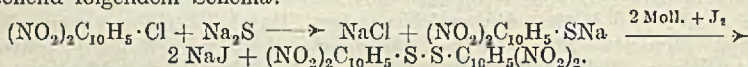
James F. Norris und Dwight V. Gregory, Die Reaktionsfähigkeit von Atomen und Gruppen in organischen Verbindungen. VI. Vierter Beitrag zur Kohlenstoff-Chlorbindung: Die Geschwindigkeiten der Reaktionen von Benzoylchlorid und einiger seiner Derivate mit Isopropylalkohol. (V. vgl. vorst. Ref.) Isopropylalkohol wurde gewählt, da die Rk.-Fähigkeit seines H-Atoms gering ist, so daß die Rk.-Geschwindigkeiten geringer u. leichter zu messen sind, als die Geschwindigkeiten der entsprechenden Rkk. mit A. Die Geschwindigkeiten wurden gemessen, indem von Zeit zu Zeit die Menge der gebildeten HCl bestimmt wurde. Auch hier geschah dies durch Best. der Leitfähigkeit der Lsgg. Höchste Genauigkeiten konnten nicht erzielt werden, da HCl u. Isopropylalkohol bei 25° langsam reagieren. Der Fehler beträgt aber nicht mehr als 2/10. Auch andere Fehler, die nicht vermieden werden konnten, drückten die Genauigkeit auf weniger als 10/100 herab. Es ergab sich, daß die Halogene die Rk.-Fähigkeit der C-Cl-Bindung anwachsen lassen, die Methylgruppe sie herabdrückt. Die Wrkg. dieser Substituenten beim Benzoylchlorid ist also umgekehrt wie beim Diphenylchlormethan. Die früheren Studien der Rkk. von Acyl- u. substituierten Alkylchloriden mit A. führten zu dem Schlusse, daß die Aktivierung eines Atoms in einer gegebenen Verb., die durch Substitution von H durch ein anderes Atom oder eine Gruppe bewirkt wird, durch die Natur des Substituenten u. des veränderten Mol. bestimmt wird. Wenn das negative Cl-Atom an Stelle von H im Benzoylchlorid tritt, so nimmt die Wrkg. des negativen O-Atoms im Chlorid an der veränderten Rk.-Fähigkeit des Acylchlorids teil. Die Labilität der Acyl-C-Cl-Bindung wächst an. Andererseits führt die kombinierte Wrkg. zu einem Abfall der analogen C-Cl-Bindung, wenn dasselbe negative Atom in das Diphenylchlormethan eingeführt wird, in dem das O-Atom des Acylchlorids durch das positivere H-Atom u. das Phenylradikal ersetzt ist. Im Falle der Einführung des positiven Methylradikals in die 2. Moll. ist die Wrkg. umgekehrt. Es scheint daher, daß die Labilität der C-Cl-Bindung anwächst, wenn entweder eine negative Gruppe (Cl oder NO<sub>2</sub>) in ein Mol. eingeführt wird, das negative Atome enthält, oder wenn eine positive Gruppe (CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> usw.) in ein Mol. eintritt, das positive Atome oder Gruppen



enthält. Die Labilität der C-Cl-Bindung fällt ab, wenn negative Substituenten in ein Mol. mit positiven Atomen oder Gruppen eingeführt werden. In beiden Reihen von Verb. wirkt Br kräftiger als Cl. Ersteres drückt die Rk.-Fähigkeit mehr als letzteres in den substituierten Alkylchloriden herab u. läßt sie in den Acylchloriden mehr ansteigen als Cl. — *Benzoylchlorid*. Kp. 197,2—197,3°. — *p-Chlorbenzoylchlorid*. Darst. aus der Säure, wie auch alle folgenden Verb. F. 239°. — *p-Brombenzoylchlorid*, F. 250—252°. — *p-Jodbenzoylchlorid*, F. 265—266°. — *p-Nitrobenzoylchlorid*, F. 240°. — *p-Methylbenzoylchlorid*, F. 179°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1813—16. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.)

KINDSCHER.

H. W. Talen, *Einwirkung einiger Schwefelverbindungen auf 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin, 1-Chlor-2,4,5-trinitronaphthalin und 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol*. (Vgl. C. 1928. I. 1768.) Zunächst wurde im Anschluß an die l. c. mitgeteilten Vers. die Einw. von  $\text{Na}_2\text{S}$  u.  $\text{Na}_2\text{S}_2$  auf die beiden genannten Naphthalinderiv. untersucht. — *2,4,2',4'-Tetranitrodinaphthyl-(I)-sulfid*,  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NO}_2)_2$  (II). Aus 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin (I) u. 0,5 Mol. kryst.  $\text{Na}_2\text{S}$  in sd. A. (einige Min.). Nach Ausziehen des Nd. mit W., A. u. Eg. hellgelbe Nadeln aus Acetanhydrid, F. 283° (Zers.), wl. — *2,4,2',4'-Tetranitrodinaphthyl-(I)-disulfid*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_2$ . Kann nicht aus I u.  $\text{Na}_2\text{S}_2$  (hergestellt aus  $\text{Na}_2\text{S}$  u. S) erhalten werden. Mit der berechneten Menge des Agens entsteht II, mit Überschuß scheint II reduziert zu werden. Die Darst. gelang jedoch entsprechend folgendem Schema:



W. alkoh. Lsg. von I schnell mit ebensolcher Lsg. von 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{S}$  versetzen, dunkelrote Lsg. nach 5 Min. mit W. verd. (es darf keine Trübung entstehen), konz. J-KJ-Lsg. zugeben, kochen, Nd. mit W. u. A. waschen, aus viel Eg. umkrystallisieren. Grünlichgelb, Dunkelfärbung bei 225°, explosive Zers. bei 230°. Das von ZINCKE u. KRÖLLPFEIFFER (LIEBIGS Ann. 408 [1915]. 285) beschriebene Prod. war wahrscheinlich ein Gemisch mit der folgenden Verb. — *2,4-Dinitro- $\alpha$ -thionaphthol*. Durch Ansäuern der wie vorst. erhaltenen wss.-alkoh. Lsg. des Na-Salzes. Gelber Nd., nach schnellem Isolieren u. Trocknen F. 117—118°, meist l., an der Luft zum Disulfid oxydabel. — *2,4,5,2',4',5'-Hexanitrodinaphthyl-(I)-sulfid*,  $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_{12}\text{N}_6\text{S}$ . Analog aus 1-Chlor-2,4,5-trinitronaphthalin. Aus viel Acetanhydrid gelb, Zers. bei 323°, meist unl. Dieselbe Verb. erhält man (wie oben) mit  $\text{Na}_2\text{S}_2$ .

Bei der Nachprüfung einer älteren Unters. von WILLGERODT hat BLANKSMA (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 20 [1901]. 408) festgestellt, daß bei der Einw. von K-Xanthogenat, Thioharnstoff u. Thiocarbanilid auf *2,4-Dinitrochlorbenzol* (III) 2 Verb. entstehen: *2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylsulfid* (IV), F. 195°, u. *disulfid* (V), bei 280° explodierend. Die Bldg. der beiden Verb. soll von der anwesenden S-Menge abhängen. Nach TAYLOR u. DIXON (C. 1924. I. 2680) soll dagegen aus III u. Thioharnstoff nur V entstehen, u. zwar infolge Luftoxydation von zunächst gebildetem *2,4-Dinitrothiophenol*. Dieses sollte sich mit überschüssig vorhandenem III zu IV kondensieren, d. h. die Bldg. von IV oder V sollte von dem Mengenverhältnis der reagierenden Substanzen abhängen. Vf. hat festgestellt, daß dies zutrifft. Kocht man je 1 Mol. III u. Na-Xanthogenat (d. h.  $\text{CS}_2 + \text{NaOC}_2\text{H}_5$ -Lsg.) in A. 10 Min., läßt über Nacht stehen u. behandelt den Nd. mit sd. A.-Aceton (1:1), so bleibt die Hauptmenge ungel. u. ist V; der Extrakt liefert IV. Dagegen entsteht aus 2 Moll. III u. 1 Mol. Xanthogenat fast nur IV. Je 1 Mol. III u. Thioharnstoff (1 Stde. kochen, dann wie vorst.) liefern etwa gleiche Mengen IV u. V, dagegen 1 Mol. III u. 2 Moll. Thioharnstoff vorwiegend V. Kocht man 2 Moll. III u. 1 Mol. Thiocarbanilid in A. 5 Stdn., so bildet sich kein Nd. Erst beim Erkalten u. weiter nach Einengen fällt *2,4-Dinitrodiphenylamin* (F. 157°) aus, darauf Spuren IV. Dieses scheidet sich in größerer Menge aus, wenn man die saure Mutterlauge mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  neutralisiert. Dieselben Prodd. entstehen aus 1 Mol. III u. 2 Moll. Thiocarbanilid, wobei ein Teil des letzteren unverändert bleibt. In beiden Fällen zerfällt Thiocarbanilid in Anilin,  $\text{CO}_2$  u.  $\text{H}_2\text{S}$ . — Kocht man je 1 Mol. I u. Na-Xanthogenat in A. 30 Min. u. läßt 2 Tage stehen, so fallen orangerote Nadeln u. ein gelbes Prod. aus. Trennung durch w. W., in welchem erstere l. sind. Rückstand ist II. Die orangeroten Nadeln sind *2,4-Dinitro- $\alpha$ -naphtholnatrium*; daraus mit Säure die freie Verb., F. 136°. Die Mutterlaugen scheiden nach einiger Zeit gelbe Nadeln aus, nach Umkrystallisieren aus A. F. 85°. Dieselben sind *2,4-Dinitrodinaphthyl-(I)-äthyl-disulfid*,  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Die Bldg. dieser Verb. läßt sich mit der Annahme



erklären, daß in einer Xanthogenatlg. ein Gleichgewicht zwischen  $C_2H_5O \cdot CS \cdot SNa$  u.  $C_2H_5S \cdot CO \cdot SNa$  besteht. — I u. Thioharnstoff liefern im Verhältnis 1:1 u. 1:2 nur II. Dies entspricht der schweren Bldg. des Disulfids (vgl. oben).

Um 2,4-Dinitronaphthylthiocyanat zu erhalten, wurde zuerst I mit KSCN in A. 3 Stdn. gekocht. Der ausgeschiedene Nd. war II, offenbar entstanden infolge Verseifung des erst gebildeten Thiocyanats in der stark alkal. Lsg. zu  $NH_3$ ,  $CO_2$  u. 2,4-Dinitro- $\alpha$ -thionaphthol u. Kondensation des letzteren mit I. Daher wurde das KSCN durch  $NH_4SCN$  ersetzt. Nach 10 Min. langem Kochen war dieses nicht mehr nachweisbar, u. es bildete sich kein Nd. Nach Einengen im Vakuum fiel ein Prod. von F. 116° (Zers.) aus, nach den Analysen wahrscheinlich ein Gemisch der gesuchten Verb. mit I. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 782—95. Leiden, Univ.)

LINDENBAUM.

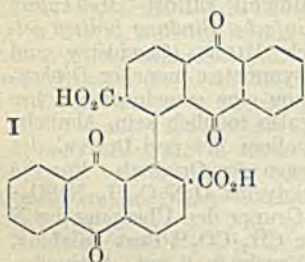
**William Hobson Mills** und **Kenneth Allan Caldwell Elliott**, *Molekulare Asymmetrie, die durch Hemmung der Rotation um eine einfache Bindung bedingt ist. Optisch aktives Benzolsulfo-8-nitro-1-naphthylglycin*. Nach MILLS (Chemistry and Industry Review 45 [1926]. 884) beruht die molekulare Asymmetrie mancher *Diphen-säuren* darauf, daß die Rotation der beiden Benzolkerne um eine gemeinsame Achse durch Substituenten in 6 u. 6' behindert ist. Es sollte also möglich sein, ähnliche Rotationsbehinderungen bei anderen Verb.-Klassen, vor allem bei peri-Derivv. des Naphthalins festzustellen. Vgl. die stereochem. Erörterungen des Originals. Für die Verss. wurde die Benzolsulfoverb. des 8-Nitro-1-naphthylglycins  $O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  gewählt, bei der einerseits die  $C_6H_5 \cdot SO_2$ -Gruppe den Übergang des N in den Ammoniumsalzzustand behindert, andererseits der  $CH_2 \cdot CO_2H$ -Rest Salzbldg. mit opt.-akt. Basen ermöglicht. Die Säure kann durch Brucin in 2 opt. Antipoden erhalten werden, die in Chlf.-Lsg. in monomolekularer Rk. Autoracemisation erfahren. Die Trennung beruht wahrscheinlich mehr auf „Aktivierung“ infolge verschiedener Autoracemisierungsgeschwindigkeit der beiden Brucinsalze, als auf einer Spaltung im engeren Sinn; dies folgt auch aus der teilweisen Spaltbarkeit der Säure durch Brucin ohne Ausscheidung einer festen Phase. Daß die opt. Aktivität wirklich auf Rotationsbehinderung u. nicht auf Asymmetrie des Naphthalinkerns beruht, geht daraus mit einiger Sicherheit hervor, daß unnitriertes Benzolsulfo-1-naphthylglycin nicht spaltbar ist; andererseits ist die Spaltung von Verb.  $RR'R'$  bisher noch nicht gelungen, so daß Asymmetrie des N-Atoms nicht in Frage kommt. — Benzolsulfonaphthylglycin ist viel leichter racemisierbar als die opt.-akt. Diphen-säuren, wahrscheinlich, weil die Entfernung zwischen den substituierten Atomen geringer ist als die diesen. Der Temp.-Koeffizient für die Racemisierungsgeschwindigkeit der Brucinsalze ist 3,27 für  $10^\circ$ , entsprechend einer Aktivierungswärme von 18500 cal.

1. *Benzolsulfamino-8-nitronaphthalin*,  $C_{16}H_{12}O_4N_2S$ . Aus 8-Nitro-1-naphthylamin u.  $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$  in Pyridin. Nadeln aus A., F. 198—199°. Ausbeute 81%. Daneben 70% 1-Dibenzolsulfamino-8-nitronaphthalin,  $C_{22}H_{16}O_6N_2S_2$ , Nadeln aus W., F. 199°. — N-Benzolsulfo-8-nitro-1-naphthylaminoessigsäureäthylester,  $C_{20}H_{14}O_6N_2S$ . Aus Benzolsulfaminonaphthalin, Bromessigester u.  $NaOC_2H_5$  in A. Krystalle aus A., F. 173°. Gibt beim Kochen mit Essigsäure u. verd.  $H_2SO_4$  N-Benzolsulfo-8-nitro-1-naphthylglycin,  $C_{18}H_{14}O_6N_2S$ , Nadeln aus Essigsäure, F. 214°. — *Brucinsalz der l-Säure* Bruc +  $C_{18}H_{14}O_6N_2S + H_2O$ , scheidet sich aus Acetonlsg. als Pulver aus. F. 195—196°.  $\alpha_{5461}^{13.5}$  in Chlf. (0,378 g in 50 ccm,  $l = 4$ )  $-3,86$  (Anfangsdrehung) bzw.  $-0,18^\circ$  (Enddrehung). Nach Entfernung des Brucins durch Behandlung mit verd.  $H_2SO_4$  zeigt die Chlf.-Lsg. der l-Säure  $\alpha_{5161}^{11.9} = -3,50$  (Anfangsdrehung,  $-0,02$  (Enddrehung,  $l = 4$ )). — Wird das Brucinsalz der l-Säure in sd. Methanol gel., so scheidet sich beim Abkühlen das *Brucinsalz der d-Säure* Bruc +  $C_{18}H_{14}O_6N_2S + 3 H_2O$  (Nadeln) aus, das beim Umkrystallisieren aus Aceton wieder in das Brucin-Salz übergeht. Drehung des d-Salzes in Chlf. (0,395 g in 50 ccm,  $l = 4$ )  $\alpha_{5461}^{11.9} = +3,25^\circ$  (Anfangsdrehung) bzw.  $-0,18^\circ$  (Enddrehung); die Chlf.-Lsg. der d-Säure hat  $\alpha_{5461}^{15.9} = +4,19$  (Anfangsdrehung) bzw.  $-0,05$  (Enddrehung). Eine mit 0,183 g inakt. Säure versetzte Lsg. von 0,221 g Brucin in 50 ccm Chlf. hat Anfangsdrehung ( $l = 4$  cm)  $\alpha_{5461}^0 = -0,78^\circ$ , Enddrehung bei  $1,5^\circ - 0,22^\circ$ , bei  $14^\circ - 0,43^\circ$ , der Endwert geht auf weiteren Säurezusatz noch mehr zurück. Bldg. freier d-Säure wurde durch einen Extraktionsvers. nachgewiesen. *Benzolsulfon-1-naphthylamid*. Aus 1-Naphthylamin u. Benzolsulfochlorid in Pyridin. F. 170—171°. Daraus mit Bromessigester u.  $NaOC_2H_5$  in A. *Benzolsulfo-1-naphthylaminoessigsäureäthylester*,  $C_{20}H_{19}O_4NS$ , Prismen, F. 89°. Gibt mit Essigsäure u. verd.  $H_2SO_4$  *Benzolsulfo-1-naphthylglycin*,  $C_{18}H_{15}O_4NS$ , Nadeln aus Essigsäure, F. 188—189°. Gibt ein bei  $230^\circ$  schm. Chininsalz; opt. Trennung



ist weder mit Chinin noch mit Brucin zu erreichen. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1291—1302. Cambridge, Univ.) OSTERTAG.

**Richard Kuhn und Otto Albrecht**, *Über einen optisch aktiven Küpenfarbstoff ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom; d- und l-1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure. Zur Stereochemie aromatischer Verbindungen*. VI. (Vgl. C. 1928. I. 54.) Die von KENNER (C. 1922. III. 1083) an o-substituierten Diphensäuren entdeckte Spiegelbildisomerie läßt sich auch an der als o,o'-Disubstitutionsprod. der Diphensäure aufzufassenden 1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure (I) verwirklichen. Mittels des primären Chininsalzes läßt sich diese Dicarbonsäure in ihre opt. Antipoden spalten. Dies beweist, daß die beiden Anthrachinonreste nicht in ein u. derselben Ebene liegen können. Die Ursache der räumlichen Einstellung ist entsprechend den Darlegungen



für die substituierten Diphensäuren (C. 1927. II. 937) in Raumbeanspruchung u. Feldwrkg. der einzelnen Atomgruppen zu suchen. In dieser Dicarbonsäure liegt die erste Verb. dieser Art vor, die frei von N- u. Halogenatomen ist, außerdem ist es der erste opt.-akt. Küpenfarbstoff. Bei der Verkopfung mit Na-Hydrosulfit in alkal. Lsg. bleibt das Drehungsvermögen erhalten. Dagegen blieb ein Vers., aus der Küpe von d,l-Dianthrachinonyldicarbonsäure Viscose u. Wolle asymm. anzufärben, ohne Erfolg.

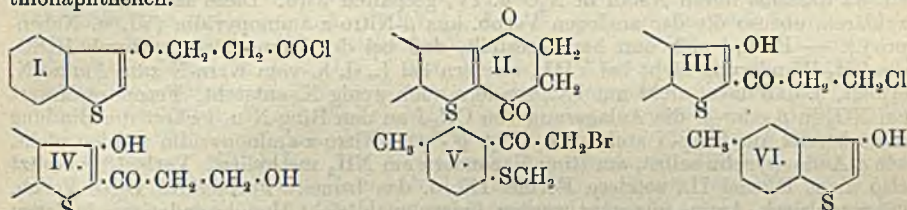
Versuche. Darst. u. Reinigung der 1,1'-Dianthrachinonyldicarbonsäure-2,2' wurde nach SCHOLL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 40 [1907]. 1691. 43 [1910]. 346), sowie SCHOLL u. TÄNZER (C. 1924. I. 324) ausgeführt. Die Zerlegung in die opt.-akt. Komponenten gelingt mit Hilfe des sauren Chininsalzes. Chininsalz der 1,1'-Dianthrachinonyldicarbonsäure-2,2', Zers.-Punkt 193°, corr.,  $[\alpha]_D^{18} = -110,7^\circ$ , in Pyridin, in A. ll. Das in A. wl. Chininsalz der d-1,1'-Dianthrachinonyldicarbonsäure-2,2' zeigte F. 249—250°, corr., Zers.,  $[\alpha]_D^{18} = +369^\circ$ , in Pyridin. Die Zerlegung der Chininsalze geschah durch Erwärmen mit 2-n. HCl. l-1,1'-Dianthrachinonyldicarbonsäure-2,2',  $[\alpha]_D^{18} = -237^\circ$ , in  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, F. unscharf, Sintern von 184° an. d-1,1'-Dianthrachinonyldicarbonsäure-2,2',  $[\alpha]_D^{19} = +346^\circ$  in  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, F. auffallend unscharf, Sintern von 184° an. d,l-Säure, durch Zusammenmischen der d- u. l-Säure, F. 351—353°, Zers. — Bei den Racemisierungsvers. zeigte sich die außergewöhnliche Stabilität der d- u. l-Säure. Der Rückgang des Drehungsvermögens war erst bemerkbar, wenn schon Anzeichen der Zers. vorlagen. (LIEBIGS Ann. 464. 91—100. Zürich, Techn. Hochschule.) FIEDLER.

**J. E. Zanetti**, *Ester des  $\alpha$ -Tetrahydrofurfurylalkohols*. (Vgl. C. 1926. II. 29.) Die Einführung von 4 H-Atomen in den Furanring macht die Deriv. des so hydrogenierten Ringes sehr beständig. So ist  $\alpha$ -Tetrahydrofurfurylalkohol eine sehr beständige Verb., die im Gegensatz zum  $\alpha$ -Furfurylalkohol unbegrenzte Zeit farblos bleibt. Auch ist die Tetrahydroverb. gegen Mineralsäuren sehr unempfindlich, so daß die gewöhnlichen Esterifizierungsmethoden zur Darst. der Ester angewendet werden können. Es wurden HCl-Gas u.  $H_2SO_4$  in A., sowie die Säurechloride u. -anhydride zur Darst. der Ester angewendet. Die Ausbeuten waren gut (80% u. mehr), mit Ausnahme beim  $\alpha$ -Tetrahydrofurfurylfuroat, sofern  $H_2SO_4$  als Kondensationsmittel verwendet wurde (50%). Die dargestellten Ester sind farblose Fll. mit schwachem, charakterist. Geruch der angewendeten Säuren. Das Benzoat u. Furoat sind geruchlos. Sie sind unl. in W. mit Ausnahme des Acetats, l. in A., Ä. u. Chlf. Sie sind sehr beständig u. können unter Atmosphärendruck dest. werden. Liegt aber der Kp. über 200°, so färben sich die Destillate beim Stehen. Die hochsd. Ester wurden daher unter vermindertem Druck dest. — Essigsäure- $\alpha$ -tetrahydrofurfurylester,  $C_7H_{12}O_3$ . Kp.<sub>753</sub> 194—195°;  $d_{20}^{20} = 1,061$ . — Propionsäure- $\alpha$ -tetrahydrofurfurylester,  $C_8H_{14}O_3$ . Kp.<sub>3</sub> 85—87°; Kp.<sub>758</sub> 204—207°;  $d_{20}^{20} = 1,044$ . — n-Buttersäure- $\alpha$ -tetrahydrofurfurylester,  $C_9H_{16}O_3$ , Kp.<sub>4</sub> 102—104°; Kp.<sub>759</sub> 225—227°;  $d_{20}^{20} = 1,012$ . — Valeriansäure- $\alpha$ -tetrahydrofurfurylester,  $C_{10}H_{18}O_3$ , Kp.<sub>2</sub> 97—99°; Kp.<sub>760</sub> 238—240°;  $d_{20}^{20} = 0,999$ . — Benzoesäure- $\alpha$ -tetrahydrofurfurylester,  $C_{12}H_{14}O_3$ , Kp.<sub>2</sub> 138—140°; Kp.<sub>759</sub> 300—302°;  $d_{20}^{20} = 1,137$ . — Brenzschleimsäure- $\alpha$ -tetrahydrofurfurylester,  $C_{11}H_{12}O_4$ , Kp.<sub>3</sub> 136—138°;  $d_{20}^{20} = 1,194$ . (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1821—22. New York, Univ.) KINDSCHER.

**F. Krollpfeiffer und K. Schneider**, *Über das 2,3-Thionaphthen-4-oxo- $\gamma$ -pyran-5,6-dihydrid*. Diese Verb. (II.) entsteht durch Einw. von  $AlCl_3$  auf das Säurechlorid I,



dessen Säure vom 3-Oxythionaphthen aus leicht zugänglich ist. Formel II. ist dadurch gesichert, daß die Verb. auch durch HCl-Abspaltung aus III. erhalten werden kann. III. wird aus 3-Methoxythionaphthen u.  $\beta$ -Chlorpropionylchlorid dargestellt. Unter Verwendung anderer Säurechloride gelangt man allgemein zu 2-Acyl-3-oxythionaphthenen, von denen einige bereits von SMILES u. Mitarbeitern (C. 1924. II. 30 u. frühere Arbeiten) auf anderem Wege bereitet worden sind. — Durch w. Alkali wird II. leicht gel., u. zwar unter Aufspaltung zu IV., denn dieselbe Verb. entsteht durch Einw. von Alkali auf III., u. sie zeigt auch die für die 2-Acyl-3-oxythionaphthene typ.  $\text{FeCl}_3$ -Rk. Diese leichte Aufspaltung von II. ist deshalb bemerkenswert, weil der gleiche Ring im Chromanon u. seinen Derivv. sehr beständig ist (vgl. ARNDT u. KÄLLNER, C. 1924. I. 1198; KROLLPFEIFFER u. SCHULTZE, C. 1924. I. 1380). — Während ferner die Chromanone leicht mit Benzaldehyd u. Br reagieren, liefert II. kein Benzylidenderiv. u. erst mit unverd. Br ein Bromderiv., dessen Br durch sd. Dimethylanilin nicht eliminiert wird, u. welches mit Alkali ein Prod. liefert, dessen Analysen u. Eigg. einem Bromderiv. von IV. entsprechen. Das Br scheint also in den Benzolkern eingetreten zu sein. — Verss. zum Aufbau solcher Verbv. aus bromierten Oxythionaphthenen waren bisher erfolglos. Doch wurde hierbei die auffallende Beobachtung gemacht, daß der *o*-[ $\omega$ -Bromaceto]-*p*-thiokresolmethyläther (V.) u. das entsprechende Jodderiv. sehr leicht  $\text{CH}_3\text{Br}$  bzw.  $\text{CH}_3\text{J}$  abspalten u. in VI. übergehen. Auch die homologe  $\alpha$ -Brompropionylverb. spaltet Bromalkyl ab, aber die hierbei entstehenden Rk.-Prod. sind noch nicht erkannt worden. Dagegen zeigt der V. analoge *O*-Ather diese Rk. nicht, entsprechend der viel geringeren Neigung zur Bldg. von Cumaranonen als von Oxythionaphthenen.



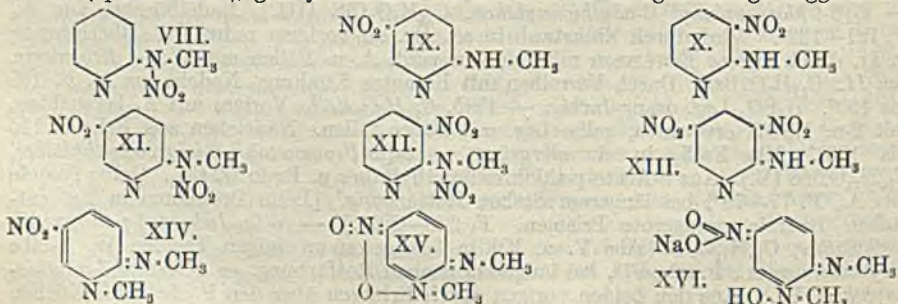
Versuche.  $\beta$ -[Thionaphthenyl-(3-oxy)-propionsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$  (nach I.). Mischung von 3-Oxythionaphthen u. ca. 45%ig. KOH unter Kühlung mit konz. wss.  $\beta$ -Chlorpropionsäurelsg. versetzen, kurz erwärmen, ansäuern. Prismen aus A., F. 164 bis 165°. — 2,3-Thionaphthen-4-oxo- $\gamma$ -pyran-5,6-dihydrid,  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$  (II.). Darst. analog der des Chromanons (ARNDT u. KÄLLNER, l. c.), benzol. Schicht mit eisk. NaOH ausschütteln. Kp.<sub>12</sub> ca. 205°, Nadelbüschel aus A., F. 144—145°, unl. in k. wss. NaOH.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. gelb. — 2-[ $\beta$ -Oxypropionyl]-3-oxythionaphthen,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$  (IV.). Durch Lösen von II. oder III. in w. verd. NaOH u. Ansäuern der gelben Lsg. Gelbliche Nadeln aus Bzl., F. 129—130°. Mit  $\text{FeCl}_3$  in A. olivgrün. — Bisphenylcarbamal,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$ . Mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ . Nadelbüschel aus Eg., F. 148—150°. — Darst. der folgenden Verbv. aus 3-Methoxythionaphthen, Säurechlorid u.  $\text{AlCl}_3$  in sd.  $\text{CS}_2$  (2 Std.). Sie geben mit  $\text{FeCl}_3$  in A. olivgrüne Färbungen. — 2-Acetyl-3-oxythionaphthen, F. 82° (SMILES). — 2-Benzoyl-3-oxythionaphthen, goldgelbe Nadeln oder rote Krystalle aus A., F. 118—119° (SMILES). Phenylhydrazon, orangefarbige Blättchen aus A., F. 167 bis 168°. — 2-Propionyl-3-oxythionaphthen,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$ , Kp.<sub>15</sub> 183°, Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 73—74°. Semicarbazon,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$ , gelbliche Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 188—189°. — 2-[ $\beta$ -Chlorpropionyl]-3-oxythionaphthen,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{ClS}$  (III.), Nadelbüschel aus A., F. 121—122°. Wird durch Zinkstaub in sd. Eg. zu vorigem reduziert. Überführung in II. durch kurzes Erwärmen mit Soda in verd. A. u. Fallen mit W. — Bromderiv. von II.,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{BrS}$ . Durch Verreiben mit Br unter Kühlung. Nadeln aus A., F. 189 bis 190°.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. orangefarbig. — Verb.  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{BrS}$ . Voriges mit A. befeuchten, mit 2-n. NaOH erwärmen, gelbe Lsg. mit Säure fällen. Nadelchen aus Bzl., F. 135 bis 136°. Mit  $\text{FeCl}_3$  in A. olivgrün. — *o*-[ $\omega$ -Bromaceto]-*p*-thiokresolmethyläther,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OBrS}$  (V.). Aus *o*-Aceto-*p*-thiokresolmethyläther u. Br in w.  $\text{CS}_2$ . Gelbe Nadeln aus A., F. 77—78°, bei längerem Stehen Rotfärbung. [Beim Bromieren in Eg. entstehen Br-freie orangefarbene Prismen, F. 226—227°.] — *o*-[ $\omega$ -Jodaceto]-*p*-thiokresolmethyläther,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OJS}$ . Aus V. u. KJ in k. Aceton u. einigen Tropfen W. Gelbe Krystalle aus A., F. 86—87°, bei längerem Stehen Rotfärbung. — 5-Methyl-3-oxythionaphthen (VI.). Aus den beiden vorigen durch Erhitzen über den F., halbst. Kochen



in Eg. oder Toluol oder Dampfdest. Daneben bildet sich etwas 5,5'-Dimethylthioindigo. — *o*-Propionyl-*p*-thiokresolmethyläther,  $C_{11}H_{14}OS$ . Aus *p*-Thiokresolmethyläther, Propionylchlorid u.  $AlCl_3$ . Kp.<sub>10</sub> 176—177°, Prismen aus A., F. 42—43°. —  $\alpha$ -Bromopyridin,  $C_5H_4BrN$ , gelbliche Nadeln aus A., F. 98°. Gibt bei der Dampfdest. ein Br-freies gelbes Öl. Zerlegung mit 2-n. NaOH in wenig alkalium. Prod., aus A. mikrokrystallin., F. 199°, u. viel alkalil. Prod. von Kp.<sub>10</sub> 165°. Aus letzterem mit PAe. wenig festes Prod., gelbe Prismen aus Lg., F. 126—127°, von der Zus.  $C_{10}H_{10}O_2S$  in alkal. Lsg. durch  $K_3FeCy_6$  nicht gefällt. Mit PAe. nicht erstarrender Rest gibt in alkal. Lsg. mit  $K_3FeCy_6$  käsigen Nd., aus A., F. 182°. — *o*-[*o*-Bromaceto]-*p*-kresolmethyläther,  $C_{10}H_{11}O_2Br$ , Nadeln aus Lg., F. 74—75°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1284—91. Marburg, Univ.)

LINDENBAUM.

**A. Tschitschibabin** und **A. Kirssanow**, *Über Nitroderivate von methylierten Formen des  $\alpha$ -Aminopyridins*. II. (I. vgl. C. 1925. II. 2318.) [Die Ziffern I. bis VII. beziehen sich auf die Formeln der 1. Mitt. D. Ref.] Für das bei 181° schm. Methylierungsprod. des  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -aminopyridins schien Formel II. gesichert, weil die Einw. von  $CH_3J$  auf  $\alpha$ -Aminopyridin analog verläuft u. weil es auch durch Isomerisierung von I., dessen Konst. feststeht, erhalten wird. Daher wurde die Bldg. der Verb. 181° aus  $\alpha$ -Methylaminopyridin damit erklärt, daß bei der Isomerisierung von VIII.  $CH_3$ -Wanderung eintritt. War Formel II. richtig, so sollte das Nitrierungsprod. von F. 59 bis 60° Formel III. besitzen, welche jedoch mit der alkal. Spaltung unter Rückbildg. der Verb. 181° unvereinbar ist. Formel III. kommt aber zweifellos dem bei 182° schm. Hauptmethylierungsprod. (Nebenprod. ist Verb. 59—60°) des  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -nitraminopyridins zu, da dasselbe durch Alkali in  $N_2O$  u. IV. gespalten wird. Diese Isomerie war aufzuklären, ebenso die der analogen Verb. aus  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -aminopyridin (VI. u. Nebenprod.). — Es hat sich nun herausgestellt, daß bei der Isomerisierung durch  $H_2SO_4$  die  $CH_3$ -Wanderung nicht bei VIII., sondern bei I., d. h. vom Kern-N zum Amino-N, erfolgt, u. daß dabei nicht nur IX., sondern auch wenig X. entsteht. Ferner ersichert ein  $NO_2$  in  $\beta$  oder  $\beta'$  die Anlagerung von  $CH_3J$  an den Ring-N u. lockert die Bindung eines bereits am Ring-N stehenden  $CH_3$ .  $\beta'$ - u.  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -aminopyridin werden nicht, wie  $\alpha$ -Aminopyridin selbst, am Ring-N, sondern am  $NH_2$  methyliert. Verb. 181° besitzt also nicht Formel II., sondern Formel IX. u. das Isomere Formel X. Diese Verb. können als sek. Amine nitrosiert werden, liefern auch leicht Monobromderiv., in denen das Br zweifellos die  $\beta$ - bzw.  $\beta'$ -Stellung einnimmt. Ferner werden sie durch Alkalien unter Abspaltung von  $CH_3 \cdot NH_2$  in Nitrooxyppyridine übergeführt, wodurch ihre Konst. gesichert ist. — Die Nitrierungsprod. von IX. u. X. besitzen die Formeln XI. u. XII; sie sind die Isomeren von III. u. VI. — Auch III. u. VI. werden durch  $H_2SO_4$  unter  $NO_2$ -Verschiebung u.  $CH_3$ -Wanderung isomerisiert. Dabei wird teilweise  $NO_2$  abgespalten, so daß z. B. III. die Verb. XIII. u. IX. liefert. Dagegen verläuft die Isomerisierung der im  $NH_2$  methylierten Verb. VIII., XI. u. XII. ohne  $CH_3$ -Wanderung. VIII. liefert dasselbe Gemisch von IX. u. X. wie I.; XI. u. XII. liefern XIII. — Während  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -oxy- u.  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -chlorpyridin auch bei 130° kein  $CH_3J$  addieren, gibt  $\beta$ -Nitropyridin schon bei 100° das *Jodmethylat* [Nadeln oder Prismen aus A., Schwärzung ab 190°, F. 203° (Zers.)]. — IX. reagiert viel leichter mit  $CH_3J$  als  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -aminopyridin. Dabei bildet sich nur sehr wenig  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -dimethylaminopyridin (dieses vgl. TSCHITSCHIBABIN u. KNUNIANZ, C. 1928. I. 1772). Hauptprod. ist das *Jodmethylat* von IX. Die aus diesem erhaltliche Base entspricht in ihrer Zus. der Formel XIV. u. kann auch durch Nitrieren des N-Methyl- $\alpha$ -pyridonmethylimids dargestellt werden (spätere Mitt.), gibt jedoch mit W. u. besonders Laugen farbige Lsgg. Diese





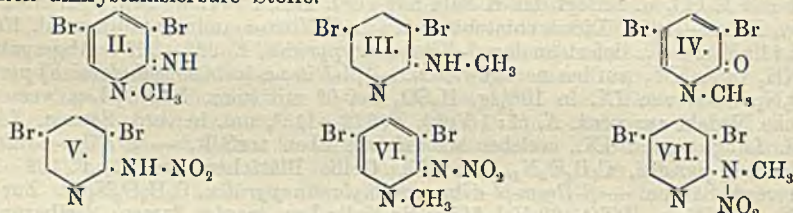
Eig. wird besser durch die tautomere chinoide Formel XV. erklärt. Das Na-Salz z. B. erhält dann Formel XVI. (vgl. dazu C. 1928. I. 1043). — Durch sd. W. wird XV. nach 2 Richtungen zers., die Hauptmenge zu IX. u.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , der Rest zu IV. u.  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ . Sämtliche Spaltprod. wurden nachgewiesen.

Versuche.  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -methylaminopyridin (IX.). Aus  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -aminopyridin u.  $\text{CH}_3\text{J}$  bei  $120^\circ$ . F.  $181^\circ$ . —  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -methylaminopyridin,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_3$  (X.). Ebenso aus  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -aminopyridin. Rohprod. in W. mit  $\text{NaHSO}_3$  entfärben, Filtrat mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  fallen. Goldgelbe Blättchen aus PAe., F.  $63$ – $64^\circ$ ,  $\text{Kp}_{740}$   $262$ – $262,5^\circ$ , jodoformähnlich riechend, sehr flüchtig, auch mit W.- u. A.-Dämpfen, zl. in W. (stark gefärbt), l. in Säuren (farblos). — Isomerisierung von I. durch Lösen in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $-5^\circ$  u. Stehen bei  $0^\circ$ , dann Raumtemp. In Eiswasser gießen, mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  fallen, mit A. trennen. Hauptprod. IX., Nebenprod. X. —  $\alpha$ -[Methylnitramino]-pyridin,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_3$  (VIII.). Aus  $\alpha$ -Methylaminopyridin in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,5) bei nicht über  $2^\circ$ , wss. Lsg. mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  fallen. Blättchen aus PAe. (stark kühlen), F.  $30$ – $31^\circ$ , zl. in W., unl. in Alkalien, ll. in Säuren. — Isomerisierung von VIII. wie die von I., verläuft viel glatter. Beim Gießen in Eiswasser fällt ein wenig des unten beschriebenen Nitrosoderiv. von IX., F.  $112$ – $113^\circ$ , aus, entstanden durch gebildete  $\text{HNO}_2$ . — Kocht man IX. 4 Stdn. mit  $5\%$ ig.  $\text{NaOH}$  (bei stärkerer Lauge völlige Zers.), sättigt mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  u. zerlegt das K-Salz mit verd.  $\text{HCl}$ , so erhält man  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -oxy-pyridin, F.  $190$ – $191^\circ$ . Dieses entsteht auch aus  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -aminopyridin u. sd.  $10\%$ ig.  $\text{NaOH}$  (40 Min.). X. liefert analog  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -oxy-pyridin, F.  $221$ – $222^\circ$ . Abgespaltenes  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$  bzw.  $\text{NH}_3$  wurden nachgewiesen. —  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -[nitrosomethylamino]-pyridin,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4$ . Lsg. von IX. in  $10\%$ ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $0^\circ$  mit konz.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. versetzen. Gelbliche Nadeln aus verd. A. (1:1 Vol.), F.  $112$ – $113^\circ$ , unl. in verd. Säuren. Liefert mit sd. Lauge zuerst IX., welches sodann wie oben zerfällt. —  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -[nitrosomethylamino]-pyridin,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4$ . Aus X. Gelbe Blättchen aus A., F.  $102$ – $103^\circ$ , unl. in verd. Säuren. —  $\beta$ -Brom- $\beta'$ -nitro- $\alpha$ -methylaminopyridin,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}$ . Zur Lsg. von IX. in  $10\%$ ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20 Vol.-%ig. Br-NaBr-Lsg. tropfen lassen. Gelbgrünliche Nadeln aus viel W., F.  $163$ – $164^\circ$ , unl. in verd. Säuren. —  $\beta'$ -Brom- $\beta$ -nitro- $\alpha$ -methylaminopyridin,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}$ . Aus X. Gelbe Nadeln aus A., F.  $149$ – $150^\circ$ , unl. in verd. Säuren. —  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -[methylnitramino]-pyridin (XI.). Darst. aus IX. vgl. 1. Mitt. F.  $59$ – $60^\circ$ . —  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -[methylnitramino]-pyridin,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4$  (XII.). Aus X. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,5) bei  $-5^\circ$ , dann  $0^\circ$ . Hellgelbe Nadeln aus PAe., F.  $89^\circ$ , erst bei  $105^\circ$  klar, unl. in Alkalien u. verd. Säuren. — Methylierung des  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -nitroaminopyridins wurde wiederholt. Lsg. in verd.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mehrfach mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  geschüttelt, getrocknetes Prod. wiederholt mit sd. PAe. ausgezogen. Die eingeeinten Auszüge liefern XI., ungel. Rückstand (Hauptprod.) ist III. —  $\beta,\beta'$ -Dinitro- $\alpha$ -methylaminopyridin,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_4$  (XIII.). Aus XI. u. XII. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aus XI. erst auf sd. W.-Bad (1 Stde.), aus XII. schon bei Raumtemp. (1 Tag). Gelbe Blättchen aus A., F.  $147$ – $148^\circ$ , unl. in Alkalien u. verd. Säuren. — Erhitzt man III. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 Stde. auf sd. W.-Bad, gießt in Eiswasser, gibt  $\text{NH}_4\text{OH}$  zu u. behandelt den Nd. mit 2-n.  $\text{HCl}$ , so bleibt reichlich XIII. zurück, u. die Lsg. liefert etwas IX. Läßt man aber die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. 1 Tag in Eis stehen, so entsteht hauptsächlich IX. — V. wird in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 Tag) glatt isomerisiert zu  $\beta,\beta'$ -Dinitro- $\alpha$ -aminopyridin, citronengelbe Nadeln aus A., F.  $190$ – $191^\circ$ . Diese Umlagerung erfolgt leichter als die der isomeren  $\beta'$ -Nitroverb. (TSCHITSCHIBABIN u. RASORENOW, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 47 [1915]. 1286). —  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -methylaminopyridin-jodmethylat,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3\text{J}$ . Aus IX. u.  $\text{CH}_3\text{J}$  ( $125^\circ$ , 2 Stdn.). Hellgelbe Nadeln aus A., F.  $225^\circ$  (Zers.). — Verb.  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_3$  (XV.). Aus der wss. Lsg. des vorigen mit  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Das hellgelbe, kristallin. Prod. von F.  $149,5$ – $150,5^\circ$  ist schon rein. Goldgelbe Nadeln aus W. (höchstens 1 Min. kochen!) oder A., ll. in verd. Säuren (farblos), langsam l. in verd. Laugen (tieforange). Gibt man aber zur frisch gefällten Substanz einen Tropfen Lauge, so tritt sofort Lsg. ein. Aus den alkal. Lsgg. kann die Substanz, wenn Erwärmung vermieden wird, unverändert wieder abgeschieden werden, aus den sauren Lsgg. auch nach Erhitzen. — Nachtrag: Auch  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -dimethylaminopyridin wird durch sd.  $5\%$ ig.  $\text{NaOH}$  in  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  u.  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -oxy-pyridin gespalten. —  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -[methylacetamino]-pyridin,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$ . Aus IX. mit Acetanhydrid ( $100^\circ$ , 1 Stde.). Nadeln aus A., F.  $99^\circ$ , unl. in k. verd. Säuren u. Alkalien, beim Kochen schnell verseift. — X. wird unter gleichen Bedingungen nicht acetyliert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1223–35.) LINDENBAUM.

A. Tschitschibabin und A. Kirssanow, Einige Reaktionen von Bromderivaten des  $\alpha$ -Aminopyridins. Es wird untersucht, ob beim Methylieren von Halogenderiv.



des  $\alpha$ -Aminopyridins u. beim Nitrieren der gebildeten Methylderiv. ebenfalls die im vorst. Ref. aufgeklärten anormalen Erscheinungen auftreten.  $\beta, \beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -aminopyridin (I) liefert mit  $\text{CH}_3\text{J}$ , wie  $\alpha$ -Aminopyridin selbst, hauptsächlich II. u. nur wenig III. Zur Sicherstellung der Konst. wurde III. auch aus dem Na-Deriv. von I mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  u. durch Bromieren von  $\alpha$ -Methylaminopyridin dargestellt. III. liefert als sek. Amin ein Nitrosoderiv., während II. durch  $\text{HNO}_2$  in IV. übergeführt wird. — I, II. u. III. werden in n. Weise zu V., VI. u. VII. nitriert. VI. u. VII. (VI. als Hauptprod.) werden auch durch Methylierung von V. erhalten. VI. wird durch Laugen in bekannter Weise in  $\text{N}_2\text{O}$  u. IV. gespalten. — Die Einw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf V., VI. u. VII. hat folgendes ergeben: Obwohl bei der Nitrierung von I neben V. etwas  $\beta'$ -Nitro- $\beta$ -brom- $\alpha$ -aminopyridin entsteht, konnte eine solche Verdrängung von Br durch  $\text{NO}_2$  bei der Einw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf die fertigen Verbb. V. u. VII. nicht nachgewiesen werden. Ein Teil derselben wird zu I u. III. denitriert, aus einem anderen Teil werden die Seitenketten abgespalten unter Bldg. von  $\beta, \beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -oxyppyridin (F. 208°). Infolge einer Nebenrk. (Red. von  $\text{HNO}_3$  zu  $\text{HNO}_2$ ) bildet sich außerdem eine gewisse Menge des Nitrosoderiv. von III. Auf VI. wirkt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ebenso ein, indem entweder Denitrierung zu II. oder Spaltung zu IV. erfolgt.  $\text{CH}_3$ -Wanderung tritt hier nicht ein. Übrigens verlaufen diese Rkk. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sehr wenig glatt; stets tritt Br auf, u. es bilden sich reichlich unkrystallisierbare Stoffe.



Versuche.  $\beta, \beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -aminopyridin (I). Nach TSCHITSCHIBABIN u. TJASHELOWA (C. 1923. III. 1021) mit ca. 5% Br-Überschuß. F. 105°. —  $\beta, \beta'$ -Dibrom- $N$ -methyl- $\alpha$ -pyridonimid,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{Br}_2$  (II.). I mit  $\text{CH}_3\text{J}$  1 Stde. auf 100° erhitzen,  $\text{CH}_3\text{J}$  entfernen, Prod. in sd. Ä. lösen. Beim Erkalten ausfallendes Krystallpulver (Mutterlauge vgl. unten) ist das Hydrojodid,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{Br}_2\text{J}$ , grünliche Nadelchen mit  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  aus W., Dunkelfärbung ab 200°, F. 218—219° (Zers.). Daraus durch Zerlegen mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  u. offenes Ausschütteln mit Bzl. freies II., hellgelbe Nadeln aus PAe., F. 99—100°, zl. in W., ll. in verd. Säuren, auch Essigsäure. Die aus W. erhaltenen Blättchen sind an der Luft viel oxydabler als die aus PAe. erhaltenen Krystalle. Peroxydhaltiger Ä. verwandelt II. in ein rotbraunes Harz. —  $\beta, \beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -methylaminopyridin,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{Br}_2$  (III.). 1. Alkoh. Mutterlauge obigen Hydrojodids verdampfen, mit Soda u. etwas Bisulfit erwärmen, ausäthern, Ä.-Rückstand zur Entfernung von II. mit 10% Essigsäure erwärmen, Prod. in PAe. aufnehmen. 2. I in sd. Ä. erst mit  $\text{NH}_2\text{Na}$ , dann mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  umsetzen, etwas 10%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zugeben, äth. Lsg. verdampfen, mit Essigsäure, dann PAe. reinigen. 3. (Beste Darst.) Lsg. von  $\alpha$ -Methylaminopyridin in 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit starker Br-KBr-Lsg. versetzen, auf 60° erwärmen, schließlich kochen, etwas Bisulfit zugeben, mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  alkalisieren, ausäthern. Blättchen aus verd. Ä., F. 56,5—57°, Kp. 137—138°, angenehm riechend, mit W.-Dampf flüchtig. —  $\beta'$ -Brom- $\alpha$ -methylaminopyridin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Br}$ . Wie vorst. unter 3, jedoch mit der halben Menge Br. Prismen aus PAe., F. 70—71°. —  $\beta, \beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -[methylnitrosamino]-pyridin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_3\text{Br}_2$ . Aus III. in 4%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{NaNO}_2$  bei 0°. Nadeln aus verd. Ä. oder Bzl., F. 56 bis 57°, unl. in Alkalien u. verd. Säuren. —  $\beta, \beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -[methylnitramino]-pyridin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}_2$  (VII.). Aus III. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) bei nicht über 5°, nach 1 Stde. auf Eis. Blättchen aus PAe., F. 100—101°, wl. in W., unl. in Alkalien u. verd. Säuren, schwach riechend, mit W.-Dampf wenig flüchtig. —  $\beta, \beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -nitraminopyridin,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}_2$  (V.). Aus I in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,5) bei nicht über 0°, nach 1 Stde. in Eiswasser, wobei starker Br-Geruch auftritt. Gelbe Nadeln aus W., F. 123° (Zers.), ll. in Laugen,  $\text{NH}_4\text{OH}$  u. Carbonaten. K-Salz zwl. in k. W. — Filtrat des rohen V. liefert auf Zusatz von  $\text{NH}_4\text{OH}$  bis zu 10%  $\beta'$ -Nitro- $\beta$ -brom- $\alpha$ -aminopyridin, hellgelbe Nadeln aus A., F. 216—217° (vgl. TSCHITSCHIBABIN, C. 1923. III. 1021). — Methylierung von V. erfolgt durch Turbinieren in verd. Soda mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ . Kocht man das Rohprod. mit PAe., so geht VII. in Lsg., während VI. (vgl. unten) zurückbleibt, welches aus W. (+ Spur Säure) umkrystallisiert wird.

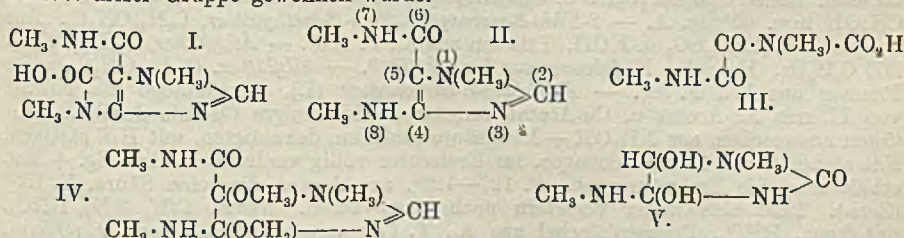


In der Mutterlauge befindet sich etwas IV. —  $\beta, \beta'$ -Dibrom-N-methyl- $\alpha$ -pyridonnitrimid,  $C_6H_5O_2N_3Br_2$  (VI.). Aus II. in konz.  $H_2SO_4$  mit  $HNO_3$  (D. 1,4) bei nicht über  $5^\circ$ , nach 1 Stde. auf Eis. Nadeln aus W., F.  $186-187^\circ$  (Zers.), unl. in Alkalien u. verd. Säuren. —  $\beta, \beta'$ -Dibrom-N-methyl- $\alpha$ -pyridon,  $C_6H_5ONBr_2$  (IV.). 1. Aus VI. durch Eintropfen von 50%ig. NaOH in die sd. wss. Lsg. (starke  $N_2O$ -Entw.). 2. Aus II. in 10%ig.  $H_2SO_4$  mit  $NaNO_2$  bei  $0^\circ$ . Seidige Nadeln aus W., F.  $182^\circ$ , unl. in Alkalien u. verd. Säuren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1236-44.)

LINDENBAUM.

J. P. Wibaut und J. Overhoff, *Über eine neue Darstellungsmethode von 2,2'-Dipyridyl*. 40 g 2-Brompyridin u. 80 g Cu-Pulver in 75 ccm Cymol  $\frac{1}{2}$  Stde. auf Sandbad kochen, nach Zerkleinerung des zusammengekitteten Cu noch  $1\frac{1}{2}$  Stde. kochen, überschüssige HCl zugeben, Cymol mit W.-Dampf abblasen, Rückstand stark alkalisieren, mit Dampf dest. (ca. 5 l W. übertreiben), Destillat mit NaCl sättigen, ausäthern, Ä. mit gut wirkendem Aufsatz abdest. Ausbeute an 2,2'-Dipyridyl 60%. E. 70,10, Kp. 273-275°. Pikrat, F. 157-158,5°. — Wendet man weniger Cu an, so bildet sich reichlich Pyridin. Mit 2-Jodpyridin verläuft die Rk. weniger glatt. 2-Chlorpyridin reagiert nicht. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 761-63. Amsterdam, Univ.) LB.

Heinrich Biltz und Hans Rakett, *Kaffeidin und Kaffeidincarbonssäure*. Es war bisher unentschieden, ob die alkal. Aufspaltung des Kaffees zur Kaffeidincarbonssäure an der Stelle 1,2 oder 2,3 erfolgt. Vff. zeigen, daß ersteres der Fall ist, die Säure also Formel I. besitzt. Das aus ihr durch  $CO_2$ -Abspaltung hervorgehende Kaffeidin (II.) ist eine einsäurige Base, u. zwar beruht die bas. Natur auf dem N-Atom 3, da auch I. als einsäurige Base wirkt. Mit  $AgNO_3$  bildet II. ein Komplexsalz. Während II. als sek. Amin (NH in 8) ein Nitrosoderiv. liefert, ist I. nicht nitrosierbar. Folglich steht das  $CO_2H$  an 8, denn die NH-Gruppe 7 reagiert nicht mit  $HNO_3$ , da die ähnlich gebaute Allokaffursäure ebenfalls nicht nitrosierbar ist. Auch die Benzoilylierung u. Methylierung von II. erfolgen sicher in 8. — Der bisher unverständliche oxydative Abbau von II. zu Dimethylparabansäure ist so zu erklären, daß der Ring in 2,3 aufspaltet, das 3-ständige N u. die 5-ständige Seitenkette abgesprengt werden u. das so gebildete Zwischenprod. III. sich unter  $H_2O$ -Abspaltung cyclisiert. — Die Doppelbindung 4,5 in II. konnte nachgewiesen werden, denn mit  $CH_3OH$  u. Cl entsteht Verb. IV. — Durch Chlorwasser wird II. zu einem Prod. abgebaut, welchem Vff. Formel V. zuweisen. — Die Rückverwandlung von II. in Kaffein gelingt leicht, wenn man das Nitrat mit  $Cl \cdot CO_2C_2H_5$  u. konz. Sodalg. schüttelt oder einfacher dessen wss. Lsg. mit K-Cyanat einige Zeit stehen läßt u. mit Chlf. ausschüttelt. — Mit Harnstoff kondensiert sich II. zum Amid der Säure I., welches durch Säuren unter  $CH_3 \cdot NH_2$ -Abspaltung in Theobromin übergeführt wird. — Mit  $CSCl_2$  liefert II. 2-Thiokaffein, von dem aus eine Anzahl weiterer Derivv. dieser Gruppe gewonnen wurde.



Versuche. Kaffeidinnitrat,  $C_7H_{12}ON_4$ ,  $HNO_3$ . Kaffein mit 2-n. NaOH bis zur Lsg. schütteln (85-90 Stdn.), unter Kühlung mit konz.  $HNO_3$  versetzen. Prismen aus wenig W. oder viel A., F.  $215^\circ$  (Zers.). Ausbeute 41%. Gewinnung von I. aus der Mutterlauge vgl. unten. — Kaffeidin,  $C_7H_{12}ON_4$  (II.). Lsg. des vorigen in 30%ig. Soda 20-mal mit Chlf. ausschütteln, Auszüge im Vakuum eindampfen. Seidige Prismen, seltener Tafeln aus Ä. oder PAe., F.  $93^\circ$ , meist II. Wirkt nicht diuret. u. verändert nicht den Blutdruck. Perchlorat,  $C_7H_{12}ON_4 \cdot HClO_4$ , Prismen aus A., F.  $220-221^\circ$  (Zers.). Hydrochlorid,  $C_7H_{12}ON_4 \cdot HCl$ , mit sd. methylalkoh. HCl, Prismen aus  $CH_3OH$ , F.  $215^\circ$  (Zers.). Vanadylmalonat vgl. SCHRÄMM (C. 1927. I. 2894). — Silberdikaffeidin-nitrat,  $[Ag(C_7H_{12}ON_4)_2]NO_3$ . II. u.  $AgNO_3$  in wenig w.  $NH_4OH$  lösen, mit Essigsäure ansäuern. Nadelehen, wenig beständig, nicht umkrystallisierbar. — Benzoylkaffeidin,  $C_{14}H_{16}O_2N_4$ . Aus dem Nitrat mit Benzoylchlorid u. KOH. Tafeln aus Essigester, F.  $174^\circ$ , beständig gegen verd. Säuren, zers. durch Laugen. — Nitrosokaffeidin,  $C_7H_{11}O_2N_5$ . Konz. wss. Lsg. von II. u.  $NaNO_2$  mit Eg. versetzen. Auch aus II. u. Amyl-



nitrit. Prismen aus A. oder Essigester, F. 155° unter Aufschäumen, beständig gegen k. konz. Lauge. — *Methylkaffeidin*. Lsg. des Nitrats in 30%ig. Soda mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  schütteln, durch Eintropfen von 23%ig. KOH alkal. halten, mit Chlf. ausziehen. Aus PAc., F. 86°. *Perchlorat*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ON}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ , Prismen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 173°. — Von Diazomethan wird II. nicht angegriffen. — Mit  $\text{H}_2\text{O}$ , lieferte II. sehr wenig Prismen (aus A.), Dunkelfärbung ab ca. 190°, Zers. gegen 224°. — Oxydation von II. zu *Dimethylparabansäure* erfolgt am besten durch Abrauchen mit konz.  $\text{HNO}_3$ . Aus W., F. 154°. — *Kaffeidin-4,5-glykoldimethylätherhydrochlorid*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4\text{Cl}$  (nach IV.). In absol. methylalkoh. Lsg. von II. unter Kühlung trockenens Cl leiten, gel. Cl durch trockene Luft entfernen, im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. NaOH eindunsten, letzteres nach Aufnehmen mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  wiederholen. Täfelchen, sll. in W. — *Freie Base*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4$  (IV.). Voriges in  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit Soda zerlegen, mit Chlf. ausziehen. Täfelchen aus Essigester, F. 164°. — *1-Methyl-2-oxo-4-methylamino-4,5-dioxytetrahydroimidazolhydrochlorid*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  (nach V.). Wie vorst. Hydrochlorid, jedoch in wss. Lsg. Monokline Tafeln aus sehr wenig W. durch Verdunsten im Vakuum, F. 112°. Wird durch sd. 2-n. NaOH zu Oxalsäure abgebaut. — *Freie Base*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$  (V.). Aus der eisgekühlten konz. wss. Lsg. des vorigen mit K-Cyanat. Nadelbüschel, seltener Prismen aus A., F. 163° (Zers.), sll. in W.

*Kaffeidin-3-carbonsäureamid*,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_5$ . In Schmelze von II. u. Harnstoff bei 135—140° HCl leiten. Prismen aus W., dann A., F. 244—245°. Überführung in *Theobromin* durch Einleiten von HCl in die gekühlte alkoh. Lsg., Kochen mit verd. Säuren oder Soda, Abrauchen mit HCl oder Erhitzen über den F. — *2-Thiokaffeïn*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_4\text{S}$ . Wss. Lsg. des Nitrats von II. u. Soda mit  $\text{CSCl}_2$  schütteln u. allmählich KOH zusetzen. Hellgelbe, seidige Nadeln aus viel W. oder A., F. 205°, l. in starken Säuren, bitterer als Kaffein, stark diuret. wirkend. *Perchlorat*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_4\text{S}$ ,  $\text{HClO}_4$ , Krystalle aus  $\text{HClO}_4$ -haltigem A., F. 239—240° (Zers.), von sd. W. oder A. gespalten. — *2-Thio-8-chlorkaffeïn*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}_4\text{ClS}$ . Durch Chlorieren des vorigen in sd. Chlf. Gelbe, seidige Nadeln aus A., F. 186—187°, l. in starken Säuren. — *2-Thio-8-methoxykaffeïn*,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$ . Voriges mit 1%ig.  $\text{NaOCH}_3$ -Lsg. bis zur Lsg. erhitzen, mit verd. HCl neutralisieren, mit Chlf. ausziehen. Nadelchen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 174°. — *2-Thiotetramethylharnsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$ . Voriges mit wenig  $\text{CH}_3\text{OH}$  im Rohr 2 Stdn. auf 200° erhitzen. Hellgelbe Nadelbüschel aus A., Dunkelfärbung ab 260°, F. 297—298°. — *1,3,7-Trimethyl-2-thioharnsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$ . Durch Erwärmen des vorvorigen mit verd. HCl. Nach Umfällen aus verd.  $\text{NH}_4\text{OH}$  Nadeln aus Eg., F. 343° (Zers.), l. in konz. Säuren. — *1,3,7-Trimethyl-2,8-dithioharnsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_4\text{S}_2$ . Durch Kochen von 2-Thio-8-chlorkaffeïn mit wss. KSH-Lsg. u. Ansäuern. Gelbe Nadelchen aus viel W., dann Bzl., F. 285° unter Dunkelfärbung. Salze:  $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}_4\text{S}_2\text{Na}$  u.  $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}_4\text{S}_2\text{K}$ , gelbe Nadeln aus 33%ig. Lauge, dann  $\text{CH}_3\text{OH}$  bzw. 60%ig. A. — *2-Thio-8-mercaptopkaffeïn-S-methyläther*,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ON}_4\text{S}_2$ . Aus vorigem mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  u. KOH. Prismen aus A., F. 183°. — *Athyläther*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ON}_4\text{S}_2$ . Mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ . Hellgelbe Nadelchen aus Lg., F. 156°. — *Allyläther*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ON}_4\text{S}_2$ , gelbe Prismen aus W., F. 98°. — *Kaffeidin-3-carbonsäure* (I.). Mutterlauge des Nitrats von II. mit Na-Acetat u. Cu-Acetat versetzen, schlammiges Cu-Salz durch Dekantieren auswaschen, aus  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{Essigsäure}$  umfällen, dekantieren, mit  $\text{H}_2\text{S}$  sättigen, Filtrat bei 40° u. 12 mm einengen, im Exsiccator völlig verdunsten. Aus Eg. + Bzl. erhält man die Essigsäureverb., F. 127—129°, aus Aceton die reine Säure, F. 159° (Zers.). Läßt sich weder verestern noch benzoyleieren. *Nitrat*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , mit konz.  $\text{HNO}_3$ , Prismenbüschel aus A., F. 173° unter Aufschäumen. *Perchlorat*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ , Prismen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 167—168° unter Aufschäumen. *Hydrochlorid*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4$ , HCl, mit methylalkoh. HCl, Prismen aus A., F. 179° (Zers.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1409—22. Breslau, Univ.)

LINDENBAUM.

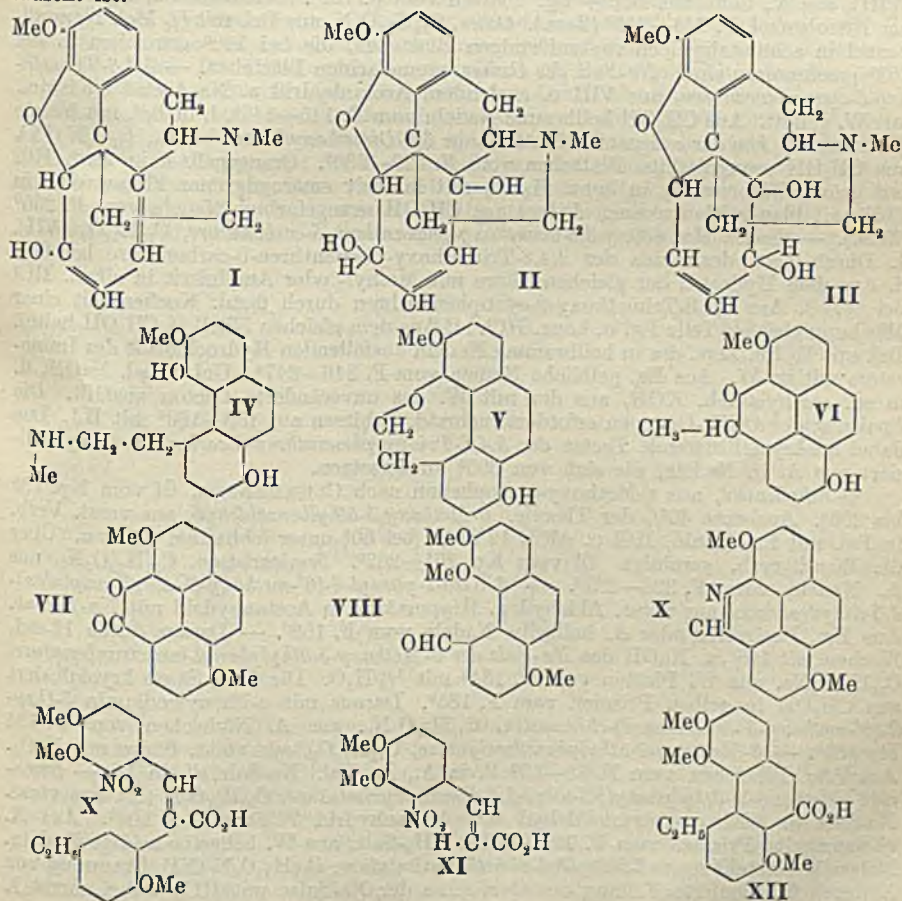
John Masson Gulland und Cyril Joseph Virden, *Die Konstitution des Thebenins*. Die Bldg. von Thebenin aus Kodeinon erklärten SCHÖPF u. BORKOWSKY (LIEBIGS Ann. 458. 148; C. 1927. II. 25. 46) durch 1,4-Addition von W. an das in der Enolform des Kodeinons (I) vorliegende konjugierte System. Dieses Zwischenprod. II soll dann durch eine Codein-Pseudocodeinumlagerung in III u. weiterhin in Thebenin (IV) übergehen. II entspricht aber dem *14-Oxykodein*, das bei der Red. von *14-Oxykodeinon* entsteht. Dieses bleibt aber beim Kochen mit HCl (D. 1,07) unverändert u. gibt mit Acetanhydrid kein Triacetylthebenin, sondern eine Mischung von 2 Basen, deren Konst. noch nicht ermittelt worden ist. Vff. halten daher die Erklärung der Thebenin-bldg. von SCHÖPF für unwahrscheinlich.

Während die Stellung der  $\text{OCH}_3$ -Gruppe u. der beiden OH-Gruppen im Thebenin



eindeutig festgelegt ist, geht die Haftstelle der Seitenkette lediglich aus der Umwandlung in *Thebenol* (V) u. dessen Übergang in *Pyren* hervor. Vff. bevorzugen für *Thebenol* Formel VI aus sterischen Gründen u. gelangen auf synthet. Wege zu einem eindeutigen Beweis für den Ort der Seitenkette des *Thebenins*. Die nach PSCHORR aus *Methebenin* über 3,4,8-Trimethoxy-5-vinylphenanthren erhalten 3,4,8-Trimethoxyphenanthren-5-carbonsäure wurde in üblicher Weise in das Azid verwandelt, das beim Verkochen mit A. jedoch nicht das erwartete Urethan, sondern das *Lacton der 4-Oxy-3,8-dimethoxyphenanthren-5-carbonsäure* (VII) lieferte. Die leichte Hydrolysierbarkeit der 4-ständigen Methoxygruppe findet man auch beim 3,4,8-Trimethoxy-5-cyanphenanthren, das bei der Hydrolyse gleichfalls VII liefert. Ferner begegnet man dieser Erscheinung beim Umkrystallisieren von *Trimethoxyvinylphenanthren* aus Eg., wobei *Methebenol* entsteht.

Das bei der Oxydation von 3,4,8-Trimethoxyvinylphenanthren entstehende Hauptprod.,  $C_{18}H_{16}O_4$ , von PSCHORR *Oxymethebenol* genannt, erwies sich als 5-Aldehyd-3,4,8-trimethoxyphenanthren (VIII), das bemerkenswerterweise nicht zur entsprechenden Carbonsäure VII oxydiert werden kann. Diese Umwandlung gelingt nur auf indirektem Wege über das *Oxim* von VIII, das beim Kochen mit Acetanhydrid u. Na-Acetat 3,4,8-Trimethoxy-5-cyanphenanthren gibt. Dieses wird von alkoh. KOH nicht verseift, sondern nur von sd. HCl-Eg., wobei VII entsteht, oder nach Überführung in das Hydrochlorid des entsprechenden Iminoesters. Bei der Wasserabspaltung aus dem Oxim von VIII entsteht eine Base  $C_{17}H_{13}O_3N$ , die als 3,8-Dimethoxythebenidin (IX) betrachtet wird. Möglicherweise liegt auch das Isomere vor, indem die Stellung von N u. CH vertauscht ist.





Da sich also die Umwandlung des Methebenins in 3,4,5,8-Tetramethoxy-phenanthren als undurchführbar erwies, verwandelten Vff. das 3,4,8-Trimethoxy-5-vinylphenanthren durch katalyt. Red. in 3,4,8-Trimethoxy-5-äthylphenanthren, dessen Konst. auf synthet. Wege sichergestellt wurde. p-Methoxy-acetophenon wird, nach CLEMMENSEN zu p-Äthylanisol red., nach ADAMS u. LEVINÉ (C. 1924. I. 1186) in 6-Methoxy-3-äthylbenzaldehyd übergeführt u. über das Azlacton u. 6-Methoxy-3-äthylphenyl-brenztraubensäure in 6-Methoxy-3-äthylphenyllessigsäure übergeführt. Die Kondensation ihres Na-Salzes mit 2-Nitroveratrumaldehyd in Eg. bei 100° führt zu einer Mischung von trans- $\alpha$ -(6'-Methoxy-3'-äthylphenyl)-2-nitro-3,4-dimethoxyzimtsäure (X) u. trans-2-Nitro-3,4-dimethoxyzimtsäure (XI). Bei der Red. mit  $\text{FeSO}_4 \cdot u. \text{NH}_3$  liefert X die trans- $\alpha$ -(6'-Methoxy-3'-äthylphenyl)-2-amino-3,4-dimethoxyzimtsäure, die beim Verkohlen ihres Diazoniumsulfats in wss. methylalkoh. Lsg. 3,4,8-Trimethoxy-5-äthylphenanthren-9-carbonsäure (XII) gibt. Beim Erhitzen ihrer Lsg. in Eg. auf 230° verliert sie  $\text{CO}_2$  unter Bldg. von 3,4,8-Trimethoxy-5-äthylphenanthren, das ident. war mit dem aus Thebenin hergestellten Präparat.

Versuche. 3,4,8-Trimethoxy-5-vinylphenanthren, aus Dimethyl-methebenin-methylsulfat vom F. 283—285° durch 12-std. Kochen mit 20%ig. NaOH. Nadeln vom F. 121°. — Methyl ester der 3,4,8-Trimethoxyphenanthren-5-carbonsäure, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 149—151°. — Hydrazid der 3,4,8-Trimethoxyphenanthren-5-carbonsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ , aus A. Nadeln vom F. 177°. Daraus in Eg. mit  $\text{NaNO}_2$  unter Kühlung das Azid als Öl, das bald krystallisiert. Zers. sich bei langsamem Erhitzen allmählich bei 65°, explodiert aber bei raschem Erhitzen auf 80°. — 5-Aldehydo-3,4,8-trimethoxyphenanthren,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (VIII), aus A., dann aus Bzl. + Lg. Platten vom F. 151°. Semicarbazon,  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_3$ , aus Nitrobenzol, F. 243—246° (Zers.). Oxim,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ , aus Bzl. mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallbenzol in schmutziggelben rautenförmigen Blättchen, die bei 110° erweichen u. bei 153° geschmolzen sind. Na-Salz des Oxims, cremefarbige Blättchen. — 3,4,8-Trimethoxy-5-cyanphenanthren, aus VIII u. siedendem Acetanhydrid u. Na-Acetat 6,5 Stdn., mit W. gefällt. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  hellbraune Nadeln vom F. 145—146°, l. in Bzl. mit blauer Fluorescenz. Aus der essigsäuren Mutterlauge 3,8-Dimethoxythebenidin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$  (IX), aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  orangefarbige Blättchen vom F. 229—230°. Orange gelb l. in verd. HCl mit grüner Fluorescenz, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit intensiv smaragdgrüner Fluorescenz, in Chlf. mit blauer Fluorescenz. Pikrat aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  orangefarbige Nadeln vom F. 255° (Zers.). — Lacton der 4-Oxy-3,8-dimethoxy-phenanthren-5-carbonsäure,  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (VII). 1. Durch Zers. des Azids der 3,4,8-Trimethoxy-phenanthren-5-carbonsäure bei 65°. 2. Aus dem Hydrazid der gleichen Säure mit Methyl- oder Amylnitrit in alkoh. HCl bei 0°. 3. Aus 3,4,8-Trimethoxy-5-cyanphenanthren durch 6-std. Kochen mit einer Mischung gleicher Teile Eg. u. konz. HCl. 4. Aus dem gleichen Nitril in  $\text{CH}_3\text{OH}$ -haltig. Bzl. mit HCl u. Zers. des in hellbraunen Nadeln ausfallenden Hydrochlorids des Iminoesters mit w. W. Aus Eg. gelbliche Nadeln vom F. 246—247°. Unl. in sd. NaOH, ll. in sd. methylalkoh. KOH, aus der mit W. das unveränderte Lacton ausfällt. Die Spaltung der  $\text{OCH}_3$ -Gruppen erfordert mehrstd. Erhitzen auf 150—160° mit HJ. Das dabei auskrystallisierende Lacton der 3,4,8-Trioxo-phenanthren-5-carbonsäure krystallisiert aus A. in Nadeln, die sich von 305° an zersetzen.

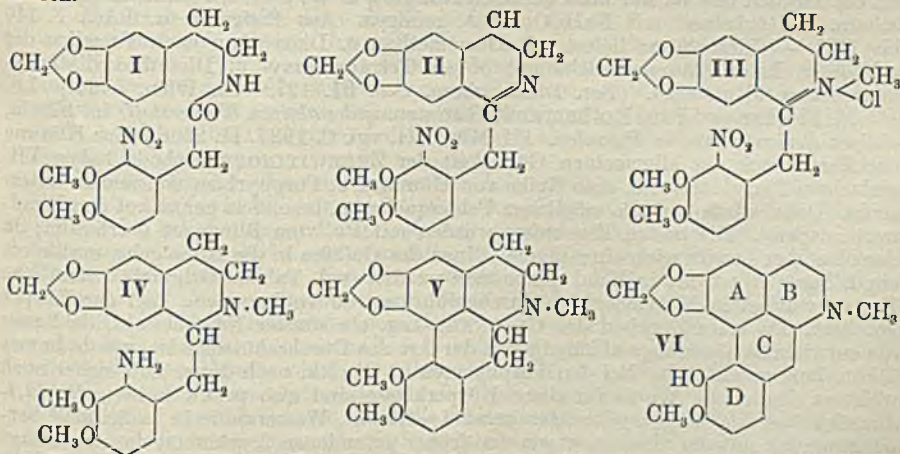
p-Äthylanisol, aus p-Methoxy-acetophenon nach CLEMMENSEN, Öl vom Kp. 199 bis 200°. Ausbeute 40% der Theorie. 6-Methoxy-3-äthylbenzaldehyd, aus vorst. Verb. in Bzl. mit Zn-Cyanid, HCl u.  $\text{AlCl}_3$  12 Stdn. bei 50° unter lebhaftem Rühren. Über die Bisulfitverb. gereinigt. Öl vom Kp. 261—262°. Semicarbazon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$ , aus A. Nadeln vom F. 226—227°. — 5-Keto-2-phenyl-4-(6'-methoxy-3'-äthylbenzyliden)-4,5-dihydrooxazol aus vorst. Aldehyd u. Hippursäure in Acetanhydrid mit Na-Acetat. Aus Eg., Essigester oder A. hellgelbe Nadeln vom F. 159°. — Daraus durch 12-std. Kochen mit 10%ig. NaOH das Na-Salz der 6-Methoxy-3-äthylphenyl-brenztraubensäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Na}$ , aus W. Platten vom F. 184° mit  $\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$ . Die freie Säure krystallisiert aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  in gelben Prismen vom F. 185°. Daraus mit o-Phenylendiamin 3-Oxy-2-(6'-methoxy-3'-äthylbenzyl)-chinoxalin,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus A. Nadelchen vom F. 184 bis 185°. — 6-Methoxy-3-äthylphenyllessigsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , aus vorst. Säure mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Aus PAe. Blättchen vom F. 68—69° ll. in A., A., Bzl. Na-Salz sll. in W. — trans- $\alpha$ -(6'-Methoxy-3'-äthylphenyl)-2-nitro-3,4-dimethoxyzimtsäure,  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}$  (X), aus vorst. Na-Salz u. 2-Nitroveratrumaldehyd mit Acetanhydrid 72 Stdn. bei 100°. Aus A. citronengelbe Prismen vom F. 193—194°.  $\text{NH}_4$ -Salz, aus W. hellgelbe seidige Nadeln. Neben X entsteht trans-2-Nitro-3,4-dimethoxyzimtsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$  (XI), Trennung von X durch fraktionierte Fällung des Gemisches der Na-Salze mit HCl, wobei zuerst X



ölig ausfällt. XI kristallisiert aus A. in Nadeln vom F. 229°. XI entsteht auch durch 1-std. Erhitzen einer Mischung von 2-Nitroveratrumaldehyd u. Malonsäure mit Piperidin in Ggw. von Piperidin auf 100°. 2-Amino-3,4-dimethoxyzimtsäure,  $C_{11}H_{13}O_4$ , aus X mit  $FeSO_4$  u.  $NH_3$ . Aus A. Nadeln vom F. 173—178° (Zers.). Hydrochlorid aus W. Blättchen. Acetylderiv., aus A. Nadeln vom F. 253° (Zers.). — 7,8-Dimethoxyveratryl aus vorst. Verb. mit Acetanhydrid in Ggw. von konz.  $H_2SO_4$  15 Min. bei 100°. Aus Platten vom F. 166—168°. — *trans*- $\alpha$ -(6'-Methoxy-3'-äthylphenyl)-2-amino-3,4-dimethoxyzimtsäure,  $C_{20}H_{23}O_5N$ , aus X mit  $FeSO_4$  u.  $NH_3$  30 Min. bei 100°; aus Bzl. citronengelbe Prismen vom F. 151—152°. — 3,4,6-Trimethoxy-5-äthylphenanthren-9-carbonsäure,  $C_{20}H_{20}O_5$  (XII), aus Bzl. Nadeln vom F. 207°. — 3,4,8-Trimethoxy-5-äthylphenanthren,  $C_{19}H_{20}O_3$ , 1. aus XII in Eg. 44 Stdn. bei 230°. 2. Durch katalyt. Hydrierung von Trimethoxyvinylphenanthren in  $CH_3OH$  mit Pd-Tierkohle. Aus A. Nadeln vom F. 112 bis 113°. Nach dem 1. Verf. entsteht noch eine zweite Substanz, wahrscheinlich das Lacton der 8-Oxy-3,4-dimethoxy-5-äthylphenanthren-9-carbonsäure,  $C_{19}H_{18}O_4$ , die aus  $CH_3OH$  zuerst auskristallisiert. Aus A. F. 165—166° gelbe Säulen. Aus der alkal. Lsg. dieses Lactons fällt beim Ansäuern eine Säure aus, die von dem Lacton verschieden ist. Aus A. kleine Prismen vom F. 155—157°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 921—34. Oxford, Dyson Perrins Labor.)

OHLE.

**Ernst Späth und Otto Hromatka**, Über Alkaloide von *Corydalis cava*. XII. Die Synthese des *d*-Bulbocapninmethyläthers. (XI. vgl. C. 1928. I. 1967.) Nachdem durch Abbauvers. die von GADAMER für das Bulbocapnin aufgestellte Formel VI bis auf die Stellung der Hydroxyl- u. Methoxylgruppe in Kern D ermittelt worden war, kann diese Formel nunmehr durch Synthese des Bulbocapninmethyläthers sichergestellt werden. Die Synthese geht aus vom (2-Nitrohomoveratroyl)-homopiperonylamid (I), das aus 2-Nitrohomoveratroylchlorid u. Homopiperonylamin in Bzl. unter Zusatz von NaOH entsteht. Das Chlorid wird aus der Säure am besten mit  $SOCl_2$  bereitet, wobei keine Verharzung eintritt. Der Ringschluß zur Dihydroisochinolinbase II erfolgt in Toluol mit  $P_2O_5$ , wenn man die Rk. auf 60—70 Min. ausdehnt u. mit kleinen Substanzmengen bei großer Verd. arbeitet. Das über das Jodmethylat bereitete Chlormethylat dieser Base (III) lieferte bei der Red. mit Sn in alkoh. salzsaurer Lsg. das Amin IV, das bei der Diazotierung, Zers. mit Cu-Pulver u. Red. mit Zn-Staub u. konz. HCl in Bulbocapninmethyläther (V) übergeht. Die Reinigung desselben gelang durch Fraktionierung im Hochvakuum. Die Spaltung des Racemats ließ sich mit l-Weinsäure durchführen.



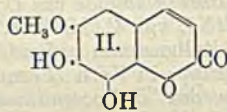
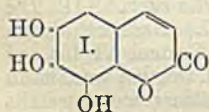
**Versuche.** 2-Nitrohomoveratroylchlorid, aus Nitrohomoveratrumensäure durch 2-std. Erhitzen auf 50° mit  $SOCl_2$ , F. 54—56°. — (2-Nitrohomoveratroyl)-homopiperonylamid,  $C_{19}H_{20}O_2N_2$  (I), aus  $CH_3OH$  Krystalle vom F. 158°. — (2-Nitro-3,4-dimethoxybenzyl)-6,7-methylenedioxydihydroisochinolin,  $C_{19}H_{18}O_6N_2$  (II), aus  $CH_3OH$  Krystalle vom F. 167,5—168°. Hydrochlorid, Krystalle vom F. 217—218°. Jodmethylat, aus W. hellgelbe Krystalle vom F. 192—193° Zers. Chlormethylat, ll. in W. amorph. (2-Amino-3,4-dimethoxybenzyl)-6,7-methylenedioxy-2-methyltetrahydroisochinolin (IV), braunes Öl. — *d,l*-Bulbocapninmethyläther,  $C_{20}H_{21}O_4N$ , aus A. Krystalle vom F. 133°. Pikrat, Krystalle



vom F. 213—214° (Zers.). — *d*-Bulbocapnimmethyläther, aus Pae. Krystalle vom F. 128 bis 129°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1334—42. Wien, Univ.) OHLE.

F. Wessely und E. Demmer, *Die Konstitution des Fraxetins*. Fraxetin, das Aglykon des Glykosids Fraxin, ist ein Trioxycumarinmonomethyläther, für welchen 12 Strukturformeln denkbar sind. Zur Ermittlung der Konst. haben Vff. Fraxetindimethyläther durch Ringaufspaltung u. Methylierung in die entsprechende Tetramethoxyzimtsäure übergeführt u. diese oxydiert. Die erhaltene Säure war nach ihren Eig. mit der durch Oxydation von Petersilienöl erhaltenen 2,3,4,5-Tetramethoxybenzoesäure ident. u. wurde zum Vergleich aus Apiolsäure, deren Konst. als 2,5-Dimethoxy-3,4-methylendioxybenzoesäure feststeht, dargestellt. Die CH<sub>3</sub>-Gruppe wurde nach SPÄTH u. QUIETENSKY (C. 1927. II. 2184) abgespalten u. die so gebildete 2,5-Dimethoxy-3,4-dioxybenzoesäure methyliert. Aus der Identität der beiden Säuren folgt, daß Fraxetin ein Deriv. von I. ist. — Sodann wurde Fraxetindiäthyläther demselben Abbau unterworfen wie der Dimethyläther. Die erhaltene Säure war ident. mit dem Diäthyläther obiger 2,5-Dimethoxy-3,4-dioxybenzoesäure. Daraus folgt für Fraxetin die Konst. II. Für Fraxin sind — je nach der Stellung des Glykoseresites — noch 2 Formeln möglich.

Versuche. Fraxetin, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub> (II.). Aus Fraxin mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HCl (W.-Bad). Plättchen aus verd. A., Gelbfärbung ab 150°, F. 227—228° unter Braun-



färbung. — Dimethyläther. Mit Diazomethan. F. 103—104°, Kp.<sub>0.2</sub> 90—100°. — Zum Abbau wird dieser mit 2 Moll. NaOCH<sub>3</sub>-Lsg. im Rohr 6 Stdn. auf 100° erhitzt, nach Erkalten u. Zusatz von CH<sub>3</sub>J nochmals 6 Stdn. erhitzt, isolierter Tetramethoxyzimtsäuremethylester mit sd. n. NaOH verseift, freie Säure (Rohprod.) mit verd. KMnO<sub>4</sub> bei Raumtemp., dann 50—60° oxydiert, SO<sub>2</sub> eingeleitet, angesäuert, ausgeäthert. Erhaltene 2,3,4,5-Tetramethoxybenzoesäure, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, bildet Nadeln aus verd. A., F. 87,5°. — Fraxetindiäthyläther, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. Aus II. in absol. A. mit äth. Diazoäthanlsg. Nadeln aus verd. A., F. 81—82°. — 2,5-Dimethoxy-3,4-diäthoxyzimtsäuremethylester, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>. Aus vorigem wie oben. Krystalle, F. 62—74°. — 2,5-Dimethoxy-3,4-diäthoxybenzoesäure, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>. Aus vorigem wie oben. Krystalle aus verd. A. oder PAc., F. 83°. — 2,5-Dimethoxy-3,4-dioxybenzoesäure, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Apiolsäure mit 2 Moll. Resorcin u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf W.-Bad erwärmen, bis ein Tropfen mit W. nur noch geringen Nd. gibt, in W. gießen, Filtrat im App. ausäthern, Ä.-Rückstand mit NaHCO<sub>3</sub> u. Ä. reinigen. Aus Essigester u. Pae., F. 146 bis 147°. — Diese Säure liefert mit Diazomethan u. Diazoäthan nach Verseifen der gebildeten Ester Säuren, welche mit obiger Tetramethoxy- u. Dimethoxydiäthoxybenzoesäure ident. sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1279—84. Wien, Univ.) LB.

H. Fischer und Paul Rothemund, *Bestimmung des aktiven Wasserstoffs im Hämין, einigen Derivaten und in Pyrrolen*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1927. II. 2506.) Zur Klärung der Frage nach der allgemeinen Gültigkeit der ZEREWITINOFF-Methode haben Vff. einfachere Pyrrolderivv. u. eine Reihe von Häminen u. Porphyrinen von neuem untersucht. Dabei wurde auf alle möglichen Fehlerquellen u. besonders genau auf den Blindwert geachtet. Die besten Ergebnisse wurden mit Py. vom Blindwert 0 erhalten; da derselbe aber bereits nach einmaligem Öffnen des Gefäßes in die Höhe geht, mußte oft ein höherer Blindwert in Kauf genommen werden (vgl. Tabelle Original). Sämtliche Bestst. wurden in N-Atmosphäre durchgeführt u. auf vollkommene Lsg. der Körper geachtet. Da beim Zugeben der GRIGNARD-Lsg. ein starker Nd. entsteht, da ferner die entwickelte Gasmenge abhängig von der Art des Durchschüttelns ist, wurde immer 1 Min. lang geschüttelt. Bei den Porphyrinen ist die Rk. nach dieser Zeit sicher noch nicht zu Ende, die Werte für diese Körperklasse sind also prakt. höher. Bis-[2,4-dimethyl-3-carbäthoxyppyrryl]-methen ergab 1—1,5 akt. Wasserstoffe in leidlicher Übereinstimmung mit der Theorie, gegen den früher gefundenen 2, während das zugehörige Bromhydrat 2,6—2,97, also 1 akt. Wasserstoff mehr aufwies als die Theorie fordert. Seltsam mutet das bei dem gut kristallisierenden Aldazin aus 2,4-Dicarbäthoxy-3-methyl-5-formylpyrrol im Vergleich zu seinem orange gefärbten Kupferkomplexsalz gefundene Ergebnis an, denn statt des zugunsten des Aldazins erwarteten Unterschieds im akt. Wasserstoff ergaben beide Körper annähernd gleiche Werte. Aus den bei den einfachen Pyrrolderivv. gefundenen Ergebnissen kommen Vff. zu dem Schluß, daß außer den NH-Gruppen auch die Methingruppen mit reagieren. Das ist jedoch nicht immer der Fall, wie die Unters. des [2-Methyl-3-carbäthoxy-4-oxypyrryl]-[2',4'-dimethyl-



3'-carbäthoxyppyrryl]-methens beweist; gefunden wurden 2 akt. Wasserstoffe, während unter obiger Voraussetzung 3 zu erwarten gewesen wären. Von den komplizierter gebauten Methenen wurde das Bis-[3-methyl-4-carbäthoxy-2-(3'-carbäthoxy-4'-methyl-2'-äthylpyrrol)-dipyrryl]-methen untersucht. Bei Mitrechnung der sauren Pyrrolkerne enthält es 3 akt. Wasserstoffe; mit der Methingruppe würden es sogar 4 sein, gefunden wurden aber nur 2,6. Vff. erklären dieses Ergebnis damit, daß einerseits das Porphyrin durch die GRIGNARD-Lsg. sofort gefällt wird, andererseits die Rk. nicht zu Ende geht, außerdem ist der Blindwert 0 nicht erreichbar. Exakte Werte wurden gefunden beim Hämindimethylester u. beim Tetramethylhämatoporphyrineisensalz. Da, wie bereits früher ausgesprochen, für Hämin am häufigsten 3 akt. Wasserstoffe festgestellt werden konnten, glauben Vff., an ihrer in der I. Mitt. (C. 1926. I. 3059) dargelegten Beurteilung der ZEREWITINOFF-Rk. festhalten zu müssen. Bei den gut kristallisierenden Xanthoporphinogenen ergab sich wiederum das paradoxe Resultat, daß Kaliumsalze mehr oder nicht viel weniger akt. Wasserstoff geben als das Ausgangsmaterial. Die hohen Werte bei dieser Körperklasse dürften darauf zurückzuführen sein, daß außer den Imdgruppen auch die Mothinggruppen mitreagieren, daß ferner unvermeidliche Katalysatoren die Rk. stark beeinflussen u. daß dieselben Wrkgg. von komplizierten Pyrrolderiv. allein ausgelöst werden können.

Untersucht wurden folgende Substanzen: Hämin,  $C_{34}H_{30}O_4N_4FeCl$ ; Koprohämatin,  $C_{36}H_{37}O_9N_4Fe$ ; Ätiohämin, hydriert,  $C_{32}H_{30}N_4FeCl$ ; Hämindimethylester,  $C_{26}H_{24}O_4N_4 \cdot FeCl$ ; Tetramethylhämatoporphyrineisenkomplexsalz,  $C_{38}H_{44}O_6N_4FeCl$ ; Ätioporphyrin-Mg-Satz,  $C_{32}H_{38}N_4Mg$ ; Ätiozanthoporphinogen,  $C_{32}H_{36}O_4N_4$ , das entsprechende Monokaliumsalz,  $C_{32}H_{37}O_4N_4K$ , u. Dikaliumsalz,  $C_{32}H_{36}O_4N_4K_2$ ; Octäthylxanthoporphinogen,  $C_{36}H_{40}O_4N_4$ ; Tetramethyltetrapropylxanthoporphinogen,  $C_{36}H_{40}O_4N_4$ , 2 H<sub>2</sub>O; Koprophyrintetramethylesterzanthoporphinogen,  $C_{40}H_{46}O_{12}N_4$ ; Koprophyrintetramethylester,  $C_{30}H_{16}O_8N_4$ ; Uroporphyrinester,  $C_{48}H_{52}O_{10}N_4$ ; Isourtoporphyrinester,  $C_{48}H_{52}O_{16}N_4$ ; Octäthylpyrrol,  $C_{26}H_{16}N_4$ ; Bis-[2,4-dimethyl-3-carbäthoxyppyrryl]-methen,  $C_{19}H_{24}O_2N_2$ ; Aldazin des 2,4-Dicarbäthoxy-3-methyl-5-formylpyrrols,  $C_{24}H_{30}O_8N_4$ ; Cu-Salz des Aldazins,  $C_{24}H_{28}O_8N_4Cu$ ; Bis-[2,4-dimethyl-3-carbäthoxyppyrryl]-methenbromhydrat,  $C_{19}H_{22}O_2N_2Br$ ; Acetonpyrrol,  $C_{22}H_{30}N_4$ ; [2-Brom-3-carbäthoxy-4-methylpyrryl]-[2',4'-dimethyl-3'-carbäthoxyppyrryl]-methen,  $C_{18}H_{21}O_4N_2Br$ ; Azobenzol,  $C_{12}H_{10}N_2$ ; Chinon,  $C_6H_4O_2$ ; Bis-[3-methyl-4-carbäthoxy-2-(3'-carbäthoxy-4'-methyl-2'-äthylpyrrol)-dipyrryl]-methen,  $C_{36}H_{46}O_8N_4$ ; [2-Methyl-3-carbäthoxy-4-oxyl]-[2',4'-dimethyl-3'-carbäthoxyppyrryl]-methen,  $C_{18}H_{22}O_5N_2$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1268—76. München, Techn. Hochschule.) HILLG.

Heinrich Leopold, Über die Carbonylzahl einiger Huminsäuren. Bei der Best. der Carbonylzahl in acid. huminic. MERCK, synthet. Huminsäure aus Hydrochinon nach ELLER u. Huminsäure aus Stärke einmal durch Phenylhydrazin nach STRACHE, ein zweites Mal durch Hydroxylamin nach HÖPNER wurden ganz verschiedene Zahlen erhalten; u. zwar im ersteren Falle ungefähr sechsmal so hohe als im zweiten. (Brennstoff-Chem. 9. 215—17. Brünn, Laboratorium f. chem. Technologie IV. der Deutschen Techn. Hochschule.) BÖRNSTEIN.

Walter Fuchs, Über die sogenannte „Nitro“-Huminsäure. In Verfolg früherer Verss. (C. 1927. II. 266) zur Aufklärung der Konst. der Huminsäure gelang es Vff., durch sehr gelinde Behandlung mit Oxydationsmitteln die Huminsäure fast ohne Substanzverlust in Stoffe umzuwandeln, die in organ. Lösungsmitteln l. sind, infolgedessen durch Best. ihrer Mol.-Größe nach osmot. Methode, durch Gruppenbestst. u. Darst. von Deriv. charakterisiert werden können u. die Aufstellung einer Formel ermöglichen. Durch Extraktion von Kasseler Braunkohle mit 5%ig. HCl in der Kälte u. Lsg. in Bzl.-A. (1:1) erhaltene freie Huminsäure geht bei Behandlung mit 5-n. NO<sub>2</sub>H bei ca. 30° in „Nitrohuminsäure“ über, die in Aceton mit wenig W. ll. ist. Durch CH<sub>3</sub>OH u. HCl, Dimethylsulfat oder Diazomethan läßt sich diese Substanz in ein Methylderiv. überführen, das ebenfalls in Aceton l. ist. Außerdem lösen sich beide Präparate, die braune amorphe Pulver darstellen, auch in Pyridin, Mischungen von Estern, Phenolen, selbst in A. Nach den beobachteten Rkk. ist der enthaltene N nicht in —NO<sub>2</sub>, vielleicht in =NOH-Bindung vorhanden. Die Analyse, Best. der Ester- u. Äther-Methoxygehalte, der CO- u. OH-Gruppen ergaben Zahlen, die für das Methylderiv. mit einer Formel  $C_{72}H_{55}O_{31}N_2 = C_{59}H_{36}O_{16}N[(CO_2CH_3)_4(OCH_3)_3(C:NOH)(CO)]$  in Einklang stehen, entsprechend dem Mol.-Gew. 1446. Die Mol.-Gew.-Bestst. durch Kp.-Erhöhung in Aceton gaben für die freie Säure zwischen 1240 u. 1288, für das Methylderiv. zwischen 1250 u. 1700 sich bewegende Zahlen. (Brennstoff-Chem. 9. 178—82. Mülheim-Ruhr, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Kohlenforsch.) BÖRNSTEIN.



**D. J. W. Kreulen**, *Pyrohymatomelansäure, eine neue aus Merckscher Huminsäure isolierbare Verbindung. Ein Beitrag zur Kenntnis der Huminsäuren.* Bei der Behandlung von acid. huminic. MERCK mit Phenol im Extraktionsapp. ging eine große Menge des Präparats in Lösung, die nach Ausfällung mit Äther in 95%<sub>0</sub>ig. A. nur teilweise l. war. Der gelöste Anteil entsprach der schon beschriebenen Hymatomelansäure, der ungelöste, von braunschwarzer Farbe, für den Vf. den Namen „Pyrohymatomelansäure“ vorschlägt, ist ähnlicher der bei längerer Erhitzung einer alkoh. Hymatomelansäurelsg. unl. ausfallenden Substanz. (Brennstoff-Chem. 9. 197—98. Rotterdam, Laboratorium für Brennstoffe „Glückauf“.) BÖRNSTEIN.

Michele Giua, *Elementi di chimica organica, contrattazione particolare della chimica di guerra.* Torino: Rosenberg e Sellicr 1928. (VIII, 228 S.) 8°. L. 35.—  
Alexander Lowy and Benjamin Harrow, *An introduction to organic chemistry.* 2nd ed. New York: Wiley 1928. (407 S.) Lw. \$ 3.—

## E. Biochemie.

—, *Nachruf für Benjamin Moore.* Lebensbeschreibung des am 3. V. 1922 verstorbenen Prof. für Biochemie in Oxford BENJAMIN MOORE u. Besprechung seiner Arbeiten in ihrer Bedeutung für die Biochemie. (Biochemical Journ. 22. 1—3.) MEIER.

[russ.] *Fortschritte der biologischen Chemie.* Unter der Red. v. W. Omeljanski. Leningrad: Wissenschaftl. chemisch-techn. Verlag 1927. (173 S.) Rbl. 3.15.  
P. Rondoni, *Elementi di biochimica, con applicazioni alla patologia ed alla diagnostica.* 2. edizione riveduta ed aggiornata. Torino: Unione tip. edit. torinese (V. Bona) 1928. (XVII, 1177 S.) 8°. Collezione di manuali di medicina Utet.

### E., Enzymchemie.

Emil Abderhalden und Walter Zeisset, *Weitere Studien über die Spaltung von Polypeptiden, an deren Aufbau Aminosäuren beteiligt sind, deren Vorkommen in der Natur bisher unbekannt ist.* VIII. Mitt. *Versuche mit  $\alpha,\alpha'$ -Diaminokorksäure enthaltenden Polypeptiden.* (VII. vgl. C. 1926. II. 778.) Von den aus inakt.  $\alpha,\alpha'$ -Diaminokorksäure hergestellten Pentapeptiden wird keins von Hefemacerationssaft gespalten. Das hängt vielleicht damit zusammen, daß bei der Herst. der  $\alpha,\alpha'$ -Diaminokorksäure vornehmlich die Mesosform entsteht, die fermentfremd ist. Bei der Spaltung der inakt.  $\alpha,\alpha'$ -Diaminokorksäure in die opt. Antipoden nach E. FISCHER konnte nur ein Prod. mit geringem Drehungsvermögen isoliert werden. — Bei der Druckerhitzung der Pentapeptide mit W. wurden 2,5-Dioxopiperazine isoliert, die sich aus den mit der Diaminokorksäure gekuppelten Dipeptidkomplexen gebildet hatten.

Experimentelles. Inakt.  $\alpha,\alpha'$ -Dibromkorksäure,  $C_8H_{12}O_4Br_2$ . Aus 50 g trockener Korksäure, Br u. rotem P bei gewöhnlichem Druck. Ausbeute 60—65 g. Krystalle aus h. W. F. 168—169°. Aus den Mutterlaugen schweres öliges Prod., das nach Monaten an der Oberfläche kryst. erstarrte. Darin befand sich u. a. Oxykorksäure. — *d,l-* oder *meso- $\alpha,\alpha'$ -Diaminokorksäure*,  $C_8H_{16}O_4N_2$ . Aus vorst. Verb. durch Erhitzen mit konz. wss. Ammoniak in Glasflaschen auf 85—95°. Reinigung durch Lösen in der berechneten Menge h. n. HCl u. Fällen mit Ammoniak in geringem Überschuß. Ausbeute 60—65%. Zers.-Punkt 330°. — *Inakt. Diformyl- $\alpha,\alpha'$ -diaminokorksäure*,  $C_{10}H_{18}O_6N_2$ . Aus vorst. Verb. durch Kochen mit wasserfreier Ameisensäure. Graustichige Krystallkruste aus A. F. 209—210°. Ausbeute ca. 50%. — *Brucinsalz der Diformyl- $\alpha,\alpha'$ -diaminokorksäure.* Aus vorst. Verb. u. Brucin in alkoh. Lsg. Fraktion I F. 146—148°. Fraktion II F. 256—258° unter Zers. Fraktion III F. 134—140°, Zers. bei 210—220°. Nach Zers. der Brucinsalze u. der Formylverb. resultierte reine akt.  $\alpha,\alpha'$ -Diaminokorksäure. Aus einer Fraktion drehten 0,4 g in 10 ccm n. HCl im 10-cm-Rohr +0,045°. Die weiteren Fraktionen konnten ihrer geringen Menge halber nicht bestimmt werden.

Die Herst. der Polypeptide erfolgte nach den Methoden von E. FISCHER. Das Halogensäurehaloid wurde in absol. äther. Lsg. angewandt. Die Aminierung der Halogenacylverb. erfolgte in Ggw. von Ammoncarbonat durch Druckerhitzung auf 85—95°. Die Reinigung der Pentapeptide, die nicht krystallisierten, erfolgte nach der Silbersulfat-Barytmethode, ohne daß jedoch vollkommen aschefreie Prodd. erzielt wurden. — *Di-(chloracetyl)- $\alpha,\alpha'$ -diaminokorksäure*,  $C_{12}H_{18}O_6N_2Cl_2$ . Grünlich-gelbe, sternförmig gruppierte, derbe, spitzwinklige Prismen. Ausbeute 85%<sub>0</sub>, F. 215—217° Zers.



Unl. in den gebräuchlichen Lösungsm. — *Diglycyl- $\alpha,\alpha'$ -diaminokorksäure*,  $C_{12}H_{22}O_6N_4 \cdot 2H_2O$ . F. weit oberhalb  $290^\circ$ . Biuretrk. sehr schwach. — *Di-(d,l- $\alpha$ -brompropionyl)- $\alpha,\alpha'$ -diaminokorksäure*,  $C_{17}H_{21}O_6N_2Br_2$ . Feine Prismen durch Fällung mit W. aus A., F.  $207^\circ$  Zers., Ausbeute  $60\%$ . — *Di-d,l-alanyl- $\alpha,\alpha'$ -diaminokorksäure*,  $C_{14}H_{28}O_6N_4 \cdot 1H_2O$ . mkr. Drusen oder kuglige Aggregate aus schwach ammoniakal. Lsg. durch Fällung mit A., F. weit über  $290^\circ$  unter Zers., Ausbeute  $60\%$ . — *Di-(d,l- $\alpha$ -bromisocaproonyl)- $\alpha,\alpha'$ -diaminokorksäure*,  $C_{10}H_{31}O_6N_2Br_2$ . Aus A. mit W. Mkr., aus Prismen zusammengesetzte Drusen, F.  $208$ — $209^\circ$  Zers., Ausbeute  $55\%$ . — *Di-d,l-leucyl- $\alpha,\alpha'$ -diaminokorksäure*,  $C_{20}H_{38}O_6N_4 \cdot 3H_2O$ . Körnige Flocken durch Fällung mit A. aus verdünnt ammoniakal. Lsgg., F. oberhalb  $290^\circ$  unter Zers., Ausbeute  $60\%$ . — *Di-(d,l- $\alpha$ -bromisocaproonyl-glycyl)- $\alpha,\alpha'$ -diaminokorksäure*,  $C_{22}H_{40}O_8N_4Br_2$ . Weiße mkr. in Drusen vereinigte Nadelchen aus A. durch Fällung mit W., F.  $194$ — $195^\circ$  Zers., Ausbeute  $60\%$ . — *Di-(d,l-leucyl-glycyl)- $\alpha,\alpha'$ -diaminokorksäure*,  $C_{24}H_{44}O_8N_6$ . Reinigung durch Dialyse. Amorph, hygroskop. Biuretrk. positiv. Phosphorwolframsäure fällt aus schwach schwefelsaurer Lsg., Ausbeute  $40$ — $45\%$ , F.  $168$ — $171^\circ$  unter Aufschäumen, Bräunung bei  $230^\circ$ .

*Di-(chloracetyl-d,l-leucyl)- $\alpha,\alpha'$ -diaminokorksäure*,  $C_{24}H_{40}O_8N_4Cl_2$ . Weiße mkr. sehr dichte Kristalldrusen mit einzelnen langen Nadeln aus A. mit W., F.  $170$ — $175^\circ$ . Zers.-Punkt  $188$ — $190^\circ$ ; Ausbeute  $70\%$ . — *Di-(glycyl-d,l-leucyl)- $\alpha,\alpha'$ -diaminokorksäure*,  $C_{24}H_{44}O_8N_6$ . Hygroskop. Biuretrk. positiv. Phosphorwolframsäure fällt einen filtrierbaren Nd. Ll. in W., daraus keine Fällung durch A. In den übrigen gebräuchlichen Lösungsm. nicht oder sehr schwerl. Reinigung durch Dialyse, Ausbeute  $50\%$  d. Th., F.  $190$ — $195^\circ$  unter starkem Aufschäumen u. vorherigem Sintern bei  $165^\circ$ . — *Di-(chloracetyl-d,l-alanyl)- $\alpha,\alpha'$ -diaminokorksäure*,  $C_{18}H_{28}O_8N_4Cl_2$ . Aus A. durch Fällung mit wenig A. Teilweise amorph, teilweise mkr. Nadeln. Hygroskop. Sinterung bei  $195$  bis  $196^\circ$ , F.  $202$ — $203^\circ$ , Zers.-Punkt  $216$ — $218^\circ$ ; Ausbeute  $30\%$ . — *Di-(glycyl-d,l-alanyl)- $\alpha,\alpha'$ -diaminokorksäure*,  $C_{18}H_{32}O_8N_6$ . Reinigung durch Dialyse. Biuretrk. positiv, Phosphorwolframsäure fällt aus schwach schwefelsaurer Lsg., Ausbeute  $30\%$ , F.  $136$ — $138^\circ$ . Zers.-Punkt  $210^\circ$ . — Bei Verss. mit Hefemazerationsstoff glückte es nicht, Abbaustufen der 3 angewandten Peptide zu erzielen. — Die Pentapeptide wurden mit der 10-fachen Menge W. im geschlossenen Rohr 6 Stdn. auf  $160$ — $165^\circ$  erhitzt. Dabei lieferte: *Di-(d,l-leucyl-glycyl)- $\alpha,\alpha'$ -diaminokorksäure*  $12,5\%$  (ber. auf 2 Moll Anhydrid) *Glycyl-leucin-anhydrid*, ferner *Glykokoll* u. wahrscheinlich *Leucin*. Der Verbleib der Korksäure konnte nicht festgestellt werden. — *Di-(glycyl-d,l-leucyl)- $\alpha,\alpha'$ -diaminokorksäure*  $11,2\%$ . *Glycyl-leucin-anhydrid*, kein *Glykokoll*, vielleicht aber *Leucin*. Auch hier konnte das Schicksal der Diaminokorksäure nicht aufgeklärt werden. — *Di-(glycyl-d,l-alanyl)- $\alpha,\alpha'$ -diaminokorksäure* *Alanyl-glycyl-anhydrid*, ferner geringe Mengen *Aminosäuren*. Die Diaminokorksäure war auch hier nicht mehr nachzuweisen. (Fermentforsch. 9. 336 bis 361.)

KRÖNER.

**Emil Abderhalden und Hans Brockmann, Vergleichende Studien über die Hydrolyse von Polypeptiden durch n-Alkali und die Fermente der Pankreasdrüse.** Vff. untersuchen, wie die Einfügung des Glycyl-, Alanyl-, Leucylrestes die Einw. von n-NaOH, bzw. von Fermenten auf *d,l- $\alpha$ -Aminobutyryl-d,l- $\alpha$ -aminobuttersäure* beeinflusst. *l-Leucyl-d,l- $\alpha$ -aminobutyryl-d,l- $\alpha$ -aminobuttersäure* widersteht der Hydrolyse durch n-NaOH weitgehend. Bei *Glycyl-* u. *d,l-Alanyl-d,l- $\alpha$ -aminobutyryl-d,l- $\alpha$ -aminobuttersäure* wurde die Bindung zwischen dem Glycyl- bzw. Alanylrest u. dem Aminobutyrylaminobuttersäurekomplex gel. n-NaOH bewirkt bei *Benzoyl-d,l- $\alpha$ -aminobutyryl-d,l- $\alpha$ -aminobuttersäure* eine langsame Hydrolyse, bei der aber in 126 Stdn. keine Benzoesäure abgespalten wurde. *Glycyl-d,l- $\alpha$ -aminoheptylsäure* wird von n-Alkali bei  $37^\circ$  hydrolysiert, *d,l-Leucyl-d,l- $\alpha$ -aminoheptylsäure* nicht. Aus *Glycyl-d,l-leucyl-d,l- $\alpha$ -aminoheptylsäure* spaltet n-NaOH in langsamer Hydrolyse einen Teil des Glycylrestes heraus. — *d,l- $\alpha$ -Aminobutyryl-d,l- $\alpha$ -aminobuttersäure* wird von Pankreasauszug zerlegt. Da in der Natur bis jetzt nur die d-Form der  $\alpha$ -Aminobuttersäure festgestellt ist, muß der Razemkörper in folgender Form vorgelegen haben: *d- $\alpha$ -Aminobutyryl-d- $\alpha$ -aminobuttersäure* + *l- $\alpha$ -Aminobutyryl-l- $\alpha$ -aminobuttersäure*. Die Benzoylverb. dieser Form wurde nicht gespalten, wohl aber *Glycyl-* u. *d,l-Alanyl-d,l- $\alpha$ -aminobutyryl-d,l- $\alpha$ -aminobuttersäure* u. zwar die Glycylverb. gleichschnell wie durch n-NaOH, die Alanylverb. erheblich rascher.

**Experimentelles.** *Chloracetyl-d,l- $\alpha$ -aminobutyryl-d,l- $\alpha$ -aminobuttersäure*. Aus dem Dipeptid durch Kuppelung mit Chloracetylchlorid. Große eckige Kristalle aus h. W., F.  $136$ — $137^\circ$  (korr.). Ausbeute  $6,7$  g aus  $5$  g Dipeptid. Schwer l. in Ä.,  $CHCl_3$ , PAc., k.  $H_2O$ , Toluol. Ll. in h. Essigester, Methyl- u. Äthylalkohol. — *Glycyl-d,l- $\alpha$ -*



*aminobutyryl-d,l- $\alpha$ -aminobuttersäure* durch Aminieren d. vorst. Verb. Aus W. auf Zusatz von A. Seidige Nadeln. F. 241—242° (korr.). Biuretrk. violett. — *d,l- $\alpha$ -Brompropionyl-d,l- $\alpha$ -aminobutyryl-d,l- $\alpha$ -aminobuttersäure*. Aus dem Dipeptid mit Brompropionylbromid. Knollige Aggregate aus W., F. 157—158° (korr.), Ausbeute 7,6 g aus 5 g Dipeptid. Ll. in A. u. Essigester. Schwer l. in  $\text{CHCl}_3$ , PAe., Ä., Toluol. — *d,l-Alanyl-d,l- $\alpha$ -aminobutyryl-d,l- $\alpha$ -aminobuttersäure* durch Aminierung der vorst. Verb. Aus h. W. mit h. A. Seidige Nadeln. Ausbeute 3,1 g aus 5 g Bromkörper, F. 254—255° (korr.) unter Zers. — *Benzoyl-d,l- $\alpha$ -aminobutyryl-d,l- $\alpha$ -aminobuttersäure*. Aus dem Dipeptid u. Benzoylchlorid. Glänzende Blättchen aus W., F. 189—190° (korr.). Wl. in k. W., Ä., PAe., Toluol. Ziemlich schwer l. in Essigester; ll. in h. A., weniger in k. — *d- $\alpha$ -Bromisocapronylchlorid*. Feine Nadeln aus W. oder A. Krystalle erweichen bei 145°, schm. unter Zers. bei 150—152° (korr.). Ll. in Aceton,  $\text{CHCl}_3$ , Essigester, h. W., Methyl- u. Äthylalkohol. Weniger l. in Ä., Toluol, k. W.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -33,20^\circ (\pm 0,2^\circ)$ , (0,0985 g Substanz, abs. Alkohol ad 1,5 ccm,  $\alpha = -2,18^\circ (\pm 0,01^\circ)$ ). — *l-Leucyl-d,l- $\alpha$ -aminobutyryl-d,l- $\alpha$ -aminobuttersäure*. Durch Aminierung der vorst. Verb. Kleine Nadelchen durch Fällung mit A. aus W. Biuretrk. blauviolett. F. gegen 240° (korr.) u. Zers. — *Chloracetyl-d,l-leucyl-d,l- $\alpha$ -aminoheptylsäure*. Aus dem Dipeptid durch Kuppelung mit Chloracetylchlorid. Büschelige Nadeln aus h. W., Ausbeute 2 g aus 1,5 g Dipeptid. F. 147,5° (korr.). L. in Aceton, Essigester, Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol, h. Toluol, h. Amylalkohol. Weniger l. in Chlf., Ä., k. W. — *Glycyl-d,l-leucyl-d,l- $\alpha$ -aminoheptylsäure*. Durch Aminierung der vorst. Verb. Glänzende Blättchen aus ganz verd. Ammoniak. Biuretrk. violett. F. gegen 240° (korr.) unter Zers. Wl. in k. u. h. W. Krystalle enthalten  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , die bei 120° abgegeben werden. — Spaltungstabellen s. Original. (Fermentforsch. 9. 430—38.) KRÖNER.

**Emil Abderhalden und Wilhelm Köppel**, Studien über den fermentativen Abbau von Polypeptiden, an deren Aufbau l-Oxyprolin beteiligt ist. Bei Abbauprodukten von Proteinen im Reagenzglas u. bei Aufarbeitung von Darminhalt wurden wiederholt schwer aufspaltbare Prodd. isoliert, die Prolin u. Oxyprolin gebunden enthalten. Zur Aufklärung dieser Substanzen wurden Verss. mit *Glycyl-l-oxyprolin* u. *d,l-Leucyl-l-oxyprolin* angestellt. Weder Pepsin, noch Trypsin greifen diese Verbb. an, dagegen spaltet Erepsin *Glycyl-l-oxyprolin* in seine Bausteine, greift aber *d,l-Leucyl-l-oxyprolin* nicht an. n-HCl spaltet erst nach sehr langer Einwirkungsdauer geringfügig; n-NaOH zerlegt bei 37° *Glycyl-l-oxyprolin* sehr weit, *d,l-Leucyl-l-oxyprolin* aber nur geringfügig.

Versuche. *Chloracetyl-d,l-oxyprolin*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NCl}$ . Durch Kuppeln von l-Oxyprolin mit Chloracetylchlorid in bekannter Weise, Ansäuern u. Ausäthern. Das Ätherextrakt hinterläßt beim Verdampfen einen Sirup, der unter absol. Ä. in zu Büscheln vereinigten Nadeln erstarrt. Ausbeute 30%, F. bei raschem Erhitzen 160°, bei höherer Temp. Gelbfärbung. Die Substanz ist ll. in Methylalkohol, A., Essigester, wl. in W., unl. in PAe., in nicht krystallisiertem Zustande l. in Ä., in krystallisiertem nicht l. — *Glycyl-l-oxyprolin*,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ , durch Aminieren der vorst. Verb. Dabei resultiert zunächst das Ammoniumsalz des *Glycyl-l-oxyprolins*. Nadeln aus verd. A. aus diesen mit Baryt das reine Dipeptid aus W. in Blättchen, F. 215° (unkorr.), ll. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Essigester. Wl. in A. Unl. in Ä., PAe.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -50,79^\circ$  (1,89%ig. wss. Lsg., 10 ccm Rohr,  $t = 20^\circ$ , Drehungswinkel =  $-0,96^\circ$ ). — *d,l- $\alpha$ -Bromisocapronyl-l-oxyprolin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{NBr}$ . Aus l-Oxyprolin u. d,l- $\alpha$ -Bromisocapronylbromid wie üblich. Aus der salzsauren Kupplungslsg. heller Sirup, der unter Ä. in der Kälte krystallisiert. Ausbeute 38,3% aus Ä., F. 155° (unkorr.). Bei höherer Temp. Braunfärbung, ll. in A., Essigester. Wl. in W., unl. in PAe. — Beim Aminieren der vorst. Verb. entsteht l. *Oxyisocapronyl-l-oxyprolin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$  (1,7 g aus 8,5 g d,l- $\alpha$ -Bromisocapronyl-l-oxyprolin). Schöne Nadeln, aus h. A., F. 168° (unkorr.) bei raschem Erhitzen. Rk. schwach sauer, Biuret-Ninhydrin-Anhydridrk. negativ. In k. W. u. A. sehr schwer l., warm leichter. L. in Essigester, unl. in Ä., PAe., Hygroskop. — 2. Aus der Aminierungslsg. nach Entfernung der vorst. Verb. Das Ammoniumsalz des *d,l-Leucyl-l-oxyprolins*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_3$ , Krystallmasse aus W., Aus vorst. Verb. *d,l-Leucyl-l-oxyprolin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ , F. 234° (korr.), l. in W., Essigester, wenig l. in A. u. Methylalkohol, unl. in Ä. u. PAe.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -36,97^\circ$  (2,57%ig. wss. Lsg., 10 cm Rohr,  $t = 20^\circ$ , Drehungswinkel  $-0,95^\circ$ ). — Die Versuchsprotokolle der Spaltungen s. Original. (Fermentforsch. 9. 439—45.) KRÖNER.

**Emil Abderhalden und Hans Brockmann**, Studien über den fermentativen Abbau von Polypeptiden verschiedener Zusammensetzung. Vff. untersuchen die Einw. von Erepsin u. Trypsinkinase auf *l-Leucylglycyl-d-alanin*, *d-Alanyl-l-leucylglycyl-d-alanin*



*Glycyl-d-alanyl-l-leucylglycyl-d-alanin*. Erepsin greift das Tripeptid stark an; dabei steigt die Aminostickstoffmenge auf das Doppelte an, die opt. Drehung schlägt von plus nach minus um, es ist also l-Leucin abgespalten worden. Das Tetrapeptid wird weniger stark angegriffen als das Tripeptid, das Pentapeptid wird von Erepsin kaum noch hydrolysiert. Trypsin läßt das Tripeptid unverändert, zeigt schwache Einw. auf das Tetrapeptid u. greift das Pentapeptid ganz erheblich an. Für die Angreifbarkeit von Pentapeptiden durch Trypsin ist vielleicht die Aussalzbarkeit mit Ammonsulfat maßgebend. — n-NaOH entfaltet bei 37° eine größere Wrkg. auf das Pentapeptid als n-HCl.

**Experimentelles.** *Chloracetyl-d-alanin* durch Kuppelung von d-Alanin mit Chloracetylchlorid u. Extraktion des Verdampfungsrückstandes mit Ä. Nadel-förmige Krystalle beim Stehen im Vakuumexsiccator, F. 90—91° (korr.).  $[\alpha]_D^{20} = -44,5^{\circ}$  in W. Ausbeute 15 g aus 20 g d-Alanin. *Silbersalz*. Aus vorst. Verb. u. Ag<sub>2</sub>O. Lange farblose Nadeln beim Stehen im Vakuumexsiccator. Herber metall. Geschmack, schwer l. in W. Beim Erhitzen Graubraunfärbung ohne Schmelzpunkt. Ausbeute 0,4 g aus 0,5 g Chlorkörper. Beim Behandeln mit konz. NH<sub>3</sub> entsteht Glycyl-d-alanin. — *Glycyl-d-alanin* in schlechten Ausbeuten durch Aminieren von Chloracetyl-d-alanin mit wss. Ammoniak. Büschelförmige Nadeln.  $[\alpha]_D^{20}$  zweier Fraktionen = -45,0° bzw. -47,5°. F. gegen 230° (korr.). Bessere Ausbeuten gibt der Weg über das Ammonsalz des Chloracetyl-d-alanins, das beim Einleiten von Ammoniak in dessen alkoh. Lsg. ausfällt. Nach dem Aufnehmen in amoniakal. A. u. Verdampfen des Ammoniaks scheidet sich das Dipeptid in Nadeln aus.  $[\alpha]_D^{20} = -50^{\circ}$  (in W.) F. 235—236° (korr.) unter Zers. — *Silbersalz*. Aus vorst. Verb. u. Ag<sub>2</sub>O. Büschelförmige Nadeln aus wss. A. Am Licht Braunrotfärbung, metall. Geschmack, kein Schmelzpunkt. Ziemlich schwer l. in W. — *d-α-Bromisocapronylglycyl-d-alanin*. Aus dem Dipeptid durch Kuppelung mit d-α-Bromisocapronylchlorid. Krystalle durch Fällung mit PAc. aus Ä. Ausbeute 4,5 g aus 5 g Dipeptid. Ll. in Methylalkohol, A., Essigester. Schwer l. in Ä., zll. in Chlf., aus W. F. 132—133° (korr.).  $[\alpha]_D^{20} = +31,2^{\circ} (\pm 0,3)$  (0,1144 g Substanz in A. gel. ad 1,664 g (spez. Gew. = 0,837), 10 cm-Rohr,  $\alpha = +1,78^{\circ} (\pm 0,02)$ ). — *l-Leucylglycyl-d-alanin*. Durch Aminieren der vorst. Verb., Ausbeute 4 g aus 10 g Bromkörper. Feines weißes Pulver aus ammoniakal. A., F. 245—246° (korr.).  $[\alpha]_D^{20} = +19,5$ . Als Nebenprod. entsteht hierbei d-α-Bromisocapronsäureamid. Glänzende rechteckige Krystalle aus h. W. mit angenehmem arom. Geruch. F. 118° (korr.). L. in A., Ä., Chlf., Essigester, wenig l. in PAe.  $[\alpha]_D^{20} = -48,3^{\circ} (\pm 0,3)$  (0,1181 g Substanz in absol. A. ad 2 ccm,  $\alpha = -2,85 (\pm 0,02)$ ). — *d-α-Brompropionyl-l-leucylglycyl-d-alanin* aus dem Tripeptid durch Kuppelung mit d-α-Brompropionylchlorid. Krystalle aus h. W. F. 157—158° (korr.). Ausbeute 2 g aus 2,6 g Tripeptid. Ll. in Aceton, A., Essigester. Schwer l. in Ä., Toluol, Chlf., PAe.  $[\alpha]_D^{20}$  in Ä. = +12,9° ( $\pm 0,4$ ); in W. = -27,95° ( $\pm 0,9$ ). — *d-Alanyl-l-leucylglycyl-d-alanin*. Durch Aminierung der vorst. Verb. Weiße amorphe M. durch Ätherfällung aus A., Ausbeute 1,8 g aus 2,5 g Bromkörper. Ll. in A. u. W. Die wss. Lsg. wird durch Phosphorwolframsäure gefällt, die Fällung ist im Überschuß des Fällungsm. l. Konz. Ammonsulfatlg. fällt die konz. Lsg. des Tetrapeptids nicht. Beim Erhitzen im Kapillarröhrchen schäumt das Prod. gegen 160°, zers. sich unter Gasentw. u. Braunfärbung gegen 240° (korr.). Biuret-rk. rosa.  $[\alpha]_D^{20} = -28,0 (\pm 0,25)$ . (0,0843 g Substanz ad 2 ccm in W.,  $\alpha = -1,18^{\circ} [\pm 0,01]$ ).

*Chloracetyl-d-alanyl-l-leucylglycyl-d-alanin*. Durch Kuppelung vorst. Verb. mit Chloracetylchlorid. Weißes amorphes Prod. durch Fällung mit Ä. aus der alkoh. Lsg. L. in A., Essigester, W. Wenig l. in Ä., PAe., Aus h. Essigester u. Toluol amorphe knollige Gebilde. Beim vorsichtigen Verdampfen der Essigesterlg. mkr. Nadelchen. F. unscharf bei 143—147° (korr.), nach vorherigem Sintern bei 140°.  $[\alpha]_D^{20} = -45,5^{\circ} (\pm 0,3)$ . (0,0495 g Substanz ad 1,5 ccm in Äthylalkohol, 10 cm-Rohr,  $\alpha = -1,05^{\circ}$ ). — *Glycyl-d-alanyl-l-leucylglycyl-d-alanin*. Durch Aminieren der vorst. Verb. Weißes amorphes hygroskop. Pulver durch Ätherfällung aus alkoh. Lsg. Biuret-rk. sehr stark rot. Die konz. wss. Lsg. gibt mit konz. Ammonsulfatlg. eine weiße flockige Fällung, die in W. wieder l. ist. Beim Stehen der alkoh. Lsg. mkr. Nadelchen (vgl. Abb. im Original), ll. in W., schwer l. in A., Ä. Zers.-Punkt bei 232° (korr.). Phosphorwolframsäure gibt mit der wss. Lsg. eine Fällung, die im Überschuß des Fällungsmittels l. ist.  $[\alpha]_D^{20} = -70,6^{\circ} (\pm 0,3)$  (0,0531 g Substanz in W. ad 1,5 ccm,  $\alpha = -2,50^{\circ} [\pm 0,01]$ ). — Bzgl. der Spaltungen muß das Original eingesehen werden. (Fermentforsch. 9. 446 bis 461.)



Emil Aberdalden und Hans Sichel, *Weitere Studien über den fermentativen Abbau von Polypeptiden verschiedener Zusammensetzung*. Den Unters. liegen folgende im Eiweiß mögliche, synthet. gewonnene Polypeptide zugrunde: *l-Leucyl-d-valin*, *d-Alanyl-l-leucyl-d-valin*, *Glycyl-d-alanyl-l-leucyl-d-valin* u. *l-Leucylglycyl-d-alanyl-l-leucyl-d-valin*. Sämtliche Verbb. sind opt. rein dargestellt. Auf in geringer Menge auftretendes Nebenprod. teils ungesätt. Natur wurde kein Wert gelegt. — Bei der Darst. des *d-Alanyl-l-leucyl-d-valins* wurden 2 Tripeptide der gleichen elementaren Zus. erhalten, deren eines von Erepsin gespalten wurde. Dabei handelt es sich um bisher noch nicht bei Polypeptiden berücksichtigte Isomerieverhältnisse. — Bis zum Tetrapeptid wurden die dargestellten Polypeptide kristallisiert erhalten. Mit zunehmender Molekülgröße sinkt die Löslichkeit, nur die Einführung des Glycylrestes bewirkt eine geringe Steigerung der Löslichkeit. — Das Pentapeptid war amorph; seine wss. Lsg. zeigt Eigg. einer Eiweißlsg. — Erepsin zerlegt *l-Leucyl-d-valin* weitgehend in die Bausteine, Trypsin greift nicht an. — *d-Alanyl-l-leucyl-d-valin* Form I wird nur von Erepsin zerlegt, Form II nur von Trypsinkinase. — *Glycyl-d-alanyl-l-leucyl-d-valin* wird von Erepsin teilweise unter Bldg. von Aminosäuren abgebaut. Aus der Änderung des Drehungsvermögens ließ sich nicht erschließen, ob Glycin oder Valin zuerst abgespalten wurde. Trypsin zeigte nur geringe Wrkg., die möglicherweise auf das  $pH$  zurückzuführen ist. — *l-Leucylglycyl-d-alanyl-l-leucyl-d-valin* wird durch Erepsin u. Trypsin angegriffen, besonders intensiv aber von einer Mischung beider Fermente. Das beruht wahrscheinlich darauf, daß Erepsin u. Trypsin das Pentapeptid nicht an der gleichen Stelle angreifen u. die Wrkkg. der beiden Fermente sich daher addieren. Oder aber: das Erepsin bemächtigt sich der Abbaustufen, die durch die Trypsinwrkg. entstehen. — *d- $\alpha$ -Bromisocapronyl-d-valin* aus *d-Valin* u. *d- $\alpha$ -Bromisocapronylchlorid*. Aus 50 $\frac{0}{10}$ ig. A. 2 Fraktionen I. F. 142 $^{\circ}$ , Blättchen,  $[\alpha]_D^{19} = +20,7^{\circ}$  in A. — 2. Blättchen, F. 142 $^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{19} = +15,5^{\circ}$  in Alkohol. Nach viermaligem Fraktionieren Bromkörper I.  $[\alpha]_D^{19} = +21,8^{\circ} (\pm 0,2^{\circ})$  [0,756 g in 10 cem abs. A., 10 cm-Rohr,  $\alpha = +1,65^{\circ} (\pm 0,01^{\circ})$ ], F. 144 $^{\circ}$  (unkorr.). II.  $[\alpha]_D^{19} = +17,0^{\circ} (\pm 0,2^{\circ})$  [0,853 g in 100 cem abs. A., 10 cm-Rohr,  $\alpha = 1,45^{\circ} (\pm 0,015^{\circ})$ ], F. 139 $^{\circ}$  (unkorr.). — Aminierung von Bromkörper I. mit alkoh. Ammoniak ergibt Leucylvalinanzhydrid, ein ungesätt. Nebenprod. u. nur 30% Dipeptid. — *l-Leucyl-d-valin*,  $C_{11}H_{22}O_3N_2$ . Durch Aminierung von 56 g vorst. Bromkörper I. mit wss. Ammoniak. Nach der erstmaligen Entfernung des überschüssigen Ammoniaks kryst. 4,5 g Dipeptid. Der Rückstand des eingedampften mit Silbersulfat-Baryt behandelten Filtrats gibt an Essigester eine gallertartige M. ab. In den Essigestermutterlaugen befinden sich *Leucylvalinanzhydrid* u. eine ungesätt. Substanz. Der in k. Essigester unl. Rückstand wird zusammen mit der zuerst angefallenen Krystallisation aus 200 cem h. W. umkrystallisiert. 2,5 g Blättchen, die sich mit W. in einen schwer u. leicht löslichen Anteil trennen lassen: Schwer l. 1,4 g  $[\alpha]_D^{19}$  in  $H_2O = +6,6^{\circ} (\pm 0,4^{\circ})$ , leichter l. 0,5 g  $[\alpha]_D^{19}$  in  $H_2O = +18,8^{\circ} (\pm 0,4^{\circ})$ . Beide sintern bei 220 $^{\circ}$ , sind bei 273 $^{\circ}$  fl. Die in der ersten wss. Mutterlauge verbleibende Aminierungshauptmenge wird mit der entsprechenden Fraktion aus Bromkörper II. aufgearbeitet. (Über Cu-Salz s. u.) — Aus Bromkörper II. werden nach der gleichen Methode 9 g erste Krystalle u. 20 g bromammonfreier Rückstand erhalten. Essigester löst 3,5 g. Der in k. Essigester unl. Anteil zusammen mit der ersten Krystallisation aus 150 cem h. W. ergibt beim Erkalten einen schwer l. Anteil, der sich bei weiterem Fraktionieren wie folgt zerlegt: a) 0,15 g *inaktives Leucylvalin* +  $1\frac{1}{2} H_2O$ , Stäbchen mit abgeschragten Enden, sintern bei 250 $^{\circ}$ , sind bei 273 $^{\circ}$  zu einer farblosen Fl. geschmolzen. Ninhydrinrk. +, Dinitrobenzoesäure-rk. —, Biuretrk. —, sauer gegen Lackmus. b) 4 g *inaktives Leucylvalin* +  $2\frac{1}{2} H_2O$  prismat. Blättchen, sintern bei 245 $^{\circ}$ , bei 273 $^{\circ}$  fl. c) Prismat. Krystalle, die in ihrem Verh. b) gleichen. — Alle leicht in  $H_2O$  l. Fraktionen von I. u. II. wurden zusammen in das Cu-Salz verwandelt (47 g). Dies wird mit  $H_2S$  zerlegt; der aus dem Filtrat gewonnene Rückstand aus h. W. in 3 Fraktionen zerteilt, die sich als einheitlich erwiesen.  $[\alpha]_D^{19} = +17,0 (\pm 0,1^{\circ}) (+17,1^{\circ} [\pm 0,1^{\circ}])$ . Sinterung bei 172 $^{\circ}$ , teilweises Flüssigwerden im Kristallwasser, Wiedererstarren, 256 $^{\circ}$  wieder teilweise geschmolzen, bei 273 $^{\circ}$  fl. Die Ausbeute an opt. reinem *l-Leucyl-d-valin*  $C_{11}H_{22}O_3N_2$  +  $H_2O$  betrug 32 g. Das Kristallwasser wird teilweise schon beim Liegen an der Luft abgegeben. Nach dem Trocknen bei 105 $^{\circ}$  Sinterung erst bei 220 $^{\circ}$ , Verflüssigung bei 273 $^{\circ}$ . Ninhydrinrk. +, Dinitrobenzoesäure- u. Biuretrk. —. 100 cem W. lösen bei 20 $^{\circ}$  13,48 g des Dipeptids. — *Kupfersalz des l-Leucyl-d-valins* hellblaue mkr. Blättchen aus W.  $[\alpha]_D^{20} = +385^{\circ} (\pm 39^{\circ})$  für die gesätt. wss. Lsg. im Licht der Quecksilberlampe mit Blaufilter. Mit der Verdünnung wächst der Drehwinkel. — *d- $\alpha$ -Brompropionyl-l-leucyl-d-valin*,  $C_{11}H_{25}$ .



$O_3N_2Br$ . Aus vorst. Dipeptid u. Brompropionylchlorid. Ausbeute 87% d. Th. (Rohprod.). Nadeln aus A., Blättchen aus Essigester. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Essigester sintert die Verb. bei 157°, ist bei 165° fl., zers. sich bei 183°.  $[\alpha]_D^{20}$  in absol. A. =  $(-34,4^0 [\pm 0,4^0])$ . In lufttrockenem Zustand besitzt das aus Essigester erhaltene Prod. 1  $H_2O$ . Aus A. ist es wasserfrei. Sehr schwer l. in W., in Bzl. u. seinen Homologen, in Ä.; ll. in Methyl- u. Äthylalkohol, in Essigester.

*d-Alanyl-l-leucyl-d-valin*  $C_{14}H_{27}O_4N_3$ . Durch Aminierung vorst. Verb. bei 25°. Fraktion I. aus viel h. W., schöne an beiden Enden zugespitzte Stäbchen, die bei 240° sich verfärben u. sintern, bei 243—245° schm. u. aufschäumen. Ninhydrinkr. +, Dinitrobenzoesäurerk. —, Biuretrk. rotviolett, Rk. gegen Lackmus sauer.  $[\alpha]_D^{10}$  in  $H_2O$  =  $-58,8^0 (\pm 1,2^0)$  ( $-60,2^0 [\pm 1,2^0]$ ). Ausbeute 60% d. Th. — Fraktion II. aus der Mutterlauge mit 30% Ausbeute sintert im trockenen Zustand bei 240° unter Verfärbung, schm. bei 243° unter Zers. Nadelchen aus h. W. mit  $2\frac{1}{2}$  Moll. Krystallwasser. Die Löslichkeit in W. ist 10-mal so groß wie die von I.  $[\alpha]_D^{20}$  der wasserfreien Substanz in  $H_2O$  =  $-59,8^0 (\pm 0,12^0)$  ( $-60,0^0 [\pm 0,12^0]$ ), jedoch bei ungefähr 10-facher Verdünnung  $[\alpha]_D^{20}$  =  $-79,5^0 (\pm 1,1^0)$ . Die Absorption im ultravioletten zeigt deutliche Unterschiede zwischen I. u. II. (s. Kurven im Original). Die Racemisierung durch n. Alkali schreitet bei I. schneller fort als bei II. Die Stabilität der Säureamidbindungen ist gleich groß. Beide Fraktionen bilden übersätt. Lsgg. von hoher Stabilität. Neutral-salze erhöhen die Löslichkeit, Ammonsulfat flockt beide. — *Chloracetyl-d-alanyl-l-leucyl-d-valin*  $C_{16}H_{28}O_5N_3Cl$ . Aus Tripeptid I. u. Chloracetylchlorid. Ausbeute 92% d. Th. Stäbchen aus abs. Alkohol, F. 204—205°. Gut l. in h. A., mäßig in k., schwer in Essigester, sehr schwer in Chlf., Ä.,  $H_2O$ , unl. in PAe. Die Fraktionierung mit A. ergab einheitliche Fraktionen mit  $[\alpha]_D^{20}$  in absol. A. =  $-69,6^0 (\pm 0,4^0)$ , wodurch die Reinheit von Tripeptid I. bestätigt wird. — *Glycyl-d-alanyl-l-leucyl-d-valin*,  $C_{10}H_{20}O_5N_3 \cdot 2 H_2O$ . Durch Aminieren vorst. Verb. bei Zimmertemp. Das bei 105° getrocknete krystallinische Pulver wird bei 235° braun, bei 240° fl. unter Zers. Schwach sauer gegen Lackmus, Ninhydrinkr. +, Dinitrobenzoesäurerk. —, Biuretrk. rosa. Quillt mit A. in der Kälte, ohne darin l. zu sein. 150 ccm h.  $H_2O$  lösen 0,4 g. Auch hier Bldg. übersätt. Lsgg. Ausbeute 86% d. Th.  $[\alpha]_D^{21}$  in  $H_2O$  =  $-97,1^0 (\pm 1,0)$  ( $-98,4^0 [\pm 1,0^0]$ ). — *d- $\alpha$ -Bromisocaprolylglycyl-d-alanyl-l-leucyl-d-valin*,  $C_{22}H_{39}O_6N_4Br$ . Aus vorst. Verb. u. d- $\alpha$ -Bromisocaprolylchlorid. Aus A. u. Essigester gelbliche strahlenförmige Lamellen. Ausbeute 65% d. Th. Sinterung bei 178°, Verflüssigung bei 187°, darüber Zers.  $[\alpha]_D^{19}$  in absol. A. =  $-34,2^0 (\pm 0,7^0)$  ( $= -34,8^0 [\pm 0,7^0]$ ). Über die recht schwierige Reinigung vgl. Original. — *l-Leucylglycyl-d-alanyl-l-leucyl-d-valin*,  $C_{22}H_{41}O_6N_5$ . Geruchloses, weißes, amorphes Pulver mit  $2\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ . Sinterung bei 189°, F. 205° (unkorr.) unter Zers. Quellung in absol. A. u. dann sofort Lsg., Quellung in Essigester ohne Lsg. Aus der methyl- u. äthylalkoh. Lsg. fallen Ä., Essigester, Bzl. eine voluminöse Gallerte.  $[\alpha]_D^{16}$  im Methylalkohol in verschiedenen Fraktionen =  $-60,3^0 (\pm 0,5)$ ;  $-60,4^0 (\pm 0,5^0)$ . — Bei Trocknung über  $P_2O_5$  bei 105° sinkt der Krystallwassergeh. auf 1 Mol, dieses wird bis zum Zersetzungspunkt festgehalten. Ammonsulfat flockt nur z. T. aus der wss. Lsg. Quecksilbersulfat erzeugt in schwefelsaurer Lsg. keine Fällung. Sauer gegen Lackmus. Ninhydrinkr. positiv, Dinitrobenzoesäure- u. Pikrinsäurerk. negativ. Biuretrk. rosa. Ausbeute 57%. — Die Spaltungsprotokolle vgl. im Original. (Fermentforsch. 9. 462—84.)

KRÖNER.

Emil Abderhalden und Kurt Franke, *Über den Einfluß von natürlichem und synthetisch bereitetem Thyroxin, ferner von 3,5-Dijodtyrosin und von Schilddrüsen-substanz auf den Verlauf der Autolyse und ferner auf die Wirkung von Erepsin und Trypsin*. Durch Thyroxin kann sowohl die Autolyse als auch die Wrkg. des Erepsins oder Trypsins beschleunigt oder gehemmt werden. Ausschlaggebend ist die angewandte Thyroxinmenge. 3,5-Dijodtyrosin u. Schilddrüsen-substanz ergeben dieselben Resultate, jedoch ist die Wrkg. dem Jodgeh. nicht proportional, wenn man die der Jodmenge der genannten Präparate äquivalente Thyroxinmenge zum Vergleich heranzieht. Die hemmende Wrkg. des Thyroxins findet ihre Erklärung in der Tatsache, daß mit steigender Thyroxinmenge die Fermentlsgg. mehr u. mehr trübe werden, bzw. sogar Ausflockungen zeigen, wobei entweder Ferment von Eiweiß eingeschlossen wird, oder der Fermentbegleitkörper bzw. das Ferment selbst in seinem kolloiden Zustand so verändert wird, daß die Fermentwrkg. gehemmt ist. — Der Befund, daß das Thyroxin in geeigneter Dosis die fermentative Aufspaltung von Eiweiß, Peptonen, Polypeptiden beschleunigen kann, gibt eine Erklärung für die Stoffwechselsteigerung im Organismus bei Thyroxinwrkg. — Über die experimentellen Einzelheiten vgl. das Original. (Fermentforsch. 9. 485—93.) Kr.



**Emil Abderhalden und Ernst Rossner**, *Versuche über die Einwirkung von Erepsin und Trypsin auf d-Glutaminsäure enthaltende Polypeptide*. Weitere Prüfungen zur Aufklärung der Spezifität von Trypsin u. Erepsin wurden vorgenommen an *Glycyl-d-glutaminsäure*, *d,l-Leucyl-d-glutaminsäure*, *l-Leucyl-d-glutaminsäure* u. *l-Leucylglycyl-d-glutaminsäure*. n-HCl greift diese Polypeptide nur langsam u. geringfügig an. Auf l-Leucyl- u. d,l-Leucyl-d-glutaminsäure wirkt n-NaOH bei 37° nur sehr wenig ein, auch Erepsin u. Trypsin sind prakt. ohne Wrkg. Glycyl-d-glutaminsäure wurde von n-NaOH, 5-n. HCl u. von Erepsin gespalten, nicht aber von Trypsin. Auszug aus Pankreasgewebe wirkt auf l-Leucyl- u. Glycyl-d-glutaminsäure qualitativ wie Erepsin. l-Leucylglycyl-d-glutaminsäure ergibt mit Trypsinlsg. nur geringe NH<sub>3</sub>-N-Zunahme. Erepsin spaltet über die Lsg. einer Säureamidbindung hinaus. n-Alkali u. 5-n. HCl hydrolysieren das Tripeptid bei 37° weitgehend.

**Experimentelles.** *d-α-Bromisocapronylglycyl-d-glutaminsäure*, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Br. Durch Kuppelung von Glycyl-d-glutaminsäure mit dem α-Bromsäurechlorid in bekannter Weise. (Das zur Darst. der *Glycyl-d-glutaminsäure* benötigte Chloracetylprod. reinigt man zweckmäßig durch Lösen in viel abs. A. u. Einleiten von NH<sub>3</sub>-Gas. Dabei scheidet sich das NH<sub>4</sub>-Salz körnig in einer Ausbeute von 55% der angewandten Glutaminsäuremenge ab.) Gelber Sirup; Reinigung mit Äthyl- u. Methylalkohol. Beim Stehen im Vakuumexsiccator blasige Krusten. Ausbeute 78% d. Th. (auf das Säurechlorid berechnet). Ll. in Methyl- u. Äthylalkohol; l. in H<sub>2</sub>O u. Äther.  $[\alpha]_D^{20} = +24,6^0$  (0,7922 g Substanz, 6 ccm Methylalkohol, 10 cm-Rohr, Drehwinkel = +3,25°). — *l-Leucylglycyl-d-glutaminsäure*, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Durch Aminierung der vorst. Verb. mit wss. 25%ig. Ammoniak; mit alkoh. Ammoniak entstehen Anhydride. Die Reinigung des Tripeptids geschieht nach der Silbersulfatmethode. Beim Verdampfen der schließlich resultierenden Lsg. im Vakuum hinterbleibt ein Sirup, der, in Methylalkohol gel. u. mit A. gefällt, körnig erhalten wird. Ausbeute 3,9 g aus 10,5 g Bromkörper.  $[\alpha]_D^{20} = +25,4^0$  (0,4362 g Substanz, 6 mm H<sub>2</sub>O, 10 cm-Rohr, Drehwinkel +1,85°). Aus den Mutterlauge erhält man weitere Mengen Tripeptid mit  $[\alpha]_D^{20}$  aber nur = +20,2°. Die Tripeptidlsg. hemmt (wie auch die der Glycylglutaminsäure) den Ammoniaknachweis nach NESSLER selbst bei Anwesenheit von beträchtlichen Ammoniakmengen. Ninhydrinrk. +, Biuretrk. blauviolett, Pikrinsäurerk. — Ll. in H<sub>2</sub>O u. Methylalkohol; schwer l. in A., unl. in Ä. Krystallisiert nicht, ebenso nicht das Cu- oder Ag-Salz. Konz. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. flockt die gesätt. wss. Lsg. des Tripeptids nicht. — Spaltungsprotokolle vgl. Original. (Fermentforsch. 9. 494—500.)

KRÖNER.

**Emil Abderhalden und Ernst Schwab**, *Weiterer Beitrag zur Frage der spezifischen Einstellung der Polypeptidasen*. Erepsin vermag die Phenylisocyanatverb. von *dl-Leucylglycin*, *Glycyl-dl-α-aminoheptylsäure*, *Glycyl-dl-α-aminocaprylsäure*, *Glycyl-l-tyrosin*, *Glycyl-dl-serin*, *dl-Leucylglycylglycin*, *l-Leucylglycyl-l-leucin* nicht zu spalten. Trypsinkinase greift alle genannten Verb. an. Gegenüber β-Naphthalinsulfoglycyl-dl-phenylalanin, β-Naphthalinsulfoglycyl-l-tyrosin, β-Naphthalinsulfoglycylglycin, β-Naphthalinsulfo-dl-leucylglycin, β-Naphthalinsulfoglycyl-dl-leucin erweist sich Erepsin als unwirksam. Trypsinkinase spaltet die β-Naphthalinsulfoderivv. von Glycyl-dl-phenylalanin, Glycyl-dl-leucin u. Glycyl-l-tyrosin; ferner in geringem Maße das β-Naphthalinsulfo-dl-leucylglycin. Nicht angegriffen wird das β-Naphthalinsulfoglycylglycin. Auf den *Carbäthoxyglycylglycinester* wirkt weder Erepsin noch Trypsinkinase. Nach den bisherigen Erfahrungen beschränkt sich die Wrkg. des Erepsins auf Polypeptide, deren Aminogruppe unbesetzt ist; u. zwar ist dabei ein ganz bestimmter physikal.-chem., mit der ganzen Struktur der Verb. zusammenhängender Zustand von ausschlaggebender Bedeutung für den Angriff des Erepsins. — Dem Trypsin-Kinase-Komplex kommt ein viel größerer Wirkungsbereich zu. Neben Polypeptiden mit einfacherem Mol.-Gew. werden auch Peptone u. Proteine, ferner Phenylisocyanat- u. β-Naphthalinsulfoverbb. hydrolysiert. Die Aminogruppe kommt also für den Angriff des Trypsins nicht in Frage. Auch die Oxygruppe vermittelt keine spezif. Beziehungen zum Trypsinkomplex. *dl-Leucyltriglycyl-dl-serin* wird von Erepsin, nicht aber von Trypsin gespalten. *d-Glutaminyl-l-tyrosin* wird von Erepsin u. d. Trypsin gespalten.

**Experimentelles.** Durch Kuppeln von 4,6 g *Pyrrolidonylchlorid* mit 14,2 g *Tyrosinäthylester* in Chloroform, Verdampfen des Lösungsmittels u. Verseifen der entstandenen Prodd. in h. W. werden Verb. erhalten, die sich durch fraktionierte Krystallisation aus der wss. Lsg. trennen lassen. Fraktion I: 3,5 g Tyrosin. Fraktion II: 0,45 g einer Substanz mit 8,3% N. Fraktion III nach dem Kochen des Filtrats von II krystallin-flockiger Nd. Umkrystallisieren aus h. H<sub>2</sub>O. Sw. l. in kaltem W., Äthyl-



alkohol. Rk. mit Pikrinsäure, Dinitrobenzoesäure, MILLONS Reagens, nach längerem Kochen auch mit Ninhydrin positiv. Wss. Lsg. schwach sauer. Beim Erhitzen auf über 240° Zers. unter Braunfärbung. Wahrscheinlich anhydridartiges Prod. aus Pyrrolidincarbonsäure u. Tyrosin. N = 10,44; 10,39%. C-H-Best. steht jedoch mit den auf C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> berechneten Werten nicht in Einklang. — Fraktion IV: Warzenförmige Drüsen. Zers. bei 250° nach Sintern bei 245°. Rk. der wss. Lsg. sauer. Ninhydrin-u. Pikrinsäure-Rk. negativ. MILLONS Rk. positiv. Unl. in Alkohol. Analyse ergibt *Pyrrolidonyltyrosin*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. — Fraktion V: Beim Verdampfen des Filtrats von IV sirupöser Rückstand von *Glutaminyltyrosin*, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ausbeute 4 g. Geschmack bitter u. sauer, nach Neutralisation mit 1/10-n. NaOH Ninhydrin-Rk. positiv. Mit 3,5-Dinitrobenzoesäure bei längerem Kochen schwache Orangefärbung. Pikrinsäure-Rk. negativ. MILLONS Rk. positiv. Ammonsulfat salzt nicht aus. Die Totalhydrolyse ergibt *Tyrosin* u. *Glutaminsäure*. — *Kupferverb. des Glutaminyltyrosins*, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cu. Durch Erwärmen des Dipeptids mit aufgeschlämmtem CuO. Flockige M., in trockenem Zustand amorphes dunkelblaugrünes Pulver. — *Silberverbindung des Glutaminyltyrosins*, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>. Aus dem Ammonsalz des Dipeptids mit AgNO<sub>3</sub>. Weiße amorphe Flocken. — *dl-α-Bromisocapronylglycyl-l-tyrosin* durch Kupplung von *dl-α-Bromisocapronylglycylglycylchlorid* mit *Glycyl-l-tyrosin*. — *dl-Leucylglycyl-l-tyrosin*, C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>. Durch Erwärmen der vorst. Verb. mit 25%<sub>ig</sub>. Ammoniak während 1 Stde. auf 100°. Reinigung durch Fällen mit Alkohol aus W. Zers.-Punkt 180°. — *dl-α-Bromisocapronylglycyl-dl-serin*. Aus *Glycyl-dl-serin* u. *dl-α-Bromisocapronylglycylglycylchlorid*. Ausbeute 6 g aus 8 g *Glycyl-dl-serin*. Schwer l. in H<sub>2</sub>O, leicht in A. u. Aceton, schwerer in CHCl<sub>3</sub>. — *dl-Leucylglycyl-dl-serin*, C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>. Durch Aminieren der vorst. Verb. bei 100°. Fällung mit A. aus wss. Lsg. Amorphes Pulver. Zers. oberhalb 175°. Biurtrk. hellrotviolett. Ll. in H<sub>2</sub>O, daraus durch Ammonsulfat nicht fällbar im Gegensatz zu *Leucylglycyltyrosin*. — *Phenylisocyanatglycyl-dl-α-aminheptylsäure*, C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. F. 181°, schwer l. in W., auch in der Hitze, ll. in A. — *Phenylisocyanatglycyl-dl-α-aminocaprylsäure*, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. F. 185°. Unl. in W. — *Phenylisocyanatglycyl-l-tyrosin*, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, schwach gelbes amorphes Pulver, etwas l. in h. W. Zers.-Punkt 128°. — *Phenylisocyanat-l-leucylglycyl-l-leucin*, C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, öliges Prod. aus W. durch A.-Fällung. In der Kälte fest, aber nicht kristallin. — *β-Naphthalinsulfoglycyl-dl-phenylalanin*, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S. Aus *Glycyl-dl-phenylalanin* u. *β-Naphthalinsulfochlorid*. Feine Nadelchen aus A., worin die Verb. ll. ist. Bei 236° Sinterung, bei 260° Braunfärbung ohne Schmelze. Ausbeute fast quantitativ. — *β-Naphthalinsulfoglycyl-l-tyrosin*, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S. Aus *Glycyl-l-tyrosin* mit der molaren Menge *β-Naphthalinsulfochlorid*. Umkristallisieren aus A. — Die Spaltungsprotokolle müssen im Original eingesehen werden. (Fermentforsch. 9. 501—15.) KRÖNER.

**Emil Abderhalden und Wilhelm Köppel, Vergleichende Studien über den fermentativen Abbau von Polypeptiden durch Erepsin und Trypsinkinase. Untersuchungen an Polypeptiden, an deren Aufbau l-Cystin beteiligt ist.** Zum weiteren Studium der Wirkungsbereiche von Erepsin u. Trypsinkinase wurde das Verh. dieser beiden Fermentkomplexe gegenüber den folgenden Polypeptiden untersucht: *Di-(d-alanyl)-l-cystin*, *Di-(l-leucyl)-l-cystin*, *Di-(d-valyl-d-alanyl)-l-cystin*, *Di-(l-leucylglycyl)-l-cystin*, *Di-(l-leucyl-d-alanyl)-l-cystin*, *Di-(d-alanyl-d-valyl-d-alanyl)-l-cystin*, *Di-(l-leucyl-d-alanyl-d-valyl-d-alanyl)-l-cystin*. Die beiden Tripeptide werden von Erepsin gespalten, jedoch von Trypsinkinase nicht angegriffen. Die 3 untersuchten Pentapeptide werden von Erepsin hydrolysiert, Trypsinkinase zeigt keine deutliche Einw. Beim Heptapeptid überwiegt der Einfluß von Trypsinkinase gegenüber dem des Erepsins bedeutend. Das Nonapeptid wird von Trypsinkinase, aber nicht von Erepsin angegriffen. — n-NaOH greift die 4 neu dargestellten (s. u.) Polypeptide bei 37° innerhalb 240 Stdn. nicht an.

**Experimentelles.** *Di-(d-α-Brompropionyl)-l-cystin*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Schöne Nadeln aus der angesäuerten mit etwas Äther versetzten, kalten Kupplungslsg. von l-Cystin u. d-α-Brompropionylchlorid. Ausbeute 69%<sub>o</sub> d. Th. F. 145°. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -97,55° (±0,3°) (2,04%<sub>ig</sub>. alkohol. Lsg., 10 cm Rohr, α = -1,99°). — *Di-d-alanyl-l-cystin*, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Durch Aminieren der vorst. Verb. Ausbeute 73%<sub>o</sub> d. Th. Beim Erhitzen auf 200° Gelbfärbung, bei höherer Temp. Zers. ohne vorheriges Schmelzen. Zur Best. der opt. Drehung wurde aus wenig W. mit absol. A. gefällt, bis Fraktionen gleicher Drehung erhalten wurden. [α]<sub>D</sub><sup>10</sup> = -138,5° (±0,3) (2,52%<sub>ig</sub>. Lsg. in n-HCl, 10 cm Rohr, α = -3,49°). — *Di-(d-α-bromisovaleryl-d-alanyl)-l-cystin*, C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Durch Kuppeln von vorst. Verb. mit opt. reinem d-α-Bromisovalerylchlorid (geringe



Mengen Thionylchlorid verschieben die Drehung des Chlorids nach rechts). Schöne Nadeln aus A. F. bei raschem Erhitzen 155°, bei höherer Temp. Braunfärbung. Ausbeute 62% d. Th. unl. in kaltem W.; l. in warmem W., Methylalkohol, A.; wenig l. in Ä., Essigester, unl. in PAc.  $[\alpha]_D^{18} = -18,6^{\circ} (\pm 0,2)$ . (1,72°/ig. alkoh. Lsg., 10 cm Rohr,  $\alpha = -0,32^{\circ}$ ). — *Di-(d-valyl-d-alanyl)-l-cystin*,  $C_{22}H_{40}O_6N_6S_2$ . Durch Aminieren der vorst. Verb. in Ggw. von A. Reinigung nach der Silbersulfatmethode. Umfällen aus wenig W. mit A. Amorph. Ausbeute 55,5% d. Th. Beim Erhitzen auf 195° Gelbfärbung, über 200° Gasentw. u. Bräunung. Ll. in H<sub>2</sub>O, wenig l. in Methyl- u. Äthylalkohol. Unl. in Ä., PAe., Essigester.  $[\alpha]_D^{19} = -102,6 (\pm 0,3)$  (2,67°/ig. Lsg. in n-HCl, 10 cm Rohr,  $\alpha = -2,74^{\circ}$ ). Das Pentapeptid wird durch Ammonsulfat im Gegensatz zum Tripeptid bei Halbsättigung an  $(NH_4)_2SO_4$  aus seiner wss. Lsg. ausgeflockt. — *Di-(d- $\alpha$ -brompropionyl-d-valyl-d-alanyl)-l-cystin*,  $C_{28}H_{46}O_{10}N_6S_2Br_2$ . Durch Kupplung von vorst. Verb. mit d- $\alpha$ -Brompropionylchlorid. Kleine, farblose, glänzende Prismen aus A. Ausbeute 54% d. Th. F. 163°. L. in warmem W., wenig l. in Ä., Essigester, unl. in k. W. u. in PAe. L. in Äthyl- u. Methylalkohol.  $[\alpha]_D^{20} = +13,4^{\circ} (\pm 0,2)$  (2,5°/ig. alkoh. Lsg.,  $\alpha = +0,34^{\circ}$ ). — *Di-(d-alanyl-d-valyl-d-alanyl)-l-cystin*,  $C_{38}H_{50}O_{10}N_8S_2$ . Durch Aminierung der vorst. Verb. Reinigung nach der Silbersulfatmethode. Ausbeute 47,9% d. Th. Umkrystallisieren aus verd. A. Beim Erhitzen auf 210° Braunfärbung, bei höherer Temp. Zers. ohne vorheriges Schmelzen. Aus einer mit Ammonsulfat halb gesätt. Lsg. flockt es aus. L. in H<sub>2</sub>O, auch in Methyl- u. Äthylalkohol beträchtlich. Unl. in Ä., PAe., Aceton, Essigester.  $[\alpha]_D^{20} = -79,4^{\circ} (\pm 0,3^{\circ})$  (2,24°/ig. Lsg. in n-HCl, 10 cm Rohr,  $\alpha = -1,78^{\circ}$ ). — *Di-(d- $\alpha$ -bromisocaprotyl-d-alanyl-d-valyl-d-alanyl)-l-cystin*,  $C_{40}H_{60}O_{12}N_8S_2Br_2$ . Durch Kupplern von vorst. Verb. mit d- $\alpha$ -Bromisocaprotylchlorid. Farblose Nadeln aus A. Ausbeute 53,7% d. Th. F. 164°. L. in h. W., Methyl- u. Äthylalkohol; wenig l. in k. W., Ä., unl. in PAe.  $[\alpha]_D^{19} = +34,3^{\circ} (\pm 0,3^{\circ})$  (2,83°/ig. alkoh. Lsg., 10 cm Rohr,  $\alpha = +0,97^{\circ}$ ). — *Di-(l-leucyl-d-alanyl-d-valyl-d-alanyl)-l-cystin*,  $C_{40}H_{72}O_{12}N_{10}S_2$ . Durch Aminierung von vorst. Verb. Reinigung nach der Silbersulfatmethode. Ausbeute 45,7% d. Th. Umkrystallisieren aus verd. A. Beim Erhitzen auf 195° Bräunung, bei höherer Temp. Verkohlung. Ammoniumsulfat flockt aus. L. in warmem W., Methyl- u. Äthylalkohol, in den übrigen organ. Lösungsm. unl.  $[\alpha]_D^{18} = -74,6^{\circ} (\pm 0,3^{\circ})$  (2,72°/ig. Lsg. in n-HCl, 10 cm Rohr,  $\alpha = -2,03^{\circ}$ ). — Die Protokolle der Abbauverss. müssen im Original nachgelesen werden. (Fermentforsch. 9. 516—23.)

KRÖNER.

**Emil Abderhalden und Richard Fleischmann**, *Studien über den fermentativen Abbau von Polypeptiden verschiedener Zusammensetzung und deren Verhalten gegenüber n-Alkali. Untersuchungen an Polypeptiden, an deren Aufbau ausschließlich l-Leucin beteiligt ist.* Während l-Leucyl-l-leucin gegenüber n-Alkali sehr widerstandsfähig ist u. auch die Benzoylverb. dieses Dipeptids durch n-Alkali in 200 Stdn. nur ganz unbedeutend angegriffen wird, wird das *Phenylisocyanatderivat des l-Leucyl-l-leucins* von n-NaOH bei 37° innerhalb 34 Stdn. zu 70% aufgespalten, wobei das Phenylisocyanatleucin racemisiert erhalten wird. Es wird die Bldg. eines labilen Zwischenprod. angenommen. — Die Besetzung bestimmter Gruppen im Molekül mit bestimmten Komplexen ist auch geeignet, evtl. Hinweise auf das Wesen der Fermentwrkg. zu geben. — *Di-, Tri-, Tetra-(l-leucyl)-leucin* widerstanden der Einw. von n-Alkali bei 37° vollkommen. Dagegen spaltet n. Alkali bei 37° aus *Glycyl-l-leucyl-l-leucin*, *Glycyl-l-leucyl-l-leucyl-l-leucin* u. *Glycyl-l-leucyl-l-leucyl-l-leucyl-l-leucin* den Glycylrest heraus, während die Leucylkette als solche unverändert bleibt. Bei der Schwerlöslichkeit der untersuchten Polypeptide in H<sub>2</sub>O ergaben Erepsin u. Trypsin keine eindeutigen Resultate. Trypsin spaltet l-Leucyl-leucin in 115 Stdn. zu 10%, Erepsin in 116 Stdn. zu 54%. Bei Glycyl-l-leucyl-l-leucin spaltet Trypsin in 82 Stdn. zu 10%, Erepsin in der gleichen Zeit zu 150%.

**Experimentelles.** *Benzoyl-l-leucyl-l-leucin*,  $C_{19}H_{26}O_4N_2$ . Durch Kupplung des Dipeptids mit Benzoylchlorid in Ggw. von  $NaHCO_3$ . Schöne Nadeln aus wss. A. Ausbeute 70%. F. 133°. L. in A., Essigester, Ä., unl. in W., PAe.  $[\alpha]_D^{20} = -49,14^{\circ}$  (0,3663 g in 10 cem n-NaOH, 10 cm Rohr,  $\alpha = -1,8^{\circ}$ ). — *Phenylisocyanat-l-leucyl-l-leucin*,  $C_{19}H_{26}O_4N_3$ . Durch Kuppeln des Dipeptids mit Phenylisocyanat. Schöne, lange, schmale Prismen aus W.-A. F. 198°. Swl. in H<sub>2</sub>O, leicht in A.  $[\alpha]_D^{20} = -68,66^{\circ}$  (0,1573 g in 10 cem n-Lauge, 10 cm Rohr,  $\alpha = -1,08^{\circ} [\pm 0,02]$ ). — *Chloracetyl-l-leucyl-l-leucin*,  $C_{14}H_{25}O_4N_2Cl$ . Durch Kupplung des Dipeptids mit Chloracetylchlorid in bekannter Weise. Durch Fällung mit PAe. aus der äth. Lsg. krystallin. Nach dieser Fällung swl. in Ä. Umkrystallisieren aus A., worin ll. Ausbente 70%. F. 180—182°.  $[\alpha]_D^{20} =$



—51,72° (0,2707 g in 10 ccm absol. A., 10 cm Rohr,  $\alpha = -1,4^{\circ}$  ( $\pm 0,02$ )). — *Glycyl-l-leucyl-l-leucin*,  $C_{14}H_{27}O_4N_3$ . Durch Aminieren der vorst. Verb. Schöne Nadeln aus W. oder A. In W. schwerer l. als l-Leucyl-l-leucin. Biuretrk. positiv, wie alle im folgenden beschriebenen Polypeptide. F. 232—234°. Ausbeute 60%. Ammonsulfat flockt nicht.  $[\alpha]_D^{20} = -67,01^{\circ}$  (0,2910 g in 10 ccm absol. A., 10 cm Rohr,  $\alpha = -1,95$ ). — *d- $\alpha$ -Bromisocapronyl-l-leucyl-l-leucin*,  $C_{18}H_{33}O_4N_2Br$ . Durch Kupplung des Dipeptids mit *d- $\alpha$ -Bromisocapronylchlorid*. Fällung aus h. A. mit W., in der Kalte feine Nadelchen. Ausbeute 80%. F. 212°. L. in A., wl. in  $\bar{A}$ . u. Essigester, unl. in PAe. u. W.  $[\alpha]_D^{20} = -38,04^{\circ}$  (0,3260 g des zweimal aus wss. A. umkrystallisierten Bromkörpers in 20 ccm absol. A., 10 cm Rohr,  $\alpha = -0,62^{\circ}$  [ $\pm 0,02$ ]). — *l-Leucyl-l-leucyl-l-leucin*,  $C_{18}H_{35}O_4N_3$ . Durch Aminieren der vorst. Verb. Aus ammoniakal. A. beim Abdunsten des Ammoniaks im Vakuum bei 30—40°. Unl. in  $H_2O$ . Biuretrk. positiv.  $[\alpha]_D^{20} = -51,36^{\circ}$  (0,3115 g des zweimal aus ammoniakal. A. umgeschiedenen Tripeptids in 10 ccm n-NaOH,  $\alpha = -1,6^{\circ}$  ( $\pm 0,02^{\circ}$ )). — *Chloracetyl-l-leucyl-l-leucyl-l-leucin*,  $C_{20}H_{36}O_5N_4Cl$ . Durch Kupplung des Tripeptids mit Chloracetylchlorid wie üblich. Umkrystallisieren aus wss. A. F. 193°. Ausbeute 1,7 g aus 2 g Tripeptid. Ll. in A., schwer in W.,  $\bar{A}$ , PAe.  $[\alpha]_D^{20} = -76,19^{\circ}$  (0,105 g in 10 ccm A.,  $\alpha = -0,8^{\circ}$ , 10 cm Rohr). — *Glycyl-l-leucyl-l-leucyl-l-leucin*,  $C_{20}H_{38}O_5N_4$ . Aus vorst. Verb. durch Aminierung. Aus ammoniakal. A. umgel. Ausbeute 60%. Wl. in W.  $[\alpha]_D^{20} = -78,63^{\circ}$  (0,2035 g in 10 ccm n-NaOH, 10 cm Rohr,  $\alpha = -1,6^{\circ}$ ). — *d- $\alpha$ -Bromisocapronyl-l-leucyl-l-leucyl-l-leucin*,  $C_{22}H_{41}O_5N_5Br$ . Durch Kupplung des Tripeptids mit *d- $\alpha$ -Bromisocapronylchlorid*. Nadelchen aus A. Ausbeute 70%. Wl. in k.  $\bar{A}$ ,  $\bar{A}$ , Essigester, PAe., Aceton, Chlf., W. Ll. in h. A. F. 224°.  $[\alpha]_D^{20} = -70,55^{\circ}$  (0,0326 g in 10 ccm absol. A., 10 cm Rohr,  $\alpha = -0,23$  [ $\pm 0,02$ ]). — *l-Leucyl-l-leucyl-l-leucyl-l-leucin*,  $C_{22}H_{40}O_5N_4$ . Durch Aminierung in bei 0° gesätt. ammoniakal. A. Aus alkoh. Ammoniak beim Abdunsten des Ammoniaks im Vakuum. Ausbeute 60%. Wl. auch in Alkali.  $[\alpha]_D^{20} = -89,95^{\circ}$  (0,0756 g in 10 ccm n-NaOH, 10 cm Rohr,  $\alpha = -0,63^{\circ}$ ). — *Chloracetyl-l-leucyl-l-leucyl-l-leucyl-l-leucin*,  $C_{26}H_{47}O_6N_5Cl$ . Durch Kupplung des Tetrapeptids mit Chloracetylchlorid. Umkrystallisieren aus wss. A. Ausbeute 50%. L. in A., unl. in  $\bar{A}$ , PAe.  $[\alpha]_D^{20} = -83,89^{\circ}$  (0,1192 in 10 ccm absol. Alkohol, 10 cm Rohr,  $\alpha = -1,0^{\circ}$  [ $\pm 0,02$ ]). — *Glycyl-l-leucyl-l-leucyl-l-leucyl-l-leucin*,  $C_{26}H_{49}O_6N_5$ . Durch Aminierung der vorst. Verb. in ammoniakal. A. Dabei Abscheidung des Pentapeptids. Reinigung durch Waschen mit A. u. W. Ausbeute 60%. Wl. in W. u. Alkali.  $[\alpha]_D^{20} = -118,1^{\circ}$  (0,0254 g in 10 ccm n. NaOH, 10 cm Rohr,  $\alpha = -0,3^{\circ}$  [ $\pm 0,02$ ]). — *d- $\alpha$ -Bromisocapronyl-l-leucyl-l-leucyl-l-leucyl-l-leucin*,  $C_{30}H_{56}O_6N_5Br$ . Durch Kupplung des Tetrapeptids mit *d- $\alpha$ -Bromisocapronylchlorid*. Umkrystallisieren aus h.  $\bar{A}$ . Ausbeute 50%.  $[\alpha]_D^{20} = -94,56^{\circ}$  (0,0423 g in 10 ccm absol. A., 10 cm Rohr,  $\alpha = -0,4^{\circ}$   $\pm 0,02$ ). — *l-Leucyl-l-leucyl-l-leucyl-l-leucyl-l-leucin*,  $C_{30}H_{57}O_6N_5$ . Durch Aminierung der vorst. Verb. mit ammoniakal. A. Dabei scheidet sich das Pentapeptid ab. Reinigung durch Waschen mit h. A. u. W. Unl. selbst in Alkali. Ausbeute 60%. — Die Hydrolysentabellen vgl. im Original. (Fermentforsch. 9. 524—33. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.)

KRÖNER.

**Heinrich Wieland** und **Hermann Sutter**, *Einiges über Oxydasen und Peroxydasen*. (Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge, XIII.) (XII. vgl. C. 1927. II. 1658.) Zur Darst. der *Oxydase* wurden 10 kg frische Pilze der Art *Lactarius vellereus* in der Fleischhackmaschine zerkleinert u. bei 200 Atmosphären ausgepresst. Die erhaltenen 6 l Preßsaft werden mit 1800 ccm A. versetzt u. vom entstehenden oxydativ unwirksamen Nd. abgetrennt. Das klare Filtrat wird mit 13,2 l 96%ig. A. auf 68% A. gebracht. Der fermentativ sehr stark wirksame Nd. — 20—30 g — ist nach dem Trocknen ein braunes Pulver, in W. unvollständig l. Aschegeh. 7%, Fe 0,1—0,2%. Eine weitgehende Reinigung erfolgt durch Dialyse in Fischblasen, wobei etwa 50% unwirksame Stoffe in das Dialysat gehen u. weitere Begleitstoffe, darunter Katalase, insolubilisiert werden. Das mit 4 Vol. A. ausgefallte gereinigte Präparat ist ein in W. ll. bräunliches Pulver. 1 g des dialysierten Präparates ist ca. 630-mal wirksamer als 1 g Pilzbrei. Von dem in den Pilzen enthaltenen Ferment wird nur etwa  $\frac{1}{3}$  isoliert. Der Rest wird hauptsächlich in dem Preßrückstand zurückgehalten. 1 mg des gereinigten Fermentes oxydiert in 10 Min. 4 mg *Hydrochinon* zu Chinon. Durch Adsorption ließ sich keine weitere Reinigung erreichen. Die Aktivität der wss. Lsg. wird beim Erhitzen auf 100° schon nach 3 Min. irreversibel zerstört. In  $\frac{1}{500}$ -n. HCN-Lsg. geht die Geschwindigkeit, mit der Hydrochinon in Ggw. des Fermentes autoxydiert wird, auf  $\frac{1}{3}$  zurück. Ein Präparat von Oxydase, das aus dem Preßsaft von Kartoffelschalen durch Fällung mit A. isoliert war, zeigte eine höhere Empfindlichkeit gegenüber HCN.



Katalase u. Peroxydase ließen sich in gereinigtem Pilzferment nicht nachweisen. Trotzdem konnte bei der Oxydation von Hydrochinon die Bldg. von  $H_2O_2$  nicht festgestellt werden, wodurch sich das neu dargestellte Ferment von dem früher (l. c.) benützten unterscheidet u. sich dem von BACH u. SBARSKY (Biochem. Ztschr. 43. 473; C. 1911. II. 1044) nähert. Das Optimum der Oxydationswrkg. liegt bei  $p_H = 4,6$ . Die umgesetzten Mengen von Hydrochinon erwiesen sich in hohem Maße unabhängig von dessen Konz. Es liegt eine Rk. nullter Ordnung vor, wohl dadurch bedingt, daß die Enzymteilchen sich aus Substratlsgg. von größeren oder kleineren Konz. mit genügend großer Geschwindigkeit adsorptiv sättigen, so daß in jedem Falle die der Messung unterliegende Rk. unter den gleichen Verhältnissen abläuft. Für die Autoxydation von J<sup>-</sup> erweist sich das Präparat fast unwirksam. *Peroxydase* nach WILLSTÄTTER (LIEBIGS Ann. 422. 71; C. 1921. I. 739) aus Meerrettich dargestellt, beschleunigt die  $O_2$ -Oxydation von Hydrochinon nicht u. erhöht auch nicht die Wirksamkeit des Lactariusfermentes. Die katalyt. Wrkg. der Peroxydase wird schon durch  $m/200000$  HCN auf die Hälfte herabgesetzt. Die Hemmung ist irreversibel.  $H_2S$  hemmt noch stärker, in  $m/200000$  Lsg. auf  $1/8$ . Die Schädigung ist ebenfalls irreversibel.  $NH_3 \cdot NH_2$  u.  $NH_2OH$  hemmen ebenfalls deutlich, wenn auch bedeutend schwächer als  $H_2S$  u. HCN.  $m/500$   $(NH_4)_2SO_4$  u.  $m/1000$   $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$  sowie CO hemmen die Oxydation von Pyrogallol nicht. H, N u. O sind ohne Einfluß. Mit fuchsinschwefliger Säure wird keine Färbung beobachtet.  $(C_6H_5)_2O_2$  vermag das  $H_2O_2$  nicht zu ersetzen. Die gemachten Feststellungen sprechen nach der Ansicht der Vff. eher gegen als für die Auffassung der Peroxydasewrkg. als Schwermetallkatalyse. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1060—68. München, Bayr. Akad. d. Wissensch.) GUGGENHEIM.

**N. I. Schochor**, *Verhalten der oxydierenden Fermente im Intermediärgebiet nach Versuchen an angiotomierten Hunden*. Muskeln, Darm, Milz, Nebennieren scheiden bei nüchternem Magen Katalase in den Blutkreislauf aus. Dabei findet sich kein Unterschied zwischen den einzelnen Organen. Eine Ausnahme macht die Niere, deren Vene im Vergleich zum arteriellen Blut eine Abnahme an Katalase aufweist. Bei starker funktioneller Tätigkeit eines Gewebes (z. B. Darm bei Überlastung) nimmt die Katalase im durchströmenden Blute ab. Bei normalem Verlauf der Verdauung zeigen alle untersuchten Organe, auch die Niere, die Tendenz, Katalase ins Blut auszuscheiden. Daraus folgt, daß alle Zellen katalasogen u. d. katalasolyt. sind. — Die *Peroxydase* weist keine bestimmten Beziehungen zu den Organen bei nüchternem Magen auf. Sie hat ihre Quelle im Blute selbst, aber nicht in den Erythrocyten. Sie verändert sich quantitativ im Zusammenhang mit den Veränderungen des Blutes. (Fermentforsch. 9. 375—81. Leningrad, Inst. f. exp. Med., Abtlg. f. allg. Pathol.) KRÖNER.

**Karl Josephson**, *Bemerkung zu den Arbeiten von E. Waldschmidt-Leitz und W. Klein: Über Spezifität und Wirkungsweise von Erepsin, Trypsin und Trypsin-kinase, sowie von E. Waldschmidt-Leitz und Gertrud Rauchalles: Zur Spezifität der Peptidasen*. II. *Vergleich der Peptid-Zuckercondensation mit der Wirkungsweise des Erepsins*. Zu den genannten Arbeiten (C. 1928. I. 2412) wird folgendes bemerkt. Vf. betrachtet die Ausführungen u. Experimente von WALDSCHMIDT-LEITZ über die Bedeutung der freien Aminogruppe bei der Spaltung der Dipeptide als Bestätigung seiner bereits früher geäußerten Anschauungen. — Die Kondensation der Glucose mit Peptiden fand WALDSCHMIDT-LEITZ in bezug auf die  $[H^+]$ -Abhängigkeit verschieden von der Rk. des Aldehydzuckers mit einfachen Aminosäuren. Demgegenüber betont Vf., daß die Anfangsgeschwindigkeiten der beiden Rkk. ein  $p_H$ -Optimum aufweisen. Die verschiedene Lage der Optimalbedingungen der Kondensationsgeschwindigkeit dürfte durch die verschiedenen Dissoziationskonstanten der Aminosäure u. des Dipeptids erklärt werden. — Zur Frage, ob der Einfluß der  $[H^+]$ -Ionen sich auf Bildungsgeschwindigkeit oder auf Zerfallsgeschwindigkeit der Enzym-Substratverb. erstreckt, weist Vf. auf seine Befunde an Saccharase (C. 1924. II. 55) hin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1276—79. Stockholm, Univ.) HESSE.

## E<sub>2</sub>. Pflanzenchemie.

**A. Chaston Chapman**, *Die höher siedenden Bestandteile des ätherischen Hopfenöls*. Es wurden höhersied. Fraktionen von der im Großen ausgeführten Dest. des Hopfenöls untersucht. Das dunkle, zähe Öl weicht im Geruch erheblich von gewöhnlichem Hopfenöl ab. Dest. unter 4 mm Druck lieferte 7 Fraktionen. Fraktion Kp.<sub>4</sub> 87—97° reagierte



stark mit Na u. enthält viel Ester. Nach Verseifung u. Entfernung der esterifizierbaren Stoffe durch Einw. von Phthalsäureanhydrid ließ sich ein neues Keton, *Luparon*,  $C_{13}H_{22}O$ , isolieren (Kp.<sub>3</sub> 74—76°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,8861;  $n_D^{20} = 1,485$ ;  $[\alpha]_D = -0,4^\circ$ ; *Semicarbazon*,  $C_{14}H_{22}ON_3$ , F. 98°). Fraktion Kp.<sub>4</sub> 97—110° bestand fast vollständig aus *Humulen*. Die zwischen 110 u. 150° sd. Fraktionen lieferten nach Behandlung mit Alkali u. mit Phthalsäureanhydrid u. Verseifung einen Alkohol *Luparenol*,  $C_{13}H_{24}O$ , zähes, farb- u. geruchloses Öl, Kp.<sub>3</sub> 125—128°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9738;  $n_D^{20} = 1,5023$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -3,7^\circ$ . Nimmt die einer Doppelbindung entsprechende Brommenge auf. *Phenylurethan*,  $C_{22}H_{29}O_2N$ , Nadeln aus verd. A., F. 157°. Außer diesem Sesquiterpenalkohol findet sich ein nicht isolierter tert. Alkohol (?) u. ein Phenol, *Luparol*,  $C_{16}H_{22}O_2$ . Schwach gelbes, bewegliches Öl. Kp.<sub>2</sub> 122—124°. Mit Wasserdampf flüchtig. D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9170.  $n_D^{20} = 1,4942$ . Opt. inakt. Gibt rote  $FeCl_3$ -Rk. Beim Kochen mit 50% ig. KOH entstehen *Isovaleriansäure* u. ein Phenol  $C_{11}H_{16}O_2$  (?). Kp.<sub>4</sub> 115 bis 117°; D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9448;  $n_D^{20} = 1,4670$ . *Isovaleriansäure* entsteht auch bei Oxydation mit wss.  $KMnO_4$ -Lsg. Die höhersd. Fraktionen enthalten neben dem Sesquiterpenalkohol u. dem Phenol geringe Mengen einer sehr zähfl. Verb. (Polymerisationsprodd. von Myren ?). Die freien Säuren des ursprünglichen Öles bestehen zum großen Teil aus *Isovaleriansäure*; diese entsteht wahrscheinlich durch Oxydation des Phenols  $C_{16}H_{22}O_2$ ; vermutlich ist so das Vork. der Säure in altem Hopfen zu erklären. — Obwohl die beschriebenen Verbb. im handelsüblichen Hopfenöl nur in geringen Mengen vorkommen, können sie doch in manchen Fällen den Geruch des Öls beeinflussen. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1303—06. London E. C. 3. 8, Duke Street.) OSTERTAG.

E. P. Clark, *Studien am Gossypol*. III. *Die Oxydation des Gossypols*. (I. vgl. C. 1928. I. 1535.) Bei der Oxydation des Gossypols mit  $KMnO_4$  in alkal. Lsg. wurden als Bruchstücke festgestellt: *Ameisensäure*, *Essigsäure* u. *Isobuttersäure*. Letztere entsteht in einer Ausbeute von 92,1% der Theorie, ber. unter der Voraussetzung, daß ein Mol Gossypol ein Mol dieser Säure liefert. Die Identifizierung erfolgte als *p-Bromphenacyl-ester* vom F. 76,5°. Die Essigsäure wurde als *Acetyl-p-toluidin* nachgewiesen. Aus Bzl. Krystalle vom F. 148,5°. Vf. nimmt auf Grund dieser Ergebnisse an, daß das Gossypol eine Isobutylseitenkette enthält. (Journ. biol. Chemistry 77. 81—87. Washington, Department of Agriculture.) OHLE.

Paul Gillot, *Untersuchungen der Samen von „Euphorbia verrucosa“ Jacq.* Zus. der Samen aus 8,84% W., 25,74% Fett, 21,12% Protein, 1,30% Zucker, 5,80% Mineralbestandteilen u. 37,20% Cellulose. Das durch k. Expression gewonnene Öl ist hellgelb, D. 0,9356, VZ. 190,4, Jodzahl (WIJS) 209,0, Refraktion (15°) 1,4855, freie Fettsäuren in mg KOH auf 1 g 2,4, l. Fettsäuren in cem  $\frac{1}{10}$ -n. KOH auf 150 cem 0,7, unl. Fettsäuren + Unverseifbarem (HEHNER) 95,60%. Das Öl ähnelt anderen Euphorbiaceenölen (vgl. C. 1927. II. 95). Das durch Expression oder Extrahierung mittels FAe. gewonnene Öl oscilliert wenig. Durch Alter der Samen bedingte Abweichungen der verschiedenen Öle sind unbedeutend. (Bull. Sciences pharmacol. 35. 288—91. Nancy.) L. JOSEPHY.

A. C. Sloep, *Onderzoekingen over pectinstoffen en hare enzymatische ontleding*. Delft: W. D. Meinema. (161 S.) 8°. fl. 3.90.

### E<sub>8</sub>. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Maria Kobel, *Neuere Forschungen über die Assimilation*. Zusammenfassende Darst. der neueren Literatur. Die Assimilation des  $CO_2$  vollzieht sich über den Formaldehyd, der von verschiedenen Forschern bei der Assimilation von Algen, Elodea u. autotrophen Bakterien mit Dimedon als Abfangmittel nachgewiesen zu sein scheint. Eine ähnliche Rolle wie der Formaldehyd bei der  $CO_2$ -Assimilation spielt der Acetaldehyd nach NEUBERG bei der Dissimilation. Die  $N_2$ -Assimilation scheint nicht lichtchem. bedingt zu sein. Die Hypothese von V. MEYER, daß bei der Red. der Stickstoff-Sauerstoffverb. u. bei der Oxydation von  $NH_3$  Hydroxylamin als Zwischenprod. entsteht, konnte durch verschiedene chem. Rkk. weiter wahrscheinlich gemacht u. von BLOM (C. 1928. II. 362) durch Abfangen des Hydroxylamins mit Aceton bei der  $N_2$ -Assimilation von Erdbakterien sichergestellt werden. (Naturwiss. 16. 457—60. Berlin-Dahlem.) LOHMANN.

Charles Gaspard Daubney und Ida Smedley-Maclean, *Notiz über den unverseifbaren Anteil im Hefefett*. Die früher (vgl. C. 1927. II. 1713) ausgesprochene Meinung über die Zus. des unverseifbaren Rückstandes von Hefefett wird als nicht



allgemein gültig bezeichnet. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 869. London, Lister Inst.) HESSE.

**Hideo Katagiri**, *Der Einfluß von Fettsäuren, Oxyssäuren und deren Salzen auf die alkoholische Gärung der lebenden Hefe*. Teil II. *Propion-, Butter-, Isobutter-, Glykol-, Milchsäure, Oxyisobuttersäure,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxybuttersäure und ihre Natriumsalze*. (I. vgl. C. 1926. II. 778.) Von den im Titel genannten Säuren hemmen die einfachen Fettsäuren die Gärung, wobei stets eine hyperbol. Beziehung zwischen der Garwrkg. u. der Konz. der freien Säure besteht. Es besteht kein Zusammenhang des spez. Einflusses der Fettsäuren mit ihrem Verteilungskoeffizienten zwischen W. u. Bzl., ihrem Molekulargewicht oder der Dissoziationskonstanten. Ihre Wrkg. wird daher auf die chem. Natur der Säure zurückgeführt. — Die Oxyssäuren zeigten im Vergleich mit Phosphatpuffern keinen Einfluß; nur Glykolsäure übt eine geringe Hemmung aus. Das Optimum der Wrkg. wird je nach der Konz. des Phosphatpuffers verschieden gefunden u. zwar für 0,5, 0,2, 0,1, 0,025-mol. bei  $pH = 4,45, 4,8, 5,0$  bzw. 5,25. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 494—506. London, Lister-Inst.) HESSE.

**Emil Aberhalden**, *Über den Einfluß verschiedener Konzentrationen von Phenol auf den zeitlichen Verlauf der alkoholischen Gärung*. 0,000 000 2—0,000 000 1 g Phenol in 25 ccm Phosphatpuffer von  $pH = 6$  beeinflussen den Verlauf der alkoh. Gärung im Sinne einer Beschleunigung. Jede höhere Phenolkonz. erweist sich in der Regel als hemmend. Es ist also der Beweis erbracht, daß Stoffe, die in gewisser Konz. eine Rk. hemmen, in anderen dieselbe fördern können. — Wichtig für das Gelingen der Vergleichsverss. ist die peinlich genaue Einhaltung der gleichen Bedingungen. (Fermentforsch. 9. 389—91. Halle, Univ.) KRÖNER.

**Henry Faes et Marcus Stæhelin**, *Action cryptogamicide comparée des sels de cuivre, de nickel, de zinc, de fer et d'aluminium sur divers champignons parasites*. Lausanne: Impr. Réunies S. A. 1925. (IV, S. 73—139.) 8°. Mémoires de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles. Vol. 2. No. 2. fr. 5.—

### E<sub>5</sub>. Tierphysiologie.

**H. Bierry**, *Über den Eiweißzucker und seine Verteilung zwischen den verschiedenen Proteinen des Blutplasmas*. Serumglobulin ist reicher an Eiweißzucker als Serumalbumin, jedoch sind die Trennungsmethoden u. Bestst. der einzelnen Elemente des Blutplasmas heute noch nicht genau genug, um weiteres auszusagen. (Compt. rend. Soc. Biologie 96. [1927]. 1152—54.) HAMBURGER.

**Marion Deyoe Sweetman und Leroy S. Palmer**, *Insekten als Testiere bei Vitaminuntersuchung*. I. *Vitaminuntersuchungen des Mehlkäfers, Tribolium Confusum Duval*. Verss. mit *Tribolium confusum* zeigten ein rasches Wachstum dieses Insekts bei einer gereinigten Kost aus Eiweiß, Salzen, Dextrin mit kleinen Zugaben von Hefe, Weizenkeimen u. deren alkohol. Extrakten. Zugaben von Fett mit oder ohne Vitamin A beschleunigten das Wachstum. Die wachstumsfördernde Substanz gleicht in ihren Eigg. dem Vitamin B. (Journ. biol. Chemistry 77. 33—52. Minnesota, St. Paul Univ.) HIRSCH-KAUFFMANN.

**George E. Holm**, *Vitamine A, D und E und die Oxydation von Fetten und Ölen*. Bei der Zerstörung der Vitamine spielt die Oxydation eine große Rolle. Bestrahlung wirkt oxydationsfördernd, sie leitet die aktive Oxydation ein u. führt gleichzeitig bei langer Dauer eine Vernichtung der Vitamine A, D u. E herbei. Von Bedeutung ist dabei noch die Resistenz des Öls gegenüber der Oxydation. (Science 67. 424—25.) H.-K.

**J. Taylor, C. de C. Martin und U. Thant**, *Vorläufige Beriberiforschung in Birma*. Beriberi findet sich in Birma hauptsächlich unter den werktätigen Hindus, die ausschließlich von Reis leben. Gelegentlich wird die Erkrankung auch bedingt durch eine Verschlechterung des Reis, die eintritt, wenn man ihn geschält während der Zeit der Monsune aufbewahrt. Deshalb beginnen die Krankheitsfälle ca. 2 Monate nach Auftreten der Passatwinde, erreichen ihr Maximum im Oktober u. verschwinden in der k. Jahreszeit. Es ist noch nicht klar, ob eine tox. Substanz im Reis die Erkrankung bedingt oder das Waschen der Reiskörner zu einem derartigen Vitaminverlust führt. (Indian med. Res. Memoirs. Nr. 8. 1—104. Indian Res. Suppl. Pasteur Institute of Burma.) HIRSCH-KAUFFMANN.

**D. Breese Jones, J. C. Murphy und E. M. Nelson**, *Biologischer Wert gewisser Seetiere*. II. *Vitamine in Austern (ostrea virginica)*. (I. vgl. C. 1926. I. 706.) Frische



Austern (*Chesapeake*) wurden zu einer homogenen Masse gefroren u. erwiesen sich bei Fütterungsverss. von Albinoratten als gute Quelle für Vitamin A, B u. D. 0,32 g Trockensubstanz genügten zur Heilung der Xerophthalmie, 0,56 g Trockensubstanz deckten den Bedarf junger Ratten an Vitamin B; für ständiges n. Wachstum waren 0,8 g Trockensubstanz notwendig. Durch Zulagen von 5 g Austern täglich zeigte sich bei rachit. Ratten eine langsame Calcifikation der langen Röhrenknochen. Nach 20 Tagen waren die Metaphysen vollkommen verkalkt. Vitamin E war in Austern nur in geringem Maße vorhanden. Die Vitamine A u. B werden durch Dehydrierung bei 40° inaktiviert. (Ind. engin. Chem. 20. 205—10.) HIRSCH-KAUFFMANN.

**Armand J. Quick**, *Quantitative Studien über die  $\beta$ -Oxydation*. I. *Die Konjugation von Benzoesäure und Phenyllessigsäure, die als Endprodukte bei der Oxydation phenylsubstituierter aliphatischer Säuren gebildet werden*. Benzoesäure wird, gleichgültig, ob direkt verfüttert oder durch Oxydation von Zimtsäure oder Phenylpropionsäure im Organismus entstanden, vom Hund teils mit Glucuronsäure gekoppelt, teils als Hippursäure ausgeschieden. Das Verhältnis der beiden Benzoylverb. beträgt ungefähr 3:1. — Auch Phenyllessigsäure wird teils mit Glucuronsäure, teils mit Glykokoll gepaart ausgeschieden, u. zwar beträgt hier das Verhältnis der beiden Verb. 1:2, gleichgültig, ob die Phenyllessigsäure als solche verfüttert wird, oder durch Oxydation von Phenylisocrotonsäure oder Phenylbuttersäure entsteht. — Die Gesamtmenge der in diesen beiden Formen innerhalb 24 Stdn. ausgeschiedenen Säuren beträgt 80% u. mehr der verfütterten Säuren. — Daraus geht hervor, daß auch die phenylsubstituierten Fettsäuren im tier. Organismus vollständig nach dem Prinzip der  $\beta$ -Oxydation abgebaut werden. (Journ. biol. Chemistry 77. 581—93. New York, Cornell Univ.) OHLE.

**Marjorie Martland und Robert Robison**, *Die etwaige Bedeutung von Hexosephosphorsäureestern bei der Knochenbildung*. Teil VII. *Die Knochenphosphatase*. (VI. vgl. C. 1927. I. 626.) Die Aktivität der Knochenphosphatase wächst mit der Alkalinität bis zu  $p_H = 9,4$ , wobei jedoch von  $p_H = 8,4$  ab Inaktivierung des Enzyms beobachtet wird. Als Optimum wird  $p_H = 8,4$  angenommen. Die Aktivitäts- $p_H$ -Kurve hat die Form der Dissoziationskurve einer schwachen Säure mit  $p_K =$  etwa 8,2. Änderungen der Konz. des Substrates zwischen 0,003 Molarität u. 0,3 Molarität sind ohne Einfluß auf die Anfangsgeschwindigkeit der Hydrolyse. Die Hydrolyse von Glycerinphosphorsäureester wird schon durch geringe Konz. des anorgan. Phosphates nicht aber durch Glycerin gehemmt. Bei hohen Konz. an Glycerin u. anorgan. Phosphat erfolgt Synthese des Phosphorsäureesters, wobei bis zu 25% des anorgan. Phosphates verestert werden. An Stelle von Glycerin können Mannit, Glykol, Glucose u. Fructose verestert werden. Die Hormone *Adrenalin*, *Pituitrin* u. *Thyreoid* sind ohne Einfluß auf Hydrolyse oder  $p_H$ -Optimum. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 665—74. London, Lister Inst.) HESSE.

**R. Enger und H. Siedentopf**, *Über das Verhalten der  $\alpha$ -Ketovalerolacton- $\gamma$ -carbonsäure im Tierkörper*. Nach intravenöser Injektion von 1 g  $\alpha$ -Ketovalerolacton- $\gamma$ -carbonsäure,  $CH_3 \cdot C(CO_2H)CH_2 \cdot CO \cdot CO_2$ , dargestellt durch Kondensation der  $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$

unter Einleiten von HCl, Krystalle aus Ä. + Bzl. (1:2), F. 116—117°, ergaben sich im Blut nur Schwankungen der Acetonwerte, die innerhalb der Fehler der Methodik liegen. Auch im Harn konnte keine Acetonneubldg. nachgewiesen werden. Nach Injektion von 6,5 g starb der Hund unter Atemlähmung, ohne daß Harn u. Blut erhöhte Acetonwerte aufwiesen. Erhöhung des Blutzuckers ließ sich ebenfalls nicht feststellen. In der überlebenden künstlich durchströmten Leber wird sofort nach Zugabe der Substanz ein Anwachsen der  $\beta$ -Oxybuttersäure beobachtet, das dann wieder zurückgeht. Der Anstieg der Acetonldg. beginnt 30 Min. nach der Zugabe der Substanz u. hält bis zum Schlusse des Vers. an. Nach der Perfusion läßt sich die  $\alpha$ -Ketovalerolacton- $\gamma$ -carbonsäure mit  $FeCl_3$  nur noch spurenweise in der Durchströmungsf. nachweisen. Über die Art des Abbaues in der Leber werden keine endgültigen Schlüsse gezogen, doch wird vermutet, daß keine bloße Spaltung in 2 Mol. Brenztraubensäure vorliegt. (Ber. Sachs. Ges. Wiss., math.-physikal. Kl. 80. 122—26. Leipzig, Physiol.-chem. Inst.) GUGGENHEIM.

**Hazel E. Field**, *Der sofortige Effekt des Tabakrauches auf die Tätigkeit der Ratten*. Tabakrauch vermindert die Beweglichkeit der Ratten, schränkt die Atmung ein, vermehrt den Speichelfluß u. die Tränenabsonderung. Nach Entfernung aus der Tabakatmosphäre werden die Tiere außerordentlich lebhaft. (Univ. California publ. in physiol. 5. 189—94. 1926; Ber. ges. Physiol. 39. 460. Berkeley, Rudolph Sprechels physiol. laborat. univ. of California. Ref. OPPENHEIMER.) HAMBURGER.



**Wilhelm Frei**, *Über willkürliche Sensibilisierung gegen chemisch definierte Substanzen. II. Mitt. Untersuchungen mit Neosalvarsan am Tier.* (Salvarsanexantheme beim Tier.) (I. vgl. C. 1928. I. 2423.) Es ist Vf. gelungen, beim Meerschweinchen durch Intracutaninjektion kleinster Neosalvarsandos (1/7,5 mg) eine Sensibilisierung der gesamten Hautdecke gegen Neosalvarsan hervorzurufen. Die Hautüberempfindlichkeit beschränkte sich beim Tier zunächst annähernd auf denselben geringen Prozentsatz der Individuen wie in den analogen Unters. beim Menschen. Nach einigen Wochen griff sie auf fast sämtliche Versuchstiere über, jedoch erscheint es nicht sicher, daß die anfänglichen Vorgänge mit den späteren wesensgleich sind. Man kann also auch beim Experimentaltier, zum mindesten vorübergehend, ähnliche individuelle Differenzen in der Sensibilisierbarkeit wie beim Menschen nachweisen.

Bei hochsensibilisierten Meerschweinchen der Anfangsperiode haben sich durch intrakardiale Neosalvarsaninjektionen in einigen Fällen morbilliforme Exantheme auslösen lassen. Anaphylakt. Erscheinungen sind im Anschluß an diese Injektionen nicht aufgetreten. Bei niederen Affen sowie bei Hunden ist die gleiche Art der Sensibilisierung überhaupt nicht u. bei Kaninchen nur in ganz unvollkommenem Maße zu erzielen gewesen. (Klin. Wehschr. 7. 1026—31. Breslau, Univ.) FRANK.

**Seiji Hori**, *Über die physikalischen und pharmakologischen Einflüsse auf die Curarewirkung. III. Mitt. Einfluß des Calciums, Bariums und Magnesiums.* (II. vgl. C. 1927. II. 1173.) Die lähmende Wrkg. des Curare auf die motor. Nervenendigungen von Fröschen wird durch Mg auffallend, durch Ca wenig gefördert, durch Ba u. wahrscheinlich auch durch Sr antagonist. beeinflusst. Die Resorption des Curare wird zwar durch Ca-Salze, nicht aber durch die drei anderen Salze gehemmt, was das retardierte Auftreten des Immobilisierungsphänomens nach Ca bedingt. (Folia pharmacol. japon. 4. 259—68 [japan.]; Ber. ges. Physiol. 41. [1927] 279. Autoref.) HAMBURGER.

**Seiji Hori**, *Über die physikalischen und pharmakologischen Einflüsse auf die Curarewirkung. IV. Mitt. Einfluß des Physostigmins und des Nicotins.* (III. vgl. vorst. Ref.) Zwischen Physostigmin sowie Nicotin einerseits u. der Curarewrkg. andererseits konnte an den motor. Nervenendigungen von Fröschen ein nicht sehr bedeutender Antagonismus nachgewiesen werden, der nur in gewissem Mengenumfange dieser drei Gifte besteht. (Folia pharmacol. japon. 4. 269—80 [japan.]; Ber. ges. Physiol. 41. [1927] 279—80. Kyoto, Kais. Univ. Autoref.) HAMBURGER.

**eibun Mayeda**, Beiträge zur Erforschung des Wirkungsmechanismus der Chinaalkaloide bei freilebenden Organismen. Leipzig: Joh. Ambr. Barth 1928. (30 S.) gr. 8°. = Archiv f. Schiffs- u. Tropenhygiene, Pathologie u. Therapie exot. Krankheiten. Beih. Bd. 32. Nr. 3. nn. M. 2.—

## G. Analyse. Laboratorium.

**A. Kling** und **A. Lassieur**, *Überblick über die analytische Chemie.* Überblick über die Methoden der Gasanalyse durch Messung der therm. Leitfähigkeit. (Chim. et Ind. 18 [1927]. 768—71. Paris, Städt. Lab.) SIEBERT.

**P. Dickens**, *Apparatur zum Arbeiten unter Luftabschluß oder in neutraler Gasatmosphäre.* Beschreibung einer Glasapparatur, mit deren Hilfe sich die verschiedensten Arbeiten, wie Lösen, Ausfällen, Ausrystallisieren, Filtrieren u. Auswaschen in einfacher Weise unter Luftabschluß oder in neutraler Gasatmosphäre ausführen lassen. Einzelheiten u. Abb. vgl. Original. (Chem. Fabrik 1928. 323—24. Düsseldorf, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung.) SIEBERT.

**C. Gerhardt**, *Neue elektrisch geheizte und betriebene Laboratoriumsapparate.* Vf. beschreibt neue elektr. beheizte oder betriebene Apparate, wie elektr. Heizbleche u. Wärmeschutzkappen für diese, einen Vakuumtrockenapp. mit elektr. Heizung, einen elektr. geheizten Schüttelapp., sowie eine neue Ausführung eines Rührapp. u. einen elektr. Reagensglaswärmer in einfacher Ausführung. (Chem. Fabrik 1928. 378—79. Bonn.) SIEBERT.

**Franz Rusch**, *Ein Apparat zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung.* Der für den Gebrauch im Unterricht bestimmte App. besteht im wesentlichen aus einem 4 cm weiten u. 24 cm hohen Reagensrohr, in dem sich als Geysirpumpe ein 2,5 cm hohes, knapp eingepaßtes Rohr mit Deckel u. zwei den letzteren durchsetzenden Steigrohren befindet, die an ihren oberen Enden rechtwinklig gegeneinander umgebogen sind. Der Abschlußstopfen des Reagensrohres hat drei Bohrungen, eine zentrale für



das BECKMANN-Thermometer, sowie je eine seitliche für das Einwurfrohr u. den Rückflußkühler. Wird der App. in Betrieb gesetzt, so sprudeln aus den beiden Steigrohren auf das Thermometergefäß in ganz kurzen Abständen zwei kräftige Ströme des Fl.-Dampf-Gemisches u. bewirken ein rasches Konstantwerden der Temp. (Ann. Physik [4] 85. 647—48. München, Techn. Hochsch.) STAMM.

**H. Hermann**, *Ein sparsames Quecksilberfilter*. Es wird eine Vorr. beschrieben, mittels deren man Hg durch eine größere Filterfläche aus weißem Handschuhleder unter großer Druckhöhe, aber bei kleinem Rauminhalt filtrieren kann, ohne daß merkliche Mengen Hg im Filterrohr zurückgehalten werden. Skizze. (Ztschr. physikal. chem. Unterr. 41. 193—94. Tübingen.) BÖTTGER.

**A. P. H. Trivelli**, *Ein neuer Vakuumhahn*. Vf. beschreibt einen Vakuumhahn, der vertikal einmontiert werden kann. Der Hahnküken selbst ist nicht massiv, sondern hohl u. am unteren Ende offen. Die Hahnfassung ist am unteren Ende geschlossen u. etwas ausgebuchtet u. hat am oberen Ende eine napfförmige Erweiterung zur Aufnahme des Quecksilbers. Vor dem Einsetzen des Hahnes wird die untere Ausbuchtung der Fassung mit Quecksilber gefüllt. Um die Dichtung noch weiter zu sichern, kann etwa in der Mitte der Hahnfassung innen ein Hohlring angebracht werden, der gleichfalls mit Quecksilber gefüllt wird. Abbildungen im Original. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. 496. Journ. opt. Soc. America 16. 367—69.) OHLE.

**W. Volkmann**, *Der Stativfuß*. Krit. Betrachtung der verschiedenen Ausführungsformen des chem. Arbeitsstativs. (Chem. Fabrik 1928. 361—62. Berlin.) SIEBERT.

**Paul H. Prausnitz**, *Apparate für die Extraktion, insbesondere von flüssigen Stoffen*. Vf. fand, daß kontinuierlich wirkende, glatte Extraktionsrohre mit oder ohne Glasfilterplatte als Unterlage auch in großen Querschnitten verwendbar sind, wenn man verhindert, daß das Extraktionsmittel nur an einer Stelle aus dem Kühlrohr abtropft. Dies geschieht durch Erweiterung des Kühlrohres innerhalb des Hauptschliffs u. durch Anbringung zahlreicher kräftiger Glasspitzen („Eiszapfen“). Der Eiszapfenkranz gibt die Möglichkeit der Aufteilung des Fl.-Stromes, wodurch eine schnelle u. gleichmäßige Extraktion gewährleistet wird. — Ebenso läßt sich der Perforator von WAGENAAR (vgl. C. 1927. II. 1186) zur Extraktion von Flüssigkeiten durch einen Eiszapfenkranz verbessern. Die Perforation mit Glasfiltern kommt in besonders hohem Maße zur Auswirkg., wenn das Extraktionsmittel leichter als W. ist. Ein Glasfilter mit grober Körnung erlaubt hier, eine bedeutende Verbesserung der Extraktionswirkg. zu erzielen. Vf. bespricht einige Ausführungsbeispiele; die zweckmäßigste Konstruktion des Perforators mit Glasfilterplatte setzte die Extraktionsdauer bei Ä. auf weniger als ein Siebentel der früher gebräuchlichen Zeit herab. (Chem. Fabrik 1928. 324—25. 346—47. Jena, Lab. d. Jenaer Glaswerke SCHOTT u. Gen.) SIEBERT.

**Grinnell Jones** und **B. B. Kaplan**, *Ein neuer „Equilibrator“*. Eine Vorrichtung für die Bestimmung des Verteilungsquotienten eines flüchtigen löslichen Stoffes zwischen zwei mischbaren Lösungsmitteln. Die Anordnung dient dazu, um die Verteilung eines gasförmigen Stoffes zwischen 2 mischbaren Lösungsmitteln zu messen; als Beispiel ist u. a. genannt die Verteilung von  $J_2$ -Dampf zwischen W. u. wss. KJ-Lsg. Man kann beim Gleichgewicht die Aktivitäten der in beiden Flüssigkeiten als  $J_2$  gelösten Moleküle gleichsetzen; der Mehrgeh. der KJ-Lsg. an Jod ergibt dann den komplexgelösten Anteil. Die Apparatur besteht aus 2 weiten kurzen Glasröhren, die beiderseitig zugeschmolzen u.  $140^\circ$  gegeneinander geneigt sind. 2 bogenförmige Glasröhren, die von oben her einmünden, verbinden sie. 2 Einfüllschliffe erlauben das Einfüllen von Flüssigkeiten, in dem genannten Falle W. in den einen, KJ-Lsg. in den andern Schenkel. Die Apparatur wird in einem Thermostaten dauernd gedreht. Die Flüssigkeiten geraten dabei infolge der Schrägstellung der beiden Röhren in schaukelnde Bewegung; die Dampfphase ist durch die beiden Verbindungsstücke gemeinsam, so daß sich Gleichgewicht einstellen muß. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1600—03. Cambridge, Mass., Univ.) KLEMM.

**A. Sellerio**, *Eine sehr genaue und eine sehr einfache Methode zur Bestimmung des Brechungsindex von Flüssigkeiten*. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo 1926. 1232—43. Palermo, R. Scuola d'Ingegneria. — C. 1927. I. 2110.) KRÜ.

**G. Komowsky**, *Ringförmiges Capillarelektrometer*. Der in diesem Artikel beschriebene u. abgebildete App. besitzt nach Angabe des Vf. folgende Vorzüge: Die Empfindlichkeit läßt sich in weiten Grenzen auf zwei verschiedenen Wegen verändern, 1. durch das Drehen des Elektrometers um seine Achse, 2. durch die Neigung des ganzen Instruments. Die kreisförmige Bewegung des ganzen Gefäßes ist sehr bequem



für die Fokuseinstellung u. gibt die Möglichkeit, Quecksilber u. Elektrolytfl. (10% ig.  $H_2SO_4$ ) im Falle einer übermäßigen Polarisation des Hg-Meniskus von einer Stelle des Rohres in eine andere umgießen zu können. (Ztschr. Elektrochem. 34. 204—05. Moskau, Karpoffinst. f. Chem.)

STAMM

**H. O. Siegmund**, *Der elektrolytische Aluminiumkondensator*. Die Ventilwrkg. von Al, das als Anode in eine elektrolyt Zelle eingebaut ist, läßt sich in mannigfacher Weise prakt. ausnutzen; u. a. wird die dielekt. Eig. der Oberflächenschicht, die durch anod. Polarisation auf Al entsteht, zur Herst. eines Kondensators benutzt. Die Arbeitsweise eines solchen Kondensators wird untersucht. Die chem. Einw. des Elektrolyten auf die Elektroden u. die Oberflächenschicht u. die Korrosion der Anoden begrenzen die Lebensdauer des App. Eine Ammoniumboratlg. vom spezif. Widerstand 225 Ohm pro cem hat sich als Elektrolyt bewährt. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 53. 25 Seiten Sep. 131—55. New York City, Bell Telephone Laboratories, Inc.) STAMM.

**Max Trautz und Otto Trautz**, *Kritik der elektrischen Differentialmethode zur Messung von  $C_v$  an Gasen*. II. Die experimentellen Abweichungen von den Prinzipien der  $C_v$ -Berechnung. Ihre Berücksichtigung und die dabei erreichbare Genauigkeit von  $C_v$ . (I. vgl. C. 1927. II. 1372.) Es wird durch minutiöse Diskussion aller Einzelheiten der Methode gezeigt, wie man den theoret. Voraussetzungen der Methode am besten nahekommt. Manche Fehler lassen sich vollkommen beseitigen, andere rühren von mangelhafter Gleichheit der beim Differenzverf. verglichenen Erscheinungen zwischen beiden Teilen des Doppelvers. her. Die Fehler werden diskutiert; der größte kann von der Wärmeableitung zur Flaschenwand herrühren. Außer beim Arbeiten mit Gasgemischen kann der Fehler unter  $1/2\%$  gehalten werden. Die Kenntnisse über die wahre Wärmeleitung der Gase wird durch Rechnungen u. Verss. verbessert. (Ann. Physik [4] 86. 1—65. Heidelberg, Phys.-chem. Inst.)

W. A. ROTH.

**M. Bobtelsky und D. Kaplan**, *Über die Entfärbungsgeschwindigkeit von Kaliumpermanganat durch Oxalsäure und ihre Beeinflussung durch Lösungsgenossen*. Die hier studierten Erscheinungen werden auf Induktion zurückgeführt, ihr Verlauf u. ihr Zusammenhang mit dem elektr. Zustand der Lsg. besprochen. Die Vers.-Anordnung u. die Entfärbungszeiten der  $KMnO_4$ -Lsg. nur durch  $H_2C_2O_4$  u.  $H_2SO_4$  verschiedener Konz. werden angeführt. In verd. Lsgg. ist der Einfluß von Neutralionen auf die Entfärbungsgeschwindigkeit sehr klein, in konz. Lsgg. der Lösungsgenossen haben die Ionen von Zn, Cd, Al, Cl eine starke Wrkg. Noch stärker wirken Ionen von Fe, Ag, Mn, Hg, Pb,  $As_2O_3$ ,  $SO_2$ , Br, J. Die Vers.-Ergebnisse werden in Tabellen u. Schaubildern niedergelegt u. die Möglichkeit der quantitativen Best. der letzteren durch Messung ihres Einflusses auf die Entfärbungsgeschwindigkeit festgestellt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172. 196—212. Jerusalem, Univ.)

BERLITZER.

**Robert-F. Le Guyon und Roger-B. Auriol**, *Mikrotitration von Bleikationen und Chromatanionen durch Zentrifugovolumetrie*. (Vgl. C. 1927. II. 142.) Das von LE GUYON ausgearbeitete volumetr. Mikroanalyseverf. wird zur Best. von  $Pb^{++}$  u.  $CrO_4^{--}$  angewandt (nach  $CrO_4^{--} + Pb^{++} = PbCrO_4$ ). Beim Zusammenfügen von  $1/10$ -n. Lsg. von  $Pb(NO_3)_2$  u.  $1/10$ — $1/100$ -n. Lsg. von  $K_2CrO_4$  läßt sich der Endpunkt der Fällung bei stets wiederholter Zentrifugierung auf  $1/2$  Tropfen genau erkennen.  $Bi^{+++}$  u.  $AsO_4^{--}$  stören. Man muß in neutraler oder essigsaurer Lsg. arbeiten. (Compt. rend. Acad. Sciences 136. 1551—53.)

R. K. MÜLLER.

**Moyer D. Thomas und Robert J. Cross**, *Automatischer Apparat für die Bestimmung kleiner Schwefeldioxydkonzentrationen in der Luft*. Vollständige Absorption des  $SO_2$  wird erreicht beim Durchleiten des Gases durch ein geeignetes Absorbens mit einer Geschwindigkeit von 10—20 l je Min. Die Absorptionslg. enthält rund 1 g Stärke, 2 g KJ je l zusammen mit dem notwendigen J. Der App., der  $SO_2$ -Konz. von 0,1—60 p. p. m. anzeigt, wird an Hand einer Skizze besprochen. Er mißt die Absorptionsfl. ab, läßt eine bestimmte Menge Luft durchstreichen u. entleert die belüftete Lsg. in einen Titrationsbehälter. Durch Vergleiche mit der Selby Methode u. durch Analyse synthet.  $SO_2$ -Gemische konnte bewiesen werden, daß das Verf. einwandfrei arbeitet. Eine Abart dieses automat. App. für Bestst. des  $SO_2$ -Geh. der Luft am Orte der Probenentnahme wird ebenfalls vorgeführt. (Ind. engin. Chem. 20. 645—47. American Smelting and Refining Co., Salt Lake City [Utah.]

WILKE.



## Elemente und anorganische Verbindungen.

**Luigi Galimberti**, *Quantitative Bestimmung des Kaliums*. Die K-Salzlsg. (< 0,02 g K) wird zur Trockne eingedampft, 10 ccm W. u. 10 ccm BILMANN'Sches Reagens (Ztschr. analyt. Chem. 39. 284 [1900]) zugesetzt, 3 Stdn. stehen gelassen, filtriert, mit 20 bis 30 ccm k. W. gewaschen, das  $K_2NaCo(NO_3)_6$  in 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $KMnO_4$  + 100 ccm W. + 10 ccm  $H_2SO_4$  (1:4) unter Erwärmen gel., 0,1-n. Na-Oxalat im Überschuß zugesetzt u. zurückfiltriert. — Einfache, schnelle, für techn. Zwecke bestimmte Methode. Auch in Ggw. beträchtlicher Mengen NaCl oder  $MgSO_4$  zuverlässig. (Ati II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo 1926. 1396—97. Cagliari, Lab. di ricerche chim. della Bonifica di S. GILLA.) KRÜGER.

**Rufus D. Reed** und **James R. Withrow**, *Zirkonsulfat als Reagens zum Nachweis von Kalium*. Bekanntlich kann man Zirkon mit  $K_2SO_4$ -Lsg. nachweisen. Vff. untersuchen, wie weit auch  $K_2SO_4$ -Lsgg. mit  $Zr(SO_4)_2$ -Lsgg. fallbar sind. Benutzt wurden Lsgg. mit 20,96% (Lsg. 1) u. 10,48% (Lsg. 2)  $Zr(SO_4)_2$ ; von diesen wurden genau 1 ccm zu einer  $K_2SO_4$ -Lsg. bekannten Gehalts gegeben u. beobachtet, ob u. nach welcher Zeit bei Zimmertemp. u. wann bei Eiskühlung ein Nd. bzw. eine Trübung festzustellen war. — Mit Lsg. 1 ließen sich bei Abwesenheit von  $Na^+$  0,53 mg  $K^+$  nachweisen. Dabei war aber die gleichzeitige Anstellung eines Blindvers. notwendig, da sich auch bei Abwesenheit von  $K^+$  nach mehrstd. Köhlen auf 0° ein leichter Nd. zeigte. Bei Ggw. von  $Na^+$  ließen sich nur 1,76 mg  $K^+$  nachweisen. Dabei wurde die Bldg. des Nd. namentlich in konz. Lsgg. von  $K_2SO_4$  verzögert, bei verd. Lsgg. war der Einfluß unwesentlich. Bei diesem Verf. — d. h. mehrstd. Eiskühlung — ist der  $K^+$ -Nachweis mit  $Zr(SO_4)_2$  etwa ebenso empfindlich wie der als  $K_3[Co(NO_2)_6]$  in der üblichen Ausführung; läßt man jedoch bei dem Kobaltnitritnachweis längere Zeit stehen, so ist er empfindlicher. — Bei der Verwendung der konz. Lsg. 1 war lästig, daß sich in der Vorratslsg. nach einiger Zeit ein Nd. bildete, der durch Erwärmen wieder in Lsg. gebracht werden mußte. Verdünnen auf das doppelte Vol. (Lsg. 2), verhinderte dies. Außerdem wurde dadurch die Empfindlichkeit bei Abwesenheit von  $Na^+$  kaum verändert; bei Anwesenheit von  $Na^+$  wurde sie sogar erhöht (0,7 mg  $K^+$  gegenüber 1,76 mg bei Lsg. 1). (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1515—22. Columbus, Ohio, Univ.) KLEMM.

**H. H. Barber** und **I. M. Kolthoff**, *Ein spezifisches Reagens zur schnellen gravimetrischen Bestimmung von Natrium*. Die Best. des Na nach BLANCHETIÈRE (C. 1923. IV. 632) als  $(UO_2)_3MgNa(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$  gibt keine zuverlässigen Werte. Vff. empfehlen die Fällung als  $(UO_2)_2ZnNa(CH_3COO)_6 \cdot 6H_2O$ . Reagenzien: Lsg. A [10 g Uranylacetat (2  $H_2O$ ), 6 g Essigsäure (30% c) u. 65 g W.] u. Lsg. B [30 g Zinkacetat (3  $H_2O$ ) 3 g Essigsäure (30% c) u. 65 g W.] werden vermischt, nach 24 Stdn. filtriert, 1 ccm NaCl-Lsg. (nicht mehr als 8 mg Na) werden mit 10 ccm Reagens vermischt, nach  $\frac{1}{2}$  Stde. abfiltriert (Filtertiegel), 5 bis 10  $\times$  mit je 2 ccm Reagens, 5  $\times$  mit 2 ccm 95% A. der mit dem Tripelsalz gesätt. ist, u. schließlich mit viel Äther gewaschen; 1 mg Nd. = 0,01495 mg Na. — Das Vol. des Reagens muß immer 10  $\times$  so groß sein wie das der Lsg., nicht vor  $\frac{1}{2}$  Stde. abfiltrieren. Die Methode empfiehlt sich namentlich zur Best. sehr geringer Mengen; die Werte sind auf 0,5% genau. Kalium bis zu 50 mg/ccm stört nicht;  $NH_4$ -Salze sind völlig ohne Einfluß. Li kann durch Alkoholextraktion vor der Fällung entfernt werden; Sr. stört sehr [ $Sr(CH_3COO)_2$ ?]. Mg-, Ca- u. Ba-Salze haben keinen Einfluß; Phosphor-, Oxal- u. Weinsäure stören dagegen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1625—31. Minneapolis, Minnesota, Univ.) KLEMM.

**Byron A. Soule**, *Die Bestimmung von Ferroeisen in Silicatgesteinen*. I. Üblicherweise benutzt man bei der  $Fe^{++}$ -Best. in Gesteinen zum Kochen mit  $H_2SO_4$ /HF, einen großen Pt-Tiegel, gibt dann die Lsg. in ein Becherglas mit Borsäure u. titriert mit  $KMnO_4$ . Dies Verf. hat mehrere Nachteile: Man braucht ein recht großes Pt-Gefaß, kann schlecht beurteilen, wann die Rk. beendet ist u. muß die leicht oxydierbare Lsg. umgießen. Nun kann man konz. HF-Lsgg. einige Zeit in Pyrex- oder Quarzgeräten kochen, ohne daß das Gefäß zerstört wird. Vff. betont, daß das farblose Quarzglas besonders geeignet ist, weil der Umschlag sehr scharf zu erkennen ist. Die vorliegenden Verss. sind mit Pyrex-Erlenmeyer-Kolben angestellt, in denen Aufschluß (unter  $CO_2$ ) u. Titration durchgeführt wird. Dabei zeigte sich, daß bei Blindverss. eine geringe Menge  $KMnO_4$  verbraucht wurde, weil das Glas reduzierende Substanzen ( $FeO$ ,  $As_2O_3$ ) abgab. Der Quotient  $g KMnO_4$ -Lsg.: Gewichtsverlust des Kolbens war konstant. Dieser Faktor war aber zur Korrektur noch nicht brauchbar, sondern es mußte der genaue Wert des Quotienten durch Bestst. von bekannten  $Fe^{++}$ -Mengen durchgeführt werden. Die



Methode, die 20—25 Min. erforderte u. bei der etwa 1 g Glas gelöst wurde, ergab bei einem Magnetit gut übereinstimmende Werte (39,82; 39,76; 39,89%). Die Korrektur betrug dabei  $\sim 2,6\%$ . Am Schlusse sind einige Analysen an anderen Mineralien angeführt. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1691—94. Ann Arbor, Michigan, Univ.) KLEMM.

**G. B. Heisig**, *Volumetrische Bestimmung von Ferroionen mit Kaliumjodat*. Da  $KJO_3$  sich sehr bequem einwiegen läßt u. die Lsgg. von  $KJO_3$  sehr lange haltbar sind, wäre es ein sehr bequemes Reagenz für Chemiker, die nur gelegentlich quantitative  $Fe^{++}$ -Bestst. zu machen haben. Nun ist aber nach ANDREWS (C. 1903. II. 682) diese Best. unbefriedigend. Auch Vf. fand, daß man, namentlich in HCl-haltigen  $Fe^{++}$ -Lsgg., die viel empfindlicher gegen Luftsauerstoff sind als schwefelsaure, zu niedrige Werte enthält, wenn man in üblicher Weise konz. HCl, JCl,  $CCl_4$  u.  $KJO_3$  zugibt. Eine Reihe von Verss. bestätigte den starken Einfluß von  $O_2$  auf HCl-haltige, den geringen auf  $H_2SO_4$ -haltige  $Fe^{++}$ -Lsgg. Man darf also bei der Titration nicht zuerst HCl zugeben, sondern erst JCl u. dann erst HCl. Bei diesem Verf. erhält man einwandfreie Werte. Eine genaue Vorschrift für die Titration wird gegeben, ebenso für die Bereitung der JCl-Lsg. —  $Fe^{++}$  kann auch so bestimmt werden, daß man zu einer stark verdünnten  $Fe^{++}$ -Lsg. überschüssige  $KJO_3$ -Lsg., dann  $CCl_4$  u. dann konz. HCl gibt mit KJ den Überschuß an  $KJO_3$  zurücktitriert. Die Anwesenheit einer Reihe von organ. Verb. — Essig-, Bernstein-, Weinsäure, A., Filtrierpapier oder Formalin — stört nicht. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1687—91. Minneapolis, Minnesota, Univ.) KLEMM.

**Iw. Tananajew**, *Die Zusammensetzung des Niederschlages, welcher bei der Einwirkung von gelbem Blutlaugensalz auf Calciumsalze in Anwesenheit von Essigsäure entsteht*. Der bei obiger Rk. zuerst von N. TANANAJEW (C. 1925. II. 1703) beobachtete weiße Nd. hat die Formel  $K_2CaFe(CN)_6$ . Die Zus. hängt nicht davon ab, ob  $K_4Fe(CN)_6$  oder das Ca-Salz im Überschuß vorhanden war. — Für die Analyse von *Ferrocyaniden* wird konz. Salpetersäure als gutes Mittel zur Zerlegung des Ferrocyanidkomplexes empfohlen. Nach Entfernung des Ferrocyanids mit  $AgNO_3$  wird K mittels der Oxalalmethode bestimmt (N. TANANAJEW, C. 1926. II. 1081); man erhält so auch bei Anwesenheit von Ca gute Resultate. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172. 403—06. Kiew, Polytechn. Inst.) BLOCH.

**V. Morani**, *Über eine neue Methode zur Bestimmung des Kupfers im Kupfersulfat des Handels*. Die Methode von BIAZZO (C. 1926. I. 2945) ist unzuverlässig, weil die Oxydation der HSCN in Ggw. von überschüssigem  $KMnO_4$  nicht quantitativ nach dem Schema:  $HSCN + 3O + H_2O = HCN + H_2SO_4$  verläuft. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo 1926. 1376—80. Rom, R. Stazione Chim. Agraria.) KRÜGER.

**H. Darwin Kirschman** und **J. B. Ramsey**, *Die potentiometrische Bestimmung von Gallium*. Ebenso wie Zn, Cd u. In (MÜLLER u. GÄBLER, C. 1923. II. 295; BRAY u. KIRSCHMANN, C. 1928. I. 728) kann auch Ga mit  $K_4[Fe(CN)_6]$ -Lsg. potentiometr. bestimmt werden. Titrationen in der Hitze (bis zu  $60^\circ$ ) u. kalt gaben ident. Werte; der Umschlag ist am schärfsten, wenn der Geh. an Säure u. Neutralsalzen möglichst gering ist.  $K_3[Fe(CN)_6]$ -Lsg. stört nicht; da letzteres die Zers. des  $K_4[Fe(CN)_6]$  verhindert ist empfehlenswert, es mit diesem zuzugeben. — Die Zus. des Nd. wurde durch Titration gegen Ga-Metall u.  $Ga_2O_3$  ermittelt; da sich in beiden Fällen  $Fe(CN)_6 : Ga$  zu 1 : 1,327 bzw. 1,337 ergab, ist die Zus. des Nd.  $Ga_4[Fe(CN)_6]_3$ ; damit ist es möglich, die zur Best. des Ga bestimmte  $K_4[Fe(CN)_6]$ -Lsg. gegen Zn einzustellen. Da der Nd. von Ga nicht komplex ist, unterscheidet er sich von denen des Zn u. In. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1632—36. Los Angeles, Cal., Univ.) KLEMM.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Fernand Sternon**, *Laboratoriumsmethoden*. Krit. Besprechung der zahlreichen, gebräuchlichen Verf. zur Harnunters. Vf. hält eine Uniformierung der biolog. Analysemethoden für notwendig u. stellt für den Harn die empfehlenswertesten Unters.-Methoden zusammen, sowohl für qualitative, als auch für quantitative Bestst. Zur Auffindung des Tuberkelbacillus im Harn empfiehlt Vf. eine zweifache Unters., u. zwar nach dem Farbverf. von ZIEHL-NEELSEN u. nach dem von CÉPÈDE-PÉGUIER. (Journ. Pharm. Belg. 10. 407—12. Virton, Lab. d'analyses chim. et biol.) L. JOS.

**Emil Abderhalden**, *Weiterer Beitrag zum Wesen und zur Methodik der Abderhaldenschen Reaktion*. In weiteren Verss. (C. 1927. II. 2557) hat sich ergeben, daß eine Ausdehnung der Dialyse auf 3 Stdn. bei Zimmertemp. vorteilhaft ist. — Eine bedeut-



same Verbesserung stellt die Isolierung von *Eiweiß aus Placentagewebe* dar: Die Placenta, deren Herrichtung zunächst in üblicher Weise erfolgt, wird in Stückchen in 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. LiBr-Lsg. eingetragen u. 5 Stdn. bei 100° belassen. Die Lsg. wird h. filtriert u. gegen Leitungswasser, dann gegen dest. W., bis zum Verschwinden der Halogenrk. dialysiert. Dabei flockt ein Teil des Eiweißes aus. Zur Vervollständigung der Fällung wird mit 1/3 Vol. A. gefällt, abgenutscht, mit A. u. Ä. gewaschen, 2—3 Stdn. bei 100° getrocknet. Im Dialysierverf. liefern diese Präparate ausgezeichnete Ergebnisse. — Mit der mikrophotograph. Methode wurde festgestellt, daß Gravidenserum Placentaeiweiß innerhalb 48 Stdn. fast völlig zum Verschwinden bringen kann. Dabei wurde beobachtet, daß durch Erwärmen von Schwangerenserum auf 56° während 1/2 Stde. wiederholt keine dauernde Inaktivierung eingetreten war. — Mit dem Spektrophotometr. Verf. wurden Beobachtungen gemacht, daß Serum von Nichtschwangeren mit Placentaeiweißsubstraten Änderungen im Absorptionsvermögen zeigte. Es erklärt sich das vielleicht aus dem Übergang von kolloiden Substratteilchen in die Serumfl. (Fermentforsch. 9. 392—94. Halle, Univ.)

KRÖNER.

**E. Küster und K. Koulou,** *Experimentelle Untersuchungen zum interferometrischen und chemischen Nachweis von Abderhaldenschen Serumfermenten.* Vf. setzen sich auf Grund eingehender Verss. mit den Arbeiten um die ABDERHALDENSCHEN Rk. auseinander. Die überaus zahlreichen Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden. (Fermentforsch. 9. 265—99. Frankfurt a. M., Inst. für exp. Therap., Abtlg. f. Krebsforschung.)

KRÖNER.

**Severian Buadze,** *Über das Wesen der Abderhaldenschen Reaktion.* Unter Anwendung einer Methodik, die sich an die der WASSERMANN'SCHEN Rk. anlehnt, fand Vf. keine Stütze für die von älteren Autoren geäußerte Ansicht über die Ambozeptornatur des ABDERHALDENSCHEN Reaktionskörpers u. über die Notwendigkeit des Komplements für das Zustandekommen der ABDERHALDENSCHEN Rk. (Fermentforsch. 9. 362—74. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.)

KRÖNER.

**G. Ronchesne,** *Bestimmung der Löslichkeit des Terpentins in Alkohol.* Die belg. Pharmakopoe fordert eine Löslichkeit von Terpentinol in 12 Teilen 94<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. A., während der französ. Codex Löslichkeit in 7 Teilen 90<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. A. vorschreibt. Nach Unterss. des Vfs. ist ein gutes Terpentinol in 3 Teilen 94<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. A. l. (Journ. Pharmac. Belg. 10. 391 bis 392.)

L. JOSEPHY.

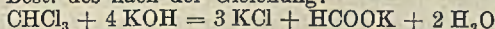
**G. Frerichs,** *Stärkelösung D. A.-B. 6.* Nach Ansicht des Vf. ist die Verwendung von l. Stärke nach D. A. B. 5 viel einfacher. Änderungsvorschläge für die vorliegende Vorschrift. (Apoth.-Ztg. 43. 599—600. Bonn, Univ.)

L. JOSEPHY.

**F. de Myttenaere,** *Die Untersuchung eines kolloidalen Wismutpräparates.* Kolloidale Bi-Präparate in Ampullen u. Fläschchen zeigen häufig einen schwarzen Satz u. die Best. des kolloidalen Bi gibt variierende Resultate. Die Bi-Bestst. sind einfach durchzuführen nach dem Verf. von MALENGREAU u. WELRUE, das darauf beruht, daß durch Erhitzen bei Ggw. von HNO<sub>3</sub> das kolloidale Bi in die nichtkolloidale Form übergeführt wird u. nach einer bestimmten techn. Methode eine klare salzsaure Bi-Lsg. hergestellt u. diese mit 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. Gelatinelsg. versetzt wird. Die nach Sättigung mit H<sub>2</sub>S erhaltene Lsg. wird mit einer Vergleichslsg. colorimetr. bestimmt. Ein anderes brauchbares Verf. ist das von BOUILLENNE u. DUMONT (vgl. C. 1928. I. 2636). (Journ. Pharmac. Belg. 10. 443—45.)

L. JOSEPHY.

**C. Brugeas,** *Die Bestimmung des Chlorals.* (Vgl. C. 1928. I. 1986.) Die Best. des Chlorals wird genauer bei Arbeiten in geschlossenem Gefäß, um die Einw. der Luft-CO<sub>2</sub> zu vermeiden. Zur Best. des nach der Gleichung:



entstehenden Fehlers gibt Vf. eine Methode an, wonach die mit NaOH versetzte Chloral-lsg. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> titriert wird u. in der erhaltenen neutralen Lsg. das Chlorid mittels 1/10-n. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. bestimmt wird. Die für die Best. günstigsten Zeitverhältnisse sind untersucht worden. (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux 66. 78—83.)

L. JOSEPHY.

**P. Guigues,** *Bemerkung über eine Cocainreaktion.* Zum Nachweis von Cocain empfiehlt Vf. die Rk. von GUERBET (vgl. C. 1920. IV. 337), die darauf beruht, daß die Substanz zunächst mit rauchender HNO<sub>3</sub> behandelt u. der Rückstand nach dem Eindampfen mit SnCl<sub>2</sub>-Lsg. versetzt wird. Nach kurzem Erhitzen Diazotieren mit NaNO<sub>2</sub>-Lsg. Die erhaltene Diazoverb. gibt mit einer Lsg. von β-Naphthol in NH<sub>3</sub> einen rot-orangeroten Nd. — Zu beachten ist, daß die SnCl<sub>2</sub>-Lsg. ganz leicht salzsauer sein muß; mit einer vollkommen neutralen Lsg. erhielt Vf. keine Rk. (Bull. Sciences pharmacol. 35. 292—93.)

L. JOSEPHY.



**N. Wattiez**, *Beitrag zur Analyse des Safrans*. Die biochem. Methode zum Nachweis von Saccharose in Vegetabilien mittels *Invertin* wurde zum Nachweis von Zucker in Safran angewandt. Nach Einw. von *Invertin* auf eine Extraktionslg. von Safran wurden auf 100 g Safran 11,72 g Zucker zugefügt u. abermals *Invertin*. Aus den jedesmaligen polarimetr. Messungen konnte der zugefügte Zuckergeh. annähernd genau bestimmt werden. Es wurden 11,816 g gefunden. Safran enthält etwa 1—1,5% eines Zuckers, hydrolysierbar durch *Invertin*, wobei ein linksdrehendes Zuckergemisch entsteht. Safran enthält ferner ein durch *Emulsin* hydrolysierbares *Glucosid*, das schon in der Kälte bei Ggw. von W. durch ein n. Ferment des Safrans gespalten wird. Anwendung von Klärungsmitteln beeinflusst den Zuckergeh. nicht wesentlich. (Journ. Pharmac. Belg. 10. 371—75. Brüssel, Univ. libre.)

L. JOSEPHY.

**J. Maheu**, *Eine Methode zur Unterscheidung und Wertbestimmung des Rhabarbers, begründet auf der Fluorescenz*. Zahlreiche Rhabarbersorten wurden mittels Woodschem Licht geprüft u. die Fluorescenz bestimmt. Als Resultat ergab sich, daß sich die Fluorescenzbest. gut zur Unterscheidung u. Wertbest. von Rhabarber eignet. Die wahren Rhabarbersorten: *Rheum officinale*, *Rheum sanguiticum* Wall. u. *Rheum Emodi* Wall. geben eine braune Fluorescenz u. können als officinell betrachtet werden. Die anderen Rheumarten, wie *Rheum compactum*, *R. undulatum*, *R. Ribes*, *R. Rhaponticum*, geben eine violette Fluorescenz u. sind die nicht officinellen Drogen. Die Fluorescenzerscheinungen gelten sowohl von dem ganzen Rhizom als auch vom Pulver u. der Tinktur. (Bull. Sciences pharmacol. 35. 278—88. Paris.)

L. JOSEPHY.

**Wilhelm Hartmann**, *Zur Bestimmung der Milchbestandteile in Karamellen usw.* Mitteilung über Unterss. verschiedener Karamellproben, insbesondere über Best. u. Unters. des Fettes u. Best. der Eiweißbestandteile. (Pharmaz. Zentralhalle 69. 337—39. Erlangen.)

L. JOSEPHY.

**Pietro Condorelli**, *Über den schnellen Nachweis des Extraktes von Atractylis gummifera (Masticogna) im Lakritzensaft*. 5 g Lakritzenextrakt werden mit 50 ccm sd. W., das einige Tropfen  $\text{NH}_3$  enthält, behandelt, auf ca. 20° abgekühlt, mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HCl}$  angesäuert, vom Nd. abdekantiert u. der Nd. auf einem Filter mehrmals mit W. gewaschen. Beim Erwärmen eines kleinen Teiles des Nd. mit 2—3 Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tritt der Geruch nach Valeriansäure auf (Rk. von ANGELICO). Der Nd. kann auch der Oxydation nach BERTOLO (C. 1923. IV. 972) unterworfen werden. Vf. schlägt vor, das durch Ansäuern gefällte saure Glucosid von *Atractylis gummifera* *Atractylsäure* zu nennen. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo 1926. 1353—55. Catania, Univ.)

KRÜGER.

**A. v. Lingelsheim**, *Über die Grahesche Reaktion der Chinarinden*. Die Prüfung der im D. A.-B. 6 als Identitätsprobe für *Cortex Chinae* angegebenen GRAHESchen Rk. ergab, daß nicht alle Sorten Chinarindenpulver beim Erhitzen Dämpfe liefern, die sich zu einem rötlichen Teer verdichten. Die untersuchten Proben gaben entweder einen schön carminroten oder einen trübrotbräunlichen oder einen bräunlichgelben Teer. Ein gesetzmäßiges Verh. ist nicht festzustellen. Entgegen der Behauptung von GRAHE, daß die Rotfärbung des Teers mit dem Geh. an Alkaloiden zusammenhängt, stellt Vf. fest, daß bei unzweifelhaft alkaloidhaltigen Rinden die Rk. ausblieb, während alkaloidarme Proben eine deutliche Rk. gaben. Manche Drogen liefern unter Zusatz von Chinaalkaloiden bei der trockenen Dest. ebenfalls roten Teer wie echte China (z. B. *Flores Chamomillae*), andere Drogen dagegen nicht. An dem Werdeprozeß des roten Farbstoffs hält Vf. die sich bei der Trockendest. pflanzlicher Substanzen bildende Essigsäure für beteiligt. Der Farbstoff hat fluorescierende Eig., die mit der Sublimierbarkeit des Chinins in Verb. gebracht werden könnten. Der Farbstoff ist l. in h. W., A., Chlf. u. Essigsäure. Die Lsgg. fluorescieren blau. Alkalien u. Mineralsäuren verfärben den Körper gelbbraun. — Für Chininum tannicum D. A.-B. 6 schlägt Vf. die Identitätsprüfung mittels Erhitzen im Probierröhr vor (Entw. schwerer Purpurdämpfe). Bzgl. des Wortlautes der Beschreibung der GRAHESchen Rk. im D. A.-B. 6 schlägt Vf. eine Änderung vor, da *Cortex Chinae succirubrae* nicht einen rötlichen, sondern einen carminroten Teer liefert. (Pharmaz. Zentralhalle 69. 321—25. Breslau, Univ.)

L. JOSEPHY.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**W. J. Müller**, *Aktuelle Probleme und Ziele der chemischen Industrie*. Vortrag über die Entw. der Hauptzweige der chem. Industrie. (Chem. Fabrik 1928. 309—12.) SIEB.



**Anna Hazel Swift**, *Änderungen in der chemischen Industrie während der letzten 25 Jahre*. Eine kurze Zusammenstellung der einzelnen Zweige der amerikan. chem. Industrie wird gegeben. (Ind. engin. Chem. 20. 657—62. Washington [D. C.], Bureau of Foreign and Domestic Commerce.) WILKE.

**G. Spettmann**, *Die Bedeutung der Rückkühlanlagen für die Wärmewirtschaft*. Vf. erörtert die Wichtigkeit der Verwendung eines von Kesselsteinbildnern freien Kühlwassers für Dampfkraftanlagen, sowie die schädlichen Einw. auf die Kondensation bei mangelhafter Beschaffenheit des W. u. beschreibt die neuzeitlichen Einrichtungen (Gegenstrom- u. Treppenrostkaminkühler) zur Kühlung des Gebrauchswassers zwecks Verwendung im Kreislauf. (Wärme 51. 451—53. Wohlesbostel.) WFM.

**Ernst Buhtz**, *Zentrifugalnischer*. Es werden die Nachteile der bisher üblichen App. zum Vermischen von Fl. miteinander u. mit Pulvern, hierauf die vom Vf. konstruierten Zentrifugalnischer geschildert. Es sind dies rotierende, zentral auf einer Welle befestigte Mischsteller, die das Mischgut zentrifugal abschleudern, wobei in Fließarbeit stets nur kleine Mengen verarbeitet werden. Der App. ist heizbar. An Abbildungen u. einzelnen prakt. Beispielen wird die Wirkungsweise erläutert. (Chem. Fabrik 1928. 211—13. Berlin.) BERLITZER.

**E. Stiasny**, *Über Emulsionen*. Vf. bespricht zunächst das Wesen zweiphasiger u. dreiphasiger Emulsionen u. die gerbereitechn. wichtigen Emulsionen. Seine weiteren Ausführungen gelten der Bedeutung der Grenzflächenspannung für die Brauchbarkeit solcher Emulsionen u. den neueren theoret. Anschauungen über die Wirkungsweise eines Emulgators. Schließlich werden die Faktoren besprochen, die die Beständigkeit u. die fettende Wrkg. gerbereitechn. Emulsionen beeinflussen. (Collegium 1928. 230 bis 241. Darmstadt, Vagda-Tagung.) STATHER.

**Karl Hessenmüller**, *Moderne Filtration*. Besprechung bei Gelegenheit eines Vortrages. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 68. 831—32.) RÜHLE.

**B. Weber**, *Hochfeuerfeste, siliciumfreie Tiegel*. Vf. berichtet über die Verss. der Porzellanmanufaktur v. HALDENWANGER, Spandau, der es neuerdings gelungen ist, Tiegel aus kieselsäurefreien Rohstoffen fabrikator. herzustellen, u. zwar aus prakt. reiner Tonerde, Magnesia, Spinell u. Zirkonoxyd. Diese Tiegel kommen zum Schmelzen von Metallen u. Legierungen mit hohem Schmelzpunkt in Frage, für die Ton oder Kaolin enthaltende Tiegel nicht verwendbar sind. (Glas u. Apparat 9. 117—18. Charlottenburg.) SIEBERT.

**John H. Yoe, Randolph W. Mc Gahey und William T. Smith**, *Bimsstein, der mit wasserfreiem Magnesiumperchlorat imprägniert ist, als Trocknungsmittel*. Die Verss. zeigen die Güte des Materials. (Ind. engin. Chem. 20. 656—57. Virginia, Univ.) WILKE.

**H. Molinari**, *Die Wiedergewinnung der flüchtigen Lösungsmittel*. Zusammenfassender Überblick über die verschiedenen Verff. der Rückgewinnung flüchtiger Lösungsmm. (Giorn. Chim. ind. appl. 9 [1927]. 571—80. Mailand.) SIEBERT.

**A. Weindel**, *Die quantitative Bestimmung organischer Lösungsmittel, die bei Extraktionen wäßriger Lösungen verloren gehen*. Beschreibung eines App. zur Dest. größerer Mengen des von dem extrahierten W. zurückgehaltenen Lösungsm. ohne Verlust an diesem. (Bronnstoff-Chem. 9. 213—15. Essen.) BÖRNSTEIN.

**Ingemann Larsen**, Asaa, Stationsby, Hyörning, Dänemark, *Emulgiermaschine* mit zylindr. oder kegelförmiger rotierender Trommel. (N. P. 44 699 vom 21/12. 1926, ausg. 2/1. 1928.) KAUSCH.

**Jean Pommée**, Wilhelmsburg a. d. Elbe, *Früllmittel für die Gefäße zur Aufnahme gelöster Gase* (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in Aceton), bestehend aus gefrittetem u. gekörntem Bimssteinkies. (A. P. 1 672 688 vom 8/5. 1925, ausg. 5/6. 1928. D. Prior. 5/5. 1924.) KAUSCH.

**Arthur Seligmann**, Düsseldorf, *Trennung von Gasgemischen durch Verflüssigung*. (D. R. P. 461 478 Kl. 17 g vom 27/5. 1922, ausg. 26/6. 1928. — C. 1927. I. 1716.) KAUSCH.

**H. Dupuy**, Paris, *Destillieren fester oder flüssiger Stoffe*. Man verwendet hierbei einen App., in dem die Stoffe in einem geschlossenen Kreislauf von überhitztem Dampf u. Gas destilliert werden. (E. P. 289 425 vom 22/3. 1928, Auszug veröff. 20/6. 1928. Prior. 27/4. 1927. Zus. zu E. P. 198 661; C. 1923. IV. 572.) KAUSCH.

**Lazote Inc**, Delaware, übert. von: **Georges Claude**, Paris, *Katalytisches Material*. Man erhitzt geschmolzenes Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf einer Unterlage von MgO. (A. P. 1 671 345 vom 21/10. 1920, ausg. 29/5. 1928. F. Prior. 28/10. 1919.) KAUSCH.



A. Chaplet, OÙ en est la chimie industrielle. Paris: Gauthier-Villars et Cie. 1928. (288 S.) 8°.

## II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

Paul Bartholow, *Anfangsbehandlung von Verbrennungen des Auges*. Es wird eine Lsg. von 10 Teilen Aluminiumacetat u. 5 Teilen Alaun in 500 ccm dest. W. empfohlen u. einige charakterist. Fälle werden beschrieben. (Amer. Dyestuff Reporter 17. 281 bis 282. 299.)

Wilhelm Haase-Lampe, *Die Gebrauchsgrenze für Gasschutzgeräte mit Chemikalfiltern*. Vf. bespricht allgemein die Anwendungsgebiete der Gasschutzgeräte. Diese sind in zwei Gruppen zu trennen: 1. Sauerstoffapparate, die, durch eigenen O-Vorrat unabhängig von der Außenluft, in jeder Atmosphäre ohne Rücksicht auf ihre Zus. angewendet werden können; 2. die Geräte ohne eigenen O-Vorrat, die die nicht atembare Luft durch Absorption ihres Giftgasgehaltes wieder brauchbar machen. Bei diesen Geräten ist zu berücksichtigen, daß selbst bei völliger Absorption des Giftgases doch Erstickungstod eintreten kann, wenn der O-Geh. der Luft durch Verdünnung mit Fremdgas unter 10—12% sinkt. (Montan. Rdsch. 20. 405—06. Lübeck, Drägerwerk.)

A. Battige, *Staubfreie Luft*. Überblick über die Fortschritte im *Luftfilterbau* unter besonderer Berücksichtigung der viscosbenetzten Metallfilter u. ihrer Anwendung. (Apparatebau 40. 97—99. Berlin-Treptow.)

Félix Neuville, Frankreich, *Schaumfeuerlöschmittel*, bestehend aus einem mit einem trockenen gepulverten Schaumfeuerlöschmittel gefüllten Behälter, der mit einem W.-Behälter verbunden ist. Durch eine Gasflasche wird das W. durch das Pulver gedrückt u. spritzt als fl. Schaumfeuerlöschmittel heraus. (F. P. 32 874 vom 4/9. 1926, ausg. 6/3. 1928. Zus. zu F. P. 631 626; C. 1928. I. 2283.)

George Samuel Rice, *Safety in coal mining: a handbook*. Washington: D. C. Gov. Pr. Off. Supt of Doc. 1928. (146 S.) 8°. (Bur. of mines, bull. 277.) pap. 25 c.

## IV. Wasser; Abwasser.

James Staple, *Wasserreinigung durch Kalk und Atznatron*. Einzelheiten über die Ausführung. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 1928. 126—27; Textile Colorist 1928. 108.)

Max Prüß, *Anleitung zur Berechnung von Schlammfaulräumen*. (Gesundheitsing. 51. 401—06. Essen, Abwasseramt der Emschergerossenschaft.)

O. M. Urbain, *Nutzbarkeit von Nitratsauerstoff in Filterabflüssen*. Die Ergebnisse der Unters. zeigen, daß der Nitrat-O<sub>3</sub> nur verwertbar ist, nachdem der gelöste O<sub>2</sub> verbraucht ist, dies trifft sowohl für Verdünnungen aus Abwasser wie aus Filterabflüssen zu. Die Bakterien benutzen die Nitrate für ihren O<sub>2</sub>-Bedarf erst als letzte Zuflucht. Der Nitrat-O<sub>2</sub> vergrößert also nicht den verfügbaren O<sub>2</sub>-Geh. eines W. (Ind. engin. Chem. 20. 634—35. Columbus [Ohio], Urbain & Hunt.)

G. Baganz, *Ein automatischer Farbumschlagprüfer*. Beschreibung eines automat. Farbumschlagprüfers, System A e g i r, zur Beurteilung des Cl-Geh. von *Trinkwasser*, der alle mechan. Vorgänge der Unters. mittels Indicatoren selbsttätig vornimmt. (Chem. Fabrik 1928. 358. Dresden.)

J. E. Dumbleton, *The construction of wells and boreholes for water supply; and the elements of the analysis and purification of water*. Students' ed. London: Crosby Lockwood 1928. (168 S.) 8°. 6 s. net.

[russ.] Zentralkomitee für Wasserschutz, Moskau. Material über die Reinigung der Abwässer der Papierindustrien. Moskau: Wissenschaftl.-techn. Staatsverlag 1928. (125 S.) Rbl. 2.50.

## V. Anorganische Industrie.

E. F. White, *Chemische Ingenieurwissenschaft kann die Schwefelsublimation wieder aufleben lassen*. Bei der Vulkanisation u. als Schädlingsbekämpfungsmittel ist der fein gemahlene rohe S nicht den S-Blumen in der Wrkg. gleich. Vf. hat deshalb versucht, den Sublimationsprozeß zu modernisieren, um ein Prod. zu erhalten, daß im



Preise mit dem gemahlenen rohen S konkurrieren kann u. das bei restloser Ausschließung jeder Explosionsmöglichkeit hergestellt werden kann. Die Kosten lassen sich noch nicht endgültig vergleichen, da erst mit einer kleinen Apparatur gearbeitet worden ist, doch sind sie gering. An Stelle der Ziegelräume wird geschütztes Fe-Blech benutzt. Eine Mischung von  $\text{CO}_2 + \text{N}$  dient als Atmosphäre, die kontinuierlich zirkuliert u. schnelle Entfernung des Sublimats aus der Retorte u. Abscheidung auf die vielen Flächen bewirkt. Abschabevorrichtungen in Verb. mit den letzteren gestatten eine Entfernung der Blumen nach der Feinheit (mit der Entfernung von der Retorte), u. schließlich eine Überführung in Vorratsbehälter ohne Öffnung der Apparatur oder Unterbrechung der Dest. Durch eine in geeigneter Weise angebrachte Platte wird der fl. S aus dem Dampfstrom entfernt u. entweder wieder in die Retorte geschickt oder kontinuierlich zu Steinen vergossen. (Chem. metallurg. Engin. 35. 355—56. Rutherford, N. J.)

WILKE.

**Wilhelm Kolb, Antichlor.** Nach Auführung der verschiedenen Verwendungsarten von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wird dessen Darst. aus billigen Nebenprodd. beschrieben, u. zwar 1. aus  $\text{NaHSO}_3$ -Lauge (aus dem  $\text{SO}_2$ -Betrieb) u.  $\text{H}_2\text{S}$  (aus der Zers. von  $\text{BaS}$  mit  $\text{HCl}$ ), u. 2. aus S-haltigen Schlämmen, besonders der durch Auslaugen von  $\text{NH}_3$  befreiten Gasreinigungsmasse, durch Umsetzung derselben mit der entsprechenden Menge Kalk in Ggw. von  $\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{O}_2$  (häufiges Bespritzen u. Umschaulen der Haufen) unter Zusatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zwecks Überführung des intermediär entstehenden  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  in Antichlor u. Auslaugung des letzteren nach Beendigung des Prozesses, dessen Fortgang aus der Best. des  $\text{CaS}$  (Beschreibung des Analysenganges im Original) beurteilt wird. (Metallbörse 18. 1237—38. 1294—95. 1351—52. 1408. Mannheim.) HERZOG.

**S. F. Spangler, Die Ammoniakoxydation ersetzt den Salpeter in Kammerstaurwerken.** Die Arbeit behandelt die kleinen Einheiten, die zum Gebrauch beim Kammerprozeß der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Herst. entwickelt worden sind. Die kleinen  $\text{NH}_3$ -Oxydationseinheiten, die im Markt sind, unterscheiden sich hauptsächlich in der Quelle für das  $\text{NH}_3$ -Gas, in der Methode des Vorwärmens der  $\text{NH}_3$ -Luft-Mischung u. in der Art des Pt-Netzes u. Konverters. Es folgt dann eine Beschreibung der Apparatur u. ihrer Arbeitsweise. Diese Anlagen haben große Vorteile: eine gleichbleibende Versorgung mit Stickoxyden, die frei von Halogensäuren u. ähnlichen Verunreinigungen sind, geringste Kontrolle u. Arbeitseinrichtungen u. niedrige Produktionskosten. Die Kosten des Unterhaltes einer  $\text{NH}_3$ -Einheit einschließlich der Erneuerung der Pt-Netze sind geringer als die für das Salpetersystem. Der größte Gewinn liegt aber in den Ausgaben für die zu benutzenden Rohmaterialien. 1 lb  $\text{NH}_3$  kann mindestens  $4\frac{3}{4}$  lb handelsüblichen Chilesalpeter bei der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Herst. ersetzen. (Chem. metallurg. Engin. 35. 342—44. Charlotte [N. C.], Chemical Construction Co.)

WILKE.

**B. Waeser, Über Salzsäuresynthese.** Im Hinblick auf die Unwirtschaftlichkeit des alten Verf. der  $\text{HCl}$ -Gewinnung durch  $\text{Cl-H}$ -Verbrennung, bespricht Vf. das von LORENZ aufgedundene Koksverf., das nach den neueren Unterss. von NEUMANN u. DOMKE (C. 1926. II. 366) wesentlich auf der Rk.:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2 + \text{C} = 4\text{HCl} + \text{CO}_2$  beruht. Neben einer Beschreibung der App. u. des Arbeitsvorganges wird noch eine Kalkulation des Prozesses gebracht. (Metallbörse 18. 1182—83. Berlin.) HERZOG.

**J. T. Strachan, Aktive Kohle: einige industrielle Anwendungen.** (Journ. Soc. Dyers Colourists 44. 179—80. — C. 1928. II. 96.)

BRAUNS.

**G. A. Blanc, Die Behandlung des Leucits mit Salpetersäure.** (Vgl. C. 1925. I. 1815.) Bei der Extraktion des Leucits mit  $\text{HNO}_3$  werden wie bei dem  $\text{HCl}$ -Verf. prakt.  $\text{SiO}_2$ -freie Lsgg. von  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{KNO}_3$  erhalten, aus denen  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  auf Grund seiner Unlöslichkeit in starker  $\text{HNO}_3$  frei von  $\text{KNO}_3$  u. den vorhandenen Spuren  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  abgeschieden werden kann. Die Löslichkeit von  $\text{KNO}_3$  in  $\text{HNO}_3$  bei gewöhnlicher Temp. nimmt mit der  $\text{HNO}_3$ -Konz. zu, die Löslichkeit von  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  ab u. ist bei 65—70° prakt. 0. Das durch Zers. des  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  oberhalb 140° gewonnene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verhält sich erheblich anders als das nach dem BAYER-Verf. hergestellte Prod. Es enthält kein Hydratations-, sondern nur Imbibitions- oder Adsorptionswasser, das schon bei niedriger Temp. abgegeben wird. Die sauren Abgase vom Eindampfen der  $\text{KNO}_3$ -Lsgg. werden zum Ansäuern der vom Leucitaufschluß kommenden Lsgg. benutzt, die nitrosen Gase der  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Zers. durch mit Leucit gefüllte u. mit W. berieselte Absorptionstürme geleitet. Leucit scheint wegen seiner Fähigkeit, die letzten Spuren der  $\text{HNO}_2$ - $\text{HNO}_3$ -Dämpfe festzuhalten, als Absorptionsmittel in der  $\text{HNO}_3$ -Industrie wertvoll. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo 1926. 1398—1406. Rom.)

KRÜGER.



**Felix Jourdan**, *Behandlung des Leucits mit Alkali*. (Vgl. C. 1927. I. 1720.) Bei Zusatz von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  während des Erhitzens von *Leucit* mit  $\text{CaO}$  kann 85—90% des vorhandenen K als  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  erhalten werden. Unter passender Wahl von Ofenatmosphäre, Temp. u. Zus. des Gemischs lassen sich analog Manganate, Stannate, Phosphate etc. des K herstellen. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo 1926. 1194—98. Rom, Soc. Italiana Potassa.)  
KRÜGER.

**H. A. Dierner**, *Gewinnung von Radium, Vanadium und Uran aus Carnotit*. Die Carnotitvorkk. in Colorado u. Utah waren die Haupturadiumquelle, bis im Belgisch-Kongo die Gewinnung begann. Diese Vorkk. enthalten nun das wertvolle Metall V, das nicht im belg. Vork. enthalten ist. Diese V-Gewinnung ist ein wichtiger Faktor in der Kostenberechnung der Ra-Extraktion aus Carnotit, unter günstigen Bedingungen rentiert sich schon allein die V-Gewinnung. Bei dieser V-Gewinnung verbleibt das Ra als Nd. in den Abfällen. Werden die Abfälle entschlammung u. der Schlamm entwässert u. aufbewahrt, so wird das Ra in konz. Form gerettet, in der es weiter verarbeitet werden kann. Hierzu ist eine modifizierte  $\text{HNO}_3$ -Methode ausgearbeitet worden, die aber nicht näher beschrieben ist. (Metal Ind. [London] 32. 645. Bureau of Mines, Dep. of Commerce.)  
WILKE.

**Antimony Products Corp.**, New York, libert. von: **Hans Nuhn**, Karlsruhe, Deutschland und **Lewis H. Blood**, Matawan, N. Y., *Antimonsulfid*. Man zerstäubt eine Lsg. von Thioantimoniat u. einem sauren Gas durch Dampf.  $4\text{Na}_2\text{SbS}_3 + 9\text{SO}_2 = 2\text{Sb}_2\text{S}_5 + 6\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{S}$ . (A. P. 1 671 203 vom 27/7. 1922, ausg. 29/5. 1928.) KAU.

**Oskar Schober**, Stuttgart, *Aktive Kohle*. C-haltige Stoffe, insbesondere asche-reiche, werden bei Aktivierungstemp. mit oxyd. Gasen, Dämpfen oder Gas-Dampfgemischen solange behandelt, bis das Endprod. mehr als 20% Asche (l. in HCl) enthält. (Aust. P. 8662/1927 vom 5/8. 1927, ausg. 28/2. 1928.)  
KAUSCH.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Felix Lindner**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Erdalkalichloriden aus Erdalkalisulfaten*, dad. gek., daß man diese mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen unter Zusatz von Cl oder HCl behandelt. Z. B. Schwerspat wird unter Überleiten von Wassergas, dem Chlor beigefügt ist, auf etwa 800° erhitzt; man erhält ein Prod., das in W. zu etwa 95% l. ist. Das aus der wss. Lsg. erhaltene Salz ist reines Chlorbarium. (D. R. P. 460 572 Kl. 12 m vom 16/12. 1924, ausg. 31/5. 1928.)  
SCHALL.

**Deutsche Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft m. b. H.**, Berlin, *Herstellung von reinen Zirkonsulfaten aus mit Schwefelsäure aufgeschlossenen Zirkonerzen*, dad. gek., daß man aus einer konz., etwas freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltenden Lsg. des Aufschlußmaterials das Zr in an sich bekannter Weise entweder durch Zusatz von Mineralsäure, z. B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder HCl, als neutrales Sulfat oder durch teilweise Hydrolyse mittels Erhitzens als bas. Sulfat zur Abscheidung bringt, wobei man zweckmäßig die Reinigung des Zr entweder mittels Mineralsäure oder mittels Erhitzens oder aber unter Anwendung beider Mittel wiederholt erfolgen läßt u. gegebenenfalls hierbei das als bas. Sulfat abgeschiedene Zr in noch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ärmeres Sulfat umwandelt. Durch Wiederholung dieser Operation mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw. HCl läßt sich selbst bei sehr stark eisen- u.  $\text{TiO}_2$ -haltigen Präparaten weitgehendste Reinigung erzielen. Zur Erzeugung eines aller-reinsten Präparates kann man dann den einen oder anderen der oben beschriebenen Reinigungswege wiederholen. Man kann sie auch miteinander kombinieren. Es ist z. B. in bestimmten Fällen notwendig, das erstemal die Fällungsmethode, das zweitemal aber den Weg der hydrolyt. Spaltung zu wählen, wenn man ein allerreinstes Erzeugnis gewinnen will. In vielen Fällen wird es jedoch schon genügen, von einer Filtration nach der ersten Ausfällung abzusehen. Man dekantiert einfach u. verkocht mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zum bas. Sulfat. (D. R. P. 434 987 Kl. 12 m vom 26/9. 1923, ausg. 3/12. 1927.) KA.

**Hans Trapp**, Oranienburg-Berlin, *Herstellung von reinen Zirkonsulfaten*. (A. P. 1 648 569 vom 2/10. 1924, ausg. 8/11. 1927. D. Prior. 25/9. 1923. — vorst. Ref.)  
KAUSCH.

## VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

**Fr. Lipinsky**, *Antimonhaltiges Email*. Bericht über einen Aufsatz von FLURY (C. 1927. II. 2467). Vf. teilt die ablehnende Haltung FLURYS nur bedingt. (Keram. Rdsch. 36. 88—89. 102—03.)  
SALMANG.



**Wilfred Mavor**, *Ein Überblick über die Herstellung und Anwendung glasiger Emaille.* (Metal Ind. [London] 32. 641—43. — C. 1928. I. 2861.) WILKE.

**Kozo Tabata**, *Über die Entglasungserscheinungen.* VII. Mitt. *Entglasung von  $R_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$ .* (VI. vgl. C. 1928. II. 482.) Vf. betont die Notwendigkeit, bei *Entglasungsverss.* besonders die Oberflächenentglasung zu beobachten. Er macht in diesem Sinne Verss. über optimale Entglasungstemp. am System  $1,0 R_2O, 0,5 CaO, y SiO_2$  u.  $1,0 R_2O, 0,8 CaO, y SiO_2$ . Aus den Versuchsergebnissen schließt Vf., daß das geschm. System  $R_2O_3 \cdot CaO \cdot SiO_2$  aus  $R_2O \cdot 2 SiO_2, CaO \cdot SiO_2$  u.  $SiO_2$  besteht u. daß 1 Mol  $CaO \cdot SiO_2, 0,25$  Mol  $SiO_2$  zu lösen vermag. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 82—83.) RÖLL.

**Kozo Tabata**, *Über die Entglasungserscheinungen.* VIII. Mitt. *Entglasung von  $R_2O \cdot BaO \cdot SiO_2$ .* (VII. vgl. vorst. Ref.) Nach dem obigen Verf. (vgl. vorst. Ref.) wurden Gläser der Zus.  $1,0 R_2O, 0,5$  bzw.  $0,75 BaO, y SiO_2$  untersucht. Bei den Gläsern mit  $0,5$  bzw.  $0,75 BaO$  trat bei einem  $K_2O$ -Geh. unter  $25$  bzw.  $50$  Mol-% Krystallisation von Ba-Silicat ein; bei höheren  $K_2O$ -Gehh. krystallisierte  $SiO_2$  aus. Die Gläser selbst haben die Konst.  $R_2O \cdot 2 SiO_2 + BaO \cdot SiO_2 + SiO_2$ ; die durch 1 Mol  $Ba \cdot SiO_2$  gel. Menge  $SiO_2$  beträgt  $0,5$  Mol. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 83 bis 84.) RÖLL.

**Kozo Tabata**, *Über die Entglasungserscheinungen.* IX. Mitt. *Entglasung von  $R_2O \cdot ZnO \cdot SiO_2$ .* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Es wurden Gläser der Zus.  $1,0 R_2O, y SiO_2, 0,5—2,0 ZnO$  (um  $0,5$  steigend) untersucht. Die Gläser haben die Konst.  $R_2O \cdot 2 SiO_2 + ZnO \cdot 2 SiO_2 + SiO_2$ . Die durch 1 Mol  $ZnO \cdot 2 SiO_2$  gel. Menge  $SiO_2$  ist  $0$ . (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 84.) RÖLL.

**Kozo Tabata**, *Über die Entglasungserscheinungen.* X. Mitt. *Entglasung von  $R_2O \cdot MgO \cdot SiO_2$ .* (IX. vgl. vorst. Ref.) Die untersuchten Gläser hatten die Zus.  $1,0 R_2O, y SiO_2, 0,5—2,0 MgO$ . Als Konst. wurde gefunden:  $R_2O \cdot 2 SiO_2 + MgO \cdot 2 SiO_2 + SiO_2$ . Die durch 1 Mol  $MgO \cdot 2 SiO_2$  gel. Menge  $SiO_2$  ist  $0$ . (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 84.) RÖLL.

**Kozo Tabata**, *Über die Entglasungserscheinungen.* XI. Mitt. *Die Erhitzungsbedingungen.* (X. vgl. vorst. Ref.) Die Kenntnis der Temp. der maximalen Krystallisation ist sehr bedeutsam für die Erkenntnis der Entglasungserscheinungen. Vf. bespricht die Temp.-Bedingungen u. die Beziehungen zwischen Temp. u. Erhitzungszeit, die bei den Verss. einzuhalten sind, sowie die Anforderungen, denen die untersuchten Gläser genügen müssen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 85.) RÖLL.

**Kozo Tabata**, *Über die Entglasungserscheinungen.* XII. Mitt. *Entglasung von  $B_2O_3$  enthaltenden Gläsern.* (XI. vgl. vorst. Ref.) Es wurden Gläser verschiedener Zus. mit wechselnden Gehh. an  $B_2O_3$  untersucht. Für die Entglasungserscheinungen (es krystallisierte  $SiO_2$  aus) erwies es sich als gleichgültig, ob  $B_2O_3$  oder Borax verwendet wurde. Die im Glas anwesende Borverb. ist  $RBO_2$ , wobei sich  $Na_2O$  leichter mit  $B_2O_3$  verbindet als  $K_2O$ , so daß bei Anwesenheit beider zuerst  $NaBO_2$  gebildet wird u. nur der von  $Na_2O$  nicht gebundene Rest  $K_2O$  bindet. (Journ. Soc. chem.-Ind., Japan [Suppl.] 31. 86—87.) RÖLL.

**Felice de Carli**, *Die Krystallisation der Bleioxyd-Kieselsäuregläser.* (Vgl. MAZZETTI u. DE CARLI, C. 1926. I. 2897.) Unters. des Systems  $PbO \cdot SiO_2$ , nach der früher beschriebenen Methode bestätigt die Existenz des Ortho- u. Metasilicats u. beweist die Existenz einer stärker sauren Verb.  $PbO \cdot 2 SiO_2$ . Anzeichen für die Verb.  $3 PbO \cdot 2 SiO_2$  (vgl. HILPERT u. NACKEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 43. 2565 [1910]) fehlen. Die  $PbO$ -reichen Prodd. sind gelb, die  $SiO_2$ -reichen fast farblos. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo 1926. 1141—45. Rom, Univ.) KRÜGER.

**Felice de Carli**, *Über die Gläser des Natriummetaphosphats mit Bleioxyd, Cadmiumoxyd und Manganoxyd.* (Vgl. vorst. Ref.) Im System  $NaPO_3 \cdot PbO$  hat die Temp.-Kurve 2 Maxima bei  $NaPbPO_4$  (ca.  $950^\circ$ ) u.  $Na_2PbP_2O_7$ , u. eine Richtungsänderung nahe bei  $3 NaPO_3 \cdot PbO$ . Lsgg. der Gemische mit  $95—55\%$   $PbO$  geben mit  $AgNO_3$  gelbe, die Gemische mit  $55—40\%$   $PbO$  weiße Ndd., wobei die mit Essigsäure angesäuerten neutralen Lsgg. Albumin nicht koagulieren aber mit  $ZnSO_4, ZnP_2O_7$  liefern. Für alle  $NaPO_3$ -reicheren Gemische ist die Rk. mit Albumin positiv, von ca.  $20\%$   $PbO$  an mit  $ZnSO_4$  negativ. Die  $PbO$ -reichen Gemische sind krystallin u. gelb. —  $CdO$  löst sich schwer in  $NaPO_3$ ; die Gläser sind farblos u. entglasen ziemlich leicht. Kurvenverlauf (Unters. bis  $40\%$   $CdO$ ) ähnlich wie bei  $PbO$ ; Abscheidung von  $CdNaPO_4$  u.  $Na_2CdP_2O_7$ . — Die violetten Gläser des  $NaPO_3$  mit  $MnO$  entglasen ziemlich leicht zu X. 2.



violetten krystallinen Massen; Bldg. von  $MnNaPO_4$  u.  $Na_2Mn_2P_2O_7$ . (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo 1926. 1146—50. Rom, Univ.) KRÜGER.

Felice de Carli, *Die Systeme:  $NaPO_3 \cdot MoO_3$  und  $NaPO_3 \cdot WO_3$* . (Vgl. vorst. Ref.) Es existieren die Verb.  $NaPO_3 \cdot MoO_3$  u.  $NaPO_3 \cdot WO_3$  (Maxima der Temp.-Kurven bei 600° bzw. 850°).  $NaPO_3 \cdot MoO_3$  ist ll. in w. W., die Fl. gibt die Rkk. der  $H_3PO_4$ .

Vf. nimmt die Formel  $O=P \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} - MoO_2 - O - Na$  an. Die Grün- bzw. Violettfärbung der  $MoO_3$ - bzw.  $WO_3$  (mit hohem  $WO_3$ -Geh.)-Gläser beruht auf sehr geringer Reduktion. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo 1926. 1151—55. Rom, Univ.) KRÜGER.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Grob, *Die Schädlingsbekämpfung im Hopfenbau*. Es werden einige Bekämpfungsmittel der Blattlaus u. anderer Hopfenschädlinge, die sich bewährt haben, besprochen. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 68. 842.) RÜHLE.

H. H. Croucher, *Wirkung von Insektenvertilgungsmitteln*. Zusammenfassende Besprechung der verschiedenen Arten solcher Mittel u. ihrer Wrkkg. u. des Zusammenhanges zwischen chem. Konst. u. tox. Wrkg. Kurz werden noch natürliche Fischgifte u. deren Anwendung erwähnt. (Sugar 30. 266—67.) RÜHLE.

Maurice François und Laure Seguin, *Analyse der Insektenvertilgungsmittel. Trockene Produkte: Naphthalin; Naphthalin und Campher; blaue Strychninpulver; rotes Getreide*. (Vgl. C. 1927. II. 161.) Naphthalin sublimiert in öfters gestreiften Rhomben, liefert mit Pikrinsäure eine Doppelverb., sehr lange Prismen, F. 149°, Zers. mit  $NH_3$ , auch F. 79° u. Kp. 220° des Naphthalins ist gut zu bestimmen. Campher wird durch Polarisation (Rechtscampher) oder mit  $\beta$ -Naphthol ermittelt. Bei den blauen Strychninpulvern stört das vorhandene *Methylenblau*, Beseitigung durch Ausfällung mit KJ, Rk. auf Strychnin mit  $K_2Cr_2O_7$ , ferner mit dem Reagens von BOUCHARDAT (K-J-Mercurat u. -Bismutat) u. nach MANDELIN (Na-Metavanadat +  $H_2SO_4$ ), Unterscheidung von Brucin (Verfälschung!) durch Lsg. in absol. A. (Strychnin unl., oder mit Salpetersäure, wodurch Brucin in ein Phenolderiv. verwandelt wird) l. in KOH, Strychnin unverändert bleibt. Bei Giftgetreide empfiehlt es sich, die ganzen Körner ohne Zerkleinerung auszusziehen. (Ann. Falsifications 21. 204—09.) GROSZFELD.

[russ.] E. Domratschewa, *Physikalisch-mechanische u. chemische Analyse des Bodens*. Kurze Anleitung. Moskau u. Leningrad: „Staatsverlag“ 1928. (170 S.) Rbl. 2.—.

## VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

P. Schwerber, *Die hochfesten Leichtmetalle und ihre Bedeutung für die Entwicklung der Technik*. Allgemeine Besprechung. (DINGLERS polytechn. Journ. 343. 121—25. Bonn a. Rh.) WILKE.

Arthur F. Taggart, *Flotationsmittel*. Eine zusammenfassende Darst. unseres Wissens. (Mining and Metallurgy 9. 257—60. New York, City, Columbia Univ.) WILKE.

A. Michel, *Zur Metallurgie des direkten Hochofengusses*. Wegen der Schwierigkeiten infolge der Ungleichmäßigkeit des Hochofeneisens wird die Verwendung mehrerer kleinerer Hochofen mit Mischer event. für Si-armes Eisen noch ein Kupolofen empfohlen. Das Auftreten von Garschaumgraphit u. Verminderung des C-Gehalts durch verstärkte Gestellred., Schlacken- u. Temperaturführung werden besprochen. (Gießerei-Ztg. 25. 279—81.) SCHULZ.

J. E. Hurst, *Schwierige sorbitische Schleudergußstücke*. Beim sorbit. Schleuderguß wird die Abkühlung während des Verweilens in der Maschine verfolgt. Durch Regelung des Si-Gehalts wird ein Sorbitgefüge mit eingelagerten kleinen Graphitblättern erzielt. Zerreißfestigkeit 40—45 kg/qmm. Analyse für Kolbenventilbüchsen: Ges.-C 3,00%, Geb.-C 0,97%, Graphit 2,03%, Si 1,31%, Mn 0,42%, S 0,11%, P 0,24%. (Iron Age 121. 1007—08.) SCHULZ.

A. B. Everest, *Gußeisen mit Aluminiumzusatz*. Al befördert wie Si die graue Erstarrung des Gußeisens, doch ist seine Wrkg. etwas geringer. Der Zementit zerfällt rasch beim Glühen. Durch Chromzusatz kann die Beständigkeit verbessert werden. (Gießerei-Ztg. 25. 286—87.) SCHULZ.



**Sixten F. Wollmar**, *Untersuchung an Hohlkehlenstahl in Hofors, Schweden*. Der Inhalt deckt sich mit C. 1928. II. 486 (Mining and Metallurgy 9. 262—66.). WILKE.

—, *Spezifikationen für Blei für chemische Zwecke und Regulus*. Anführung der Normen der British Engineering Standards Association (1928), Nr. 334 u. 335. Es sind bei Pb für chem. Zwecke der Mindestgeh. an Pb (99,99<sup>0</sup>/<sub>10</sub>) u. an Verunreinigungen, die Zündprobe (Flammpunkt beim Erhitzen in 50<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) u. die Königswasserprobe (Best. des Zeitpunktes des ersten Auftretens u. der starken Entw. von PbCl<sub>2</sub> in h. Königswasser bestimmter Zus.), bei Regulus der Mindestgeh. an Pb (99,9<sup>0</sup>/<sub>10</sub>) u. Verunreinigungen, die Zerreißfestigkeit u. die Brinellhärte zu beachten. Es wird noch auf die Analyse beider Typen u. die Verwendungszwecke der verschiedenen Reguluslegierungen hingewiesen. (Metallbörse 18. 1409. Chem. Age. 18. 568—69.) HERZOG.

**R. Winter**, *Raffinierung von zinkhaltigem Blei beim Harrisverfahren*. NaCl ist das Hauptmittel zum Reinigen. Die geschmolzene Mischung aus NaCl u. NaOH wird in den Reaktionszylinder gebracht u. das Blei solange im Umlauf gehalten, bis die Entfernung des Zn u. Sb vollständig ist. Die Menge des Reinigungsmittels u. die benötigte Zeit schwanken stark mit dem Zn-Geh. des entsilberten Pb. Etwa 0,55<sup>0</sup>/<sub>10</sub> wird wohl meistens angewandt u. etwa 14 Stdn. je t Zn sind notwendig. Die Arbeitstemp. schwankt von 390<sup>0</sup> beim Anfang bis zu 460<sup>0</sup> bei der beendeten Entfernung von Zn u. Sb. Zum Schluß werden die Vorteile des Harrisverf. nochmals auseinandergesetzt. (Engin. Mining Journ. 125. 969—70. London.) WILKE.

**H. F. Moore und F. C. Howard**, *Eine metallographische Untersuchung des Ermüdungsverlaufes in Kupfer*. (Gießerei-Ztg. 25. 375—76. — C. 1928. II. 489.) WILKE.

**Robert C. Stanley**, *Übersicht über die Nickelindustrie*. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [7] 17. 36—50. — C. 1927. II. 2628.) WILKE.

**E. Piwowarsky**, *Nickel als Legierungselement der Eisenbasis*. Nickel wird zugesetzt zu Eisen u. Stahl: 1. Zur Erhöhung der Zähigkeit in Bau-, Einsatz-, Werkzeugstählen u. Stahlguß. 2. Zur Erhöhung der Wärmebeständigkeit in Bau-, Gesenk- u. Werkzeugstählen. 3. Zur Erhöhung der Rostbeständigkeit in rost- u. zunderbeständigen Stählen (ferner Oberflächenschutz durch Vernickeln u. Plattieren). 4. Zur Beeinflussung des Ausdehnungskoeffizienten (Invar, Einschmelzdraht), der magnet. Eigg. (unmagnet. Stahl u. Gußeisen, Permalloy), zur Erhöhung der Thermokraft u. des Leitwiderstandes für Wärme u. Elektrizität. Zu Gußeisen wird Nickel zugesetzt zur Erhöhung der Dichte, Gleichmäßigkeit u. Feinheit des Gefüges, zur Verbesserung der mechan. Eigg., der Bearbeitbarkeit, der Alkali- u. Säurebeständigkeit.

Zu Hartguß wird Ni zur Erhöhung der Zähigkeit, Verschleißfestigkeit u. Oberflächenhärte u. zur Regulierung der Härttiefe zugesetzt, zum Temperguß zur Erhöhung des Formänderungsvermögens u. der Festigkeitseigg. (Metall-Wirtschaft 7. 530—35.) SCHULZ.

**H. Buschlinger**, *Die Bedeutung des Aluminiums und seiner Legierungen für die chemische Industrie und die Nahrungsmittelgewerbe*. Für die Bewährung des Al als Werkstoff sind maßgebend die Beschaffenheit der im Gefäß enthaltenen Fl. u. die zweckmäßige Behandlung des Al bei der Erzeugung u. Verarbeitung, besonders Vermeidung von Einschlüssen u. Fremdkörpern, Oberflächendefekten sowie richtige Glühbehandlung. Die chem. Einww. auf Al und die für die Frage seiner Eignung als Baustoff maßgebenden Umstände werden am Beispiel des Steinkohlenters u. der Preßhefe erörtert, dann konstruktive Gesichtspunkte bei Verwendung als starres Konstruktionsmetall u. verformbares Material für Apparaturen. Es folgen Gütezahlen bei wechselnden Tempp. u. Winke für die prakt. Fabrikation. (Chem. Fabrik 1928. 209—11. Berlin, Vortrag.) BERLITZER.

**F. H. Jeffery**, *Das Blei-Zinn-System von Legierungen, die mittels einer elektrischen Widerstandsmethode wieder untersucht worden sind*. Das Gleichgewichtsdiagramm ist von der Roozeboom-Art 5. Die Linie der eutekt. Punkte liegt bei 18,3<sup>0</sup>. Die Zuss. der Phasen an den eutekt. Punkten liegen bei 16,5 u. 97<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Sn. Die eutektoide Legierung enthält 66<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Sn. Es besteht bei 149<sup>0</sup> keine Linie, vorausgesetzt, daß man metastabile Zustände vermeidet. (Trans. Faraday Soc. 24. 209—15. Cambridge, GOLDSMITHS Metallurgical Laboratory.) WILKE.

**Edmund R. Thews**, *Über Aluminium-Messing*. Der bei weitem wichtigste Einfluß des Al auf die mechan. Eigg. des Messings ist darin zu sehen, daß ein Zusatz von 1,5 bis 3<sup>0</sup>/<sub>10</sub> dieses Elementes in Messingen mit bis zu 70<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Cu diese Legierungen bei Dunkelrotglut schmied- u. walzbar macht. Im Vergleich mit den entsprechenden Bronzelegierungen ist der Einfluß des Al auf die mechan. Eigg. der Messing bedeutend stärker.



Das Stärkeverhältnis beträgt durchschnittlich 1:2 bis 3, doch trifft dies Verhältnis keineswegs auf die entsprechenden Korrosionswerte zu. — Zur Erzeugung eines möglichst schaum- u. porenfreien Gusses sind bestimmten Regeln zu befolgen. Vor allen Dingen muß bei der Herst. auf die Verwendung Si-freien Messings geachtet werden, da schon geringe Mengen dieses Elementes brüchige Si-Cu-Verbb. bilden. (Gießerei-Ztg. 25. 391—94. Philadelphia, Ver. Staaten.)

WILKE.

**R. R. Clarke**, *Die Grundlage der Messingschmelzereipraxis*. 15. u. 16. Mitt. (14. Mitt. vgl. C. 1928. I. 1705.) In Fortsetzung der Artikelserie werden behandelt: das Entlüften der Gießformen, Metallgase, trockene Kerne u. ihre Entgasung u. alle Fragen des Eingusses. (Metal Ind. [London] 32. 425—26. 569—70. Metal Ind. [New York] 26. 118—19. 203—04.)

WILKE.

**H. M. Boylston**, *Der Gebrauch ist das beste Untersuchungsverfahren für Stahl*. Vf. ist der Ansicht, daß die beschleunigten Korrosionsverss. alle falsche Ergebnisse liefern u. sucht dies theoret. zu beweisen. (Iron Age 121. 1665—68. Cleveland, Metallurgy Case School of Applied Science.)

WILKE.

**Friedrich Körber** und **Georg Schitzkowski**, *Beitrag zur Schwindung von Stahlformguß*. Die Gesamtschwindung des Stahlformgusses besteht aus einem vorperlit. u. einem nachperlit. Teil, letzterer beträgt unabhängig von Versuchsbedingungen 1%. Die vorperlit. wird stark erniedrigt durch Hemmungen, die durch Einstampfen von Formsand hoher Festigkeit zwischen den Flanschen oder durch Einlage von Stäben verschiedener Länge erzeugt wurden. Der dann auftretende Knick bei 1300° zeigt das Auftreten der nachträglich feststellbaren Risse an. Schädlicher Einfluß von P- u. S. Anwendung auf die Praxis: Nachgiebige Formen, zweckmäßige Konstruktionen. (Mitt. Kaiser Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf 9 [1927]. 279.)

SCHULZ.

**Clyde C. de Witt** und **George Granger Brown**, *Kolloidales wasserhaltiges Eisen im Gießsand. Der Einfluß eines Oberflächenhäutchens aus wasserhaltigem Eisenoxyd auf die Bindung in Sand-Kaolin-Wasser-Systemen*. Die Arbeit gibt quantitative Feststellungen, die die Beziehung des kolloidalen Ferrioxys, das an den Sandkörnern u. an den bindenden Stoffen adsorbiert ist, zur Festigkeit der Bindung im Gießsand festlegen. Mit Erfolg ist die Herst. synthet. Sandes aus Michigansanden erfolgt. Die Wrkg. des kolloidalen Eisenoxys auf die Bindung des Gießsand wurde durch analyt. Verf. an natürlichen Sanden bestimmt. Die Festigkeit von natürlichen u. synthet. Gießsanden vermindert sich beim Erhitzen auf 315° während 3 Stdn. gleichmäßig. Die Durchlässigkeiten beider Sandsorten wird durch Wärmebehandlung gleichmäßig verbessert. Die Bindung, Durchlässigkeit u. Güte hochwertigen natürlichen Gußsand kann durch Zusatz von Ferrihydrogel verdoppelt werden. Die Ggw. eines Eisenoxydfilms auf Kieselsäure übt einen ganz bedeutenden Einfluß auf die Festigkeit von Kieselsäure-Kaolin-Mischungen aus. Ist der Film auf der Kieselsäure u. dem Kaolin vorhanden, so steigt die Festigkeit besonders bei höherem W.-Geh. weiter an. (Colloid Symposium Monograph 5 [1927]. 313—48. Ann Arbor [Michigan], Univ. Michigan.)

WILKE.

**Max Schied**, *Wie vermeidet man Ausschuß durch schlechte Kerne bei dünnwandigen Metall-Armaturenguß*. Es wird gezeigt, wie durch falsche Herst. u. Behandlung von Kernen Ausschuß entstehen kann u. wie dessen Beseitigung vor sich gehen soll. (Gießerei-Ztg. 25. 397—99. Flensburg.)

WILKE.

**Robert Hopfer**, *Metallspritzverfahren und Korrosionsschutz*. Vf. beschreibt das SCHOOPSche Metallspritzverf. u. die Herst. von Zinküberzügen u. von Überzügen mit Aluminium als Schutz gegen SO<sub>2</sub> u. oxydierende Gase bei hohen Temp. (Chem. Fabrik 1928. 316—18. Hamburg.)

SIEBERT.

**Römer**, *Metallbeizen und Metallätzen*. Verwendung von Sparbeize. Verhindern der Ausflockung des Schutzkolloids. Brauchbarmachung von alter Beize durch Zusatz einer Säure, die mit den gel. Metallen schwer lösliche Salze bildet, so daß die Beizsäure in Freiheit gesetzt wird. Ätzung durch kathod. Zerstäubung erscheint aussichtsreich. (Metall-Wirtschaft 7. 535—38.)

SCHULZ.

**Charles H. Eldridge**, *Polieren ist für Verchromung wesentlich*. (Iron Age 121. 1680—82. — C. 1928. II. 490.)

WILKE.

**H. F. Richards**, *Korrosion einer Zinkbedachung*. Die Unters. wurde unternommen, da nach 15-monatiger Benutzung starke Korrosion festgestellt wurde. An der Stelle, wo der Regen von den Schieferplatten auf das fast horizontale Zn tropfte, entstanden gelbbraune Streifen u. dort fand Korrosion statt. Korrosion fand außerdem an der fast horizontalen Zinkbedachung in der Nähe der Platten steht. Das Zn enthielt



0,18% Fe u. 1,27% Pb. Das Korrosionsprod. enthielt 10,8% Unl., 35,3% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11,7% Zn, 1,51% S als Sulfid, 2,27% S als Sulfat, nicht bestimmt (gebundenes W. usw.) 38,4%. Die Anwesenheit von Zinksulfid u. -sulfat im Korrosionsprod. zeigt, daß H<sub>2</sub>S u. die Schwefeloxycide die Hauptursache der starken Korrosion sind. Der sich auf den Platten absetzende Schmutz wird beim Regen in hoher Konz., meistens nur an bestimmten Abtropfstellen der untersten Platten, auf das Zn gespült. Pb ist also ein geeigneteres Metall zur Bedachung des Zn, trotzdem ein Anstreichen des Zn dessen Lebensdauer verlängern würde. (Metal Ind. [London] 32. 633—34. Liverpool, Univ.)  
WILKE.

Manfred Ragg, Vom Rost und vom Eisenschutz. Berlin: Union Zweigniederlassung 1928. (119 S.) gr. 8°. Lw. M. 8.30.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

**Omega**, Notiz über die notwendige Auswahl direkter Farbstoffe für Viscoseseide. Die Farbstoffe, welche am stärksten bei 20° ziehen, geben bei der Anwendung im großen die gleichmäßigsten Färbungen, während die Farbstoffe, die am besten bei 90° aufziehen, die ungleichmäßigsten Töne liefern. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 1928. 99—100.)  
SÜVERN.

**August Noll**, Netzpräparate für die Farbenindustrie und ihre Untersuchung. Die zur Behebung der schlechten Benetzbarkeit von Mineralfarben beim Verreiben mit W. verwandten Körper, die die Oberflächenspannung des W. herabsetzen, werden nach Konst. u. Eigg. betrachtet u. die Unters. u. Stabilitätsprüfung an Hand von Tabellen erörtert. (Farben-Ztg. 33. 2293—99.)  
KÖNIG.

**E. Gebauer-Fülnegg** und **Ilona Eisner**, Alizarinsulfonsäureester, ein wasserlösliches Alizarinpräparat. 20 g Alizarin werden mit 30 g Dimethylanilin gut gemischt u. hierzu eine eisgekühlte Mischung von 180 g Dimethylanilin u. 40 g Chlorsulfonsäure gegeben. Nach 2-std. Stehen bei 50—60° wird die Reaktionsm. alkal. gemacht u. der Überschuß an Dimethylanilin durch Dampfdest. entfernt. Hierauf wird das unverbundene Alizarin nach dem Ansäuern mit Essigsäure abfiltriert. Aus diesem sauren Filtrat wird das Mononatriumsalz des Alizarinmonosulfonsäureesters als goldgelbe Blättchen ausgesalzen. Wird das Filtrat alkal. gemacht, so wird das Dinatriumsalz des Esters mit NaCl gefällt, das aus Natriumacetat mittels fraktionierter Krystallisation gereinigt werden kann. 12 g des Dinatriumsalzes werden so erhalten. Die ungenügende Ausbeute u. die schwierige fraktionierte Krystallisation vorstehender Methode führten zu folgendem einfacheren Verf.: 10 g Alizarin werden in 40 g trockenem Pyridin gel. u. 20 g Chlorsulfonsäure unter sorgfältiger Kühlung u. gutem Rühren eingetragen. Nach 1/2-std. Stehen werden 70 ccm W. zugegeben u. die unl. gelben Krystalle abfiltriert. Gesamtausbeute 15 g. Aus diesem Pyridinsalz kann man dann durch Behandlung mit Calcium-, Bariumhydroxyd usw. die entsprechenden Dimetallsalze erhalten. — Die Anwendung der Salze zum Färben u. Klotzen hängt von dem Auffinden einer geeigneten Methode der Hydrolyse ab. Schließlich wurde folgendes zufriedenstellende Verf. gefunden: Das mit Ca- u. Al-Salzen wie üblich imprägnierte Material wird mit einer kalten Lsg., die 3—5% der Alkalisalzes des Alizarinsulfonsäureesters u. eine gleiche Menge Oxalsäure enthält, aufgeklotzt. Nach dem Trocknen wird das Material 10—15 Min. bei 110° mit trockenem Dampf behandelt. Es werden so leuchtende u. klare Alizarinzeichnungen erhalten. (Ind. engin. Chem. 20. 637—38. Wien, Univ.)  
WILKE.

**E. T. Ellis**, Über schwarze Pigmente aus Abfallprodukten. Animal. Kohle aus Abfällen der Leimsiedereien; Schwärzen aus Prodd. der Kohlenverwertung u. der Melasseverarbeitung. Elfenbeinschwarz, Lampenruß, mineral. Schwärzen aus Olschiefer. Rebenschwarz aus Rückständen der Weinbereitung. (Farbe u. Lack 1928. 253.)  
KÖNIG.

**Dr. Be.**, Lithopone. Allgemeines. Zus., Weiße, Lichtechtheit, Vergilbung, Ungiftigkeit, Ölverbrauch, Färbvermögen, Deckfähigkeit, Ausgiebigkeit, Streich- u. Trockenfähigkeit, Verwendung. (Farbe u. Lack 1928. 256. 266. 278.)  
KÖNIG.

**Th. Wolff**, Von antiken Farben und Farbenfabrikation. Geschichtlicher Rückblick über die Farbenanwendung u. Betrachtung der einzelnen Farben u. Farbstoffe der Alten, nach dem Farbeindruck geordnet. Wasserfarben, Wachsmalerei (Enkaustik).



Werkzeuge des Malers, Freskomalerei. (Farbe u. Lack 1928. 190—91. 203—04. 231—32. 240. Friedenau.) KÖNIG.

**H. Vollmann**, *Fortschritte der Anstrichstoffe und ihre verschiedenartige Eignung für Industriezwecke*. I. Vorgänge bei der physikal. u. chem. Trocknung von Anstrichstoffen; Zellstrukturen bei physikal., Trocknungsenergie bei chem. Trocknung; Ähnlichkeit der letzteren mit dem Vulkanisierungsprozeß. II. Durch eine Körperfarbe hervorgerufene Veränderung im Film. Haftvermögen u. Schmierfähigkeit. Rostschutz. III. Rauchgasfeste Farben, Schiffsbodenfarben, Holzanstriche. Schutzanstrichstoffe, Celluloselacke u. ihre Verwendung. (Farbe u. Lack 1928. 222—23. 226—27. 241—42. Meiningen.) KÖNIG.

**Fritz Kolke**, *Nitrocelluloselackfarben*. Die modernen Celluloseesterlacke für Wagenlackierung u. Emailen erfordern genaue Prüfungen der zu verwendenden Farben auf Farbton, Färbekraft, Kornfeinheit, Lichtbeständigkeit, event. auch Analyse. Für Ausmischung ist die Beleuchtung wichtig. Beschaffenheit des Grundmaterials u. des Bindemittels. Beeinflussung der Celluloseester durch ultraviolettes Licht. Beim Spritzverf. wird der Hochglanz meist durch Polieren erzielt. Die Lacke sollen zweckmäßig konz. oder pastenförmig geliefert u. nach Aufrühren erst spritzfertig gemacht werden. (Farben-Ztg. 33. 2421—23. Berlin-Neukölln.) KÖNIG.

**Raphael Ed. Liesegang**, *Über Streichfarben*. Unter Bezug auf GARDNER, „*Physikal. u. chem. Prüfung der Farben, Firnisse u. Lacke*“ gibt Vf. Hinweise über Feststellung von Viscosität, Abgabewiderstand, Größe der Pigmentteilchen, Oberflächen- u. Grenzflächenspannung, Absorptionstest, Textur der Anstriche u. Haltbarkeitsproben. (Farben-Ztg. 33. 2424—25. Frankfurt a. M.) KÖNIG.

—, *Farbmaterial für alte und neue Kalkmörtel-, Gips- und Zementflächen*. I. Zus. des Verputzes, Feuchtigkeitsgeh. von Putz u. Mauerwerk, Alkalien usw. Rohstoffe des Verputzes: Kalk, Gips u. Ton. II. Kalkmörtel, harte Mörtel aus gebranntem Gips, in schwach u. scharf gebrannte zerfallend. Zement einschl. Asbestzementfabrikate. Wandanstriche: Temperfarben mit Leim u. Casein; Wasserfarben, ölgebunden u. mit W. verdünnt; matte Wandfarben; Leinölfarben; Hochglanz-, Emailfarben u. Lacke. Alkalifeste Lackgrundiermittel u. Grundüberzüge, sowie versteinemde (abdichtende) Fll. Auf Grund dieser Ausführungen von H. D. COWPER wird gefordert, daß die Technik der Wandbehandlung in England nicht auf besonderer Höhe steht. (Farbe u. Lack 1928. 202. 216—17.) KÖNIG.

—, *Thermoprenfarben aus Kautschuk*. Thermopren ist ein aus Rohkautschuk durch Behandeln mit Sulfosäuren bei 125—135° hergestelltes Prod., mit dem sich leicht 10—20% ig. Lsgg. bereiten lassen, die gute Streichfähigkeit besitzen. Die aus dem mehr als 2 Jahre beanspruchenden Ausprobungsprogramm hervorgegangenen Ergebnisse werden berichtet. Die Thermoprenfarben charakterisieren sich als Lackfarben. (Farbe u. Lack 1928. 186—87.) KÖNIG.

**Ludwig Reuter**, *Neue Untersuchungen zur Herstellung von Kaltwasserfarben*. Als Bindemittel dient hauptsächlich Casein, Leim, Stärke, Dextrin; die Herst. der Gemische von Trockenfarbe u. Bindemittel wird erörtert. (Farbe u. Lack 1928. 201. Neuyork.) KÖNIG.

**A. Linz**, *Anstrichstoffe für Gummivaren*. Der Schwefelgeh. aller Gummiprodukt. vermag mit fetten Ölen u. anderen Lackrohstoffen zu reagieren; die Oberflächenbeschaffenheit der Erzeugnisse kann ebenfalls die Haftfestigkeit des Lackes beeinflussen. Ersatz der bisherigen Öl- u. Lackfarben durch Celluloselacke hat bis jetzt wenig befriedigt, dagegen werden Hoffnungen auf Lacke aus Kautschukumwandlungsprodd. gesetzt. (Farbe u. Lack 1928. 244.) KÖNIG.

**Schulz**, *Probleme des Schiffsbodenanstriches*. I. Oberflächenreinigung von Hand, mit Sandstrahlgebläse, rotierenden Hämmern, Kratzen oder Bürsten. Rostschützer Erstanstrich für Über- u. Unterwasser. Anwuchsverhindernde Deckfarben mit Beimischung von Hg- u. Cu-Verbb. II. Ölfreie Nitrocelluloseanstriche, Anspritzen von Farben an Stelle des Handanstrichs. III. Metallspritzverf. Prüfung auf Dichtigkeit der Anstriche. Holzschliffe, Grundierung u. Anstrich. IV. Anstrich von Al-Booten. (Farbe u. Lack 1928. 250—52. 267. 277. 291.) KÖNIG.

**Harold Schroeder**, *Beziehungen der p<sub>H</sub>-Kontrolle zur Färberei*. Vf. bespricht das Wesen der [H<sup>+</sup>]-Messung, der Pufferlsgg. u. ihre Anwendung in der Färberei. (Cotton 92. 799—800. 803.) BRAUNS.

**Erich Becker**, *Ultraviolettes Licht und seine Verwendung zur Kurzprüfung von Anstrichen auf Wetterbeständigkeit*. Im Sinne der Quantentheorie enthält das Queck-



silberquartzlicht viel größere Lichtquanten als das Sonnenlicht u. ist demnach in der Lage, photochem. Rkk. auszulösen, zu denen das Sonnenlicht gar nicht mehr imstande ist. Diese Tatsache kann zu Trugschlüssen Anlaß geben, weshalb das Quecksilberquartzlicht durch Lichtfilter dem Sonnenlicht angepaßt werden muß, um möglichst richtige Effekte zu erhalten. (Farben-Ztg. 33. 2232—34.) KÖNIG.

**A. G. Green**, Anwendung der analytischen Methode auf Farbstoffe zur Untersuchung von Pigmenten und Lacken. Die analyt. Nachweise der verschiedenen für Körperfarben u. Lacke in Betracht kommenden Farbstoffe ist geschildert. (Journ. of the Oil- and Colour-Chemists Association 21. Nr. 92; Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 1928. 93—99.) SÜVERN.

**British Dyestuffs Corp. Ltd. und James Baddiley**, Manchester, Farben von Kunstfäden aus regenerierter Cellulose. Zum Färben von Viscoseseide usw. verwendet man sekundäre Disazofarbstoffe, die man durch Vereinen der Diazoverb. einer p-Nitranilinsulfo- oder -carbonsäure mit einer Mittelkomponente, Weiterdiazotieren u. Kuppeln mit einer Aminonaphtholsulfosäure oder ihren N-Substitutionsprodd., mit Ausnahme der 2,8-Aminonaphtholsulfosäuren, erhalten kann. Die Farbstoffe färben Viscoseseide in gleichmäßigen blauen Tönen an. Als Endkomponente kann man 1-Amino-8-naphthol-4-mono-, 3,6- oder 2,4-disulfosäure oder das Glycin der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfo-säure verwenden. (E. P. 287 609 vom 10/12. 1926, ausg. 19/4. 1928. Zus. zu E. P. 283 319; C. 1928. I. 2006.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., Benzanthronfarbstoffe. Man behandelt 4,5,8,9-Dibenzopyrenchinon-3,10 mit Halogen oder halogenabgebenden Mitteln in Ggw. oder Abwesenheit eines Überträgers. Die Chlorderivv. liefern lebhaftere, die Bromderivv. dunklere Färbungen als der Ausgangsfarbstoff. Man chloriert in Chlorsulfonsäure in Ggw. von Jod, der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe rötlich orange, das Bromderivv. blauschigrot. (E. P. 287 845 vom 7/3. 1928, Auszug veröff. 23/5. 1928. Prior. 26/3. 1927. Zus. zu E. P. 287 050; C. 1928. I. 3000.) FRANZ.

**Chemisches Laboratorium für Anstrichstoffe G. m. b. H.**, Wandsbek, Herstellung einer haltbaren Paste von Bleimennige, dad. gek., daß Bleimennige mit einer kolloidalen Aufquellung von neutraler oder bas., harzsaurer oder fettsaurer Tonerde in Leinöl bzw. Leinölfirnis u., oder mit einer Mischung von Infusorienerde u. Leinöl bzw. Leinölfirnis angerieben wird. (D. R. P. 451 496 Kl. 22 g vom 10/1. 1925, ausg. 20/6. 1928.) SCHALL.

**Albin Hermsdorf**, Oberursel, Taunus, Herstellung von Ölfarben, dad. gek., daß man zum Anreiben des Farbpigments sulfurierte wasserl. trocknende Öle verwendet. — Außer Leinöl können auch andere sulfurierte trocknende Öle, wie Mohnöl, Hanföl, Holzöl, Sojabohnenöl, Trane usw. benutzt werden. — Bei der Sulfurierung des Leinöls findet die Abscheidung einer geringen Menge einer Sulfettsäure statt, die sehr leicht wasserl. ist u. bequem abgetrennt werden kann. Sie beträgt etwa 5 bis 7% des angewandten Öles u. dürfte zur Herst. von Fettspaltungsmitteln mit verwendet werden können. (D. R. P. 461 383 Kl. 22 g vom 11/4. 1926, ausg. 19/6. 1928.) SCHALL.

**Zahner & Schiess & Co.**, St. Gallen, Schweiz, Rostschützende Anstriche. Die zu schützenden Gegenstände werden mit Mischungen von fein gepulverten Legierungen des Pb mit Sb, Sn, Bi, Cd, Al, Zn, Mg, Mn o. dgl. oder mehreren dieser Metalle, vorzugsweise Pb-Sb- oder Pb-Sb-Sn-Legierungen u. einem Bindemittel, wie Leinöl überzogen. (Aust. P. 9327/1927 vom 12/9. 1927, ausg. 10/4. 1928.) KÜHLING.

## XI. Harze; Lacke; Firnis.

—, *Acaroidharz*. Bestandteile u. Eigg. der austral. Acaroidharze, Ausscheidungen der Pflanzengattung *Xanthorrhoea*. Verwendung als Kolophoniumersatz, besonders zum Leimen in der Papierfabrikation, ferner zu Lacken, in der Parfümerie. Die Harze der 12 Xanthorrhoeasorten unterscheiden sich äußerlich u. innerlich nicht unwesentlich. (Farbe u. Lack 1928. 243.) KÖNIG.

**H. A. Gardner und C. A. Knauss**, Acetonkondensationsharze. Da angenommen wurde, daß aus Aceton Harze hergestellt werden können, die in den meisten Lacklösemitteln vollkommen l. sind, wurden die nachstehenden Verss. unternommen. Um die Bldg. klebriger Prodd. zu vermeiden, wurde Kolophonium direkt zu den Rk.-Mischungen gegeben. Als Kondensationsmittel wurde eine Säure benutzt. Zu 1 Tl. Aceton wurden also 2 Gew.-Tle. Kolophonium gegeben, das Kolophonium vollständig



in Lsg. gebracht, auf 1 Mol. Aceton 1 Mol. Aldehyd u. 0,25-n. HCl gegeben u. die Mischung 6 Stdn. behandelt. Die Güte der schließlich gewonnenen Lacke war im Vergleich zu den Harzen aus Dammar u. esterartigem Gummi gut, aber die Farbe war beträchtlich dunkler. Es wurde dann versucht, ein festes Harz zu gewinnen, das Celluloseverbb. enthält. 464 g Aceton, 254 g Aldol u. 40 g trockene Nitrocellulose wurden 1½ Stdn. unter Einleiten von HCl-Gas erwärmt, 15 g Kolophonium zugegeben u. noch weitere 2 Stdn. erhitzt. Die Farbe u. die sonstigen Eigg. des schließlich hergestellten Lackes waren befriedigend. (Ind. engin. Chem. 20. 599—600. Washington [D. C.], Inst. of Paint and Varnish Research.)  
WILKE.

**P. H. Groggins**, *Harze aus gechlortem Cymol*. Wird Cl in p-Cymol bei Temp. über 100° eingeleitet, so findet die Substitution vor allem in den Seitenketten statt. Ist metall. Fe, Al oder Zn bei der Chlorierung anwesend, so kondensieren sich die so gebildeten Chloride ähnlich wie bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. Die verschiedenartigsten Harze können dadurch erhalten werden, daß man p-Cymol mit anderen l. oder mischbaren aliph. oder aromat. Verbb. mischt. Die Ggw. von Spuren W. ist zum Einleiten der Rk. sehr vorteilhaft, da sonst die Metallchloride, die die wahren akt. Katalysatoren sind, zu langsam gebildet werden. Der Zusatz von o-Dichlorbenzol zum p-Cymol gibt Veranlassung zur Bldg. eines Harzes mit erhöhtem Widerstand gegen W. u. Wetter in Zuss. für Überzüge. Einschlüsse von Naphthalin geben ein härteres Harz, das durch Petroleumdestillate nicht schnell angegriffen wird. Die Harze sind in Säuren, Alkali u. A. unl. u. werden durch heiße 15%ig. NaCl-Lsg. nicht angegriffen. Sie können nicht durch Anwendung von Wärme u. Druck in den unschmelzbaren Zustand gebracht werden. Die Cymolchloride, die als Zwischenprodd. gebildet werden, haben tox. Eigg. u. sind für kleine tier. u. pflanzliche Organismen tödlich. (Ind. engin. Chem. 20. 597—99. Washington [D. C.], Bureau of Chemistry and Soils.)  
WILKE.

**Aladin**, *Zusammenstellung der Patentliteratur über Herstellung synthetischer Harze (mit Ausnahme der Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden)*. (Forts. u. Schluß zu C. 1928. I. 1808.) Die Patente über Harze aus Harnstoff u. Formaldehyd werden zu Ende besprochen. Es folgen Harze aus Phenolen, S-haltige Harze aus Phenolen, Harze aus Sulfonsäureamiden u. Formaldehyd, Veredlung von Naturharzen durch Veresterung u. auf anderem Wege, Veredlung von Kunstharzen, verschiedene Harze. Ein Patentnummernverzeichnis aller Länder ist beigefügt. (Kunststoffe 18. 63—69. 90—93. 115—18.)  
SÜVERN.

—, *Athylendichlorid als Lösungsmittel für Harze*. BAUER u. LAUTH (C. 1928. I. 2675) geben die Lösungsverhältnisse von Athylendichlorid allein u. 1:1 mit Athyl- u. Methylalkohol gemischt für Harze u. Wachse in tabellar. Form, weiterhin Angaben über das Verh. zu Nitrocellulose, Äthylcellulose u. a. Celluloseester, sowie zu Gilsonit-asphalt. (Farben-Ztg. 33. 2235.)  
KÖNIG.

**Paul M. Mowen**, *Das Anreiben von Pigmenten für Celluloselacke*. Ergebnisse der Verss. mit verschiedenen Farbmühlen: Flintsteinmühle, Mahlgang, Stahlwalzenmühle, Eisenkugelmühle, Kolloidmühle, Überzentrifuge. Die Pigmentpasten vermischen sich leichter mit den übrigen Lackbestandteilen, wenn sie erst mit Lackverdünnungsmitteln versetzt werden. Beim Vermischen der Paste mit der Lackmasse sollte ziemlich hohe Geschwindigkeit angewendet werden. (Farbe u. Lack 1928. 200.)  
KÖNIG.

**C. R. Halle**, *Über Rezepte für Asphaltlacke*. I. Bestandteile der schwarzen Lacke: syrischer Asphalt, Kunstasphalt, Kopal, Kolophonium, Öl u. Verdünnungsmittel. Verff. zur Wertbest. der Asphaltpräparate, Ergebnis der mkr. Unters. einiger Asphaltproben verschiedener Provenienz. II. Herst. von Asphaltrostschutz-, Eisen- u. Metalllacken. III. Lacke aus Steinkohlenteeröl u. -pech, sowie aus Trinidadbitumen. (Farbe u. Lack 1928. 198—99. 214—15. 224.)  
KÖNIG.

**Ferdinand Otto**, *Schleifbare Emaillelacke und ihre Verwendung zu sog. Lack-schliffarbeiten*. Das houtige Schleiflackverf. ist im wesentlichen mit der älteren Seidenglanzlackierung gleichbedeutend. Auf die sorgfältig grundierte Fläche wird halbmatte Ölfarbe bzw. Lackfarbe in drei Anstrichen aufgebracht u. jeder Aufstrich für sich geschliffen. Zuletzt wird der eigentliche Schleiflack, ein Emaillack mit reichlichem Holzölgeh., aufgebracht u. nach ausreichender Trocknung mit Bimssteinpulver u. W. oder schwacher Seifenlsg. geschliffen. Für geringwertige Arbeiten wird halbmatte trocknender „Seidenglanzlack“ aufgetragen; oder man reibt in den letzten,



nahezu staubtrockenen Lackaufstrich aufgepudertes Talkpulver ein. In diesen beiden Fällen erübrigt sich das Schleifen. (Farbe u. Lack 1928. 292.) KÖNIG.

**Felix Wilborn**, *Das Mattierungsmittel für Öllacke*. Nächst den älteren, die Lacke weich machenden Mattierungsmitteln Bienen-, Carnauba-, Japanwachs, Hartparaffin u. dgl. kommen neuerdings für Hartmatlacke Tonerdeverbb., wie -hydroxyd, -palmitate, -stearate, -resinate u. a. in Anwendung. (Farben-Ztg. 33. 2169—70. Berlin.) KÖNIG.

**H. Köln**, *Lackbenzin*. Lackbnz. ist ein Schwerbnz., das in seinen Siedegrenzen, seinen Verdunstungseigg., seinem Flüssigkeitsgrade u. seiner Lösungsfähigkeit dem Balsamterpentinöl möglichst nahe kommt. Die Siedegrenzen sollen zwischen 155 bis 165° liegen; als kurze Schnellprüfung wird vorgeschlagen: Verdunstungsprobe auf Schreibmaschinenpapier, die ohne Rückstand in  $\frac{1}{4}$  Stde. beendet sein soll; Flammpunkt nicht unter 28°; D.<sup>18</sup> nicht unter 0,790; Lösefähigkeit durch Titration mit Lsg. von gebleichtem Schellack u. Beobachtung der Trübung; Geruchsprobe in der Handfläche. (Farben-Ztg. 33. 2174—75.) KÖNIG.

**Hans Wolff**, *Über Lackbenzine*. Feststellung der höher als 200° sd. Anteile durch die Englerdest., Trockenfähigkeit von Lacken mit höher sd. Anteilen u. Best. der mechan. Eigg. der damit hergestellten Filme. Vf. hält noch eine Verdunstungsprobe der Lackbenzine für angebracht, erachtet aber Vorschriften über Lösungsfähigkeit als unzweckmäßig. (Farbe u. Lack 1928. 177—78. Berlin.) KÖNIG.

—, *Einfache Prüfung von Farben und Lacken*. (Die neuen Vereinbarungen.) A. *Firnisse, Lacke, Ölmalerei, Lackfarben*. Begriffserklärung; Prüfung auf Streich- u. Spritzfähigkeit; Ausgiebigkeit; Trockenvermögen; Deckfähigkeit; Farben-, W-, Soda- u. Säurebeständigkeit; Durchschlagen; Farbenvergleiche. B. *Trockenfarben*. Farbenvergleich trocken u. nach Anreiben mit Bindemittel; Farbkraft. (Farbe u. Lack 1928. 238—39.) KÖNIG.

**Percy H. Walker** und **E. F. Hickson**, *Beschleunigte Untersuchungsmethoden von schützenden organischen Überzügen*. Die App. zur Ausführung der Verss. werden ausführlich beschrieben. Die Einw. der verschiedenen Mittel auf die Überzüge ist prozentual wie folgt verteilt: Abkühlung 2,4; ozonhaltige Luft 10,3; W. 19,4 u. Licht 67,9. Die verschiedenartigsten Materialien, wie Lacke, Ölmalerei, Emaillfarben, bituminöse Materialien usw. sind zur Unters. herangezogen worden. Die Veränderungen der Überzüge sind mit dem Auge nicht von dem beim Gebrauch entstehenden zu unterscheiden. Die charakterist. Unterschiede im Verh. der verschiedenen Asphaltmischungen im Freien werden beim beschleunigten Verf. verdoppelt. Dasselbe kann von Lacken u. Firnissen gesagt werden. Bisher ist es noch nicht möglich gewesen, den beschleunigten Vers. mit dem im Freien ausgeführten in eine bestimmte zahlenmäßige Beziehung zu bringen. Es wird dann auf die Schwierigkeit hingewiesen, den Zustand eines Überzuges festzustellen, u. einige Verff. angeben, um die Fehler solcher Überzüge quantitativ zu bestimmen, wie Messung der Wasserdampfmenge unter bestimmten Bedingungen oder der Luftmenge oder die Feststellung der elektr. Leitfähigkeit. (Ind. engin. Chem. 20. 591—96. Washington [D. C.], Bureau of Standards.) WILKE.

#### XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

**A. Brooks**, *Zuckerrohrmühlenbetrieb in Indien*. Betriebstechn. Erörterungen. (Sugar 30. 264—65.) RÜHLE.

**J. Dědek** und **J. Nováček**, *Oberflächenspannung und Adsorptionsmittel*. (Vgl. C. 1928. II. 298.) Fortsetzung. (Sugar 30. 247—48.) RÜHLE.

**Siegfried Kudelka** und **Ernst Scholtz**, *Rübenmietungsversuche*. Angeregt durch CLAASSENS Ausführungen (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1895. 204) haben Vf. versucht, durch geeignete Lüftung die für die Erhaltung der Rübe in der Miete günstigsten Verhältnisse herzustellen. Vf. beschreiben an Hand von Abbildungen die Anstellung ihrer Verss. u. erörtern die dabei erhaltenen Ergebnisse u. die Schlüsse, die daraus für die günstigsten Einmietungsverhältnisse zu ziehen sind. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 51. [1927]. 347—51. 365—68.) RÜHLE.

**Rudolf E. Grotkass**, *Die Notwendigkeit der allgemeinen Einführung der Beizung von Zuckerrübensamen. Neues über die Blattfleckenkrankheit*. Beschreibung der Krankheit u. ihrer Bekämpfung an Hand zweier Arbeiten von SCHMIDT u. von PAPE. Die Beizung des Saatgutes ist unerlässlich u. wird sich schließlich überall durchsetzen. (Ztrbl. Zuckerind. 36. 738—39.) RÜHLE.



**Cecilio Alincastre**, *Abbrennen des Rohres vor dem Schneiden bei der Ernte*. Durch das Abbrennen werden die Kosten der Ernte wesentlich vermindert; seine Vor- u. Nachteile werden erörtert. (Sugar 30. 268—69.) RÜHLE.

**F. Paulik**, *Leichte und schnelle Reinigung der Schnellstromvorwärmer des Diffusionsaftes*. Bevor die Rohre mit Stahlbürsten behandelt werden, kocht man sie mit W. aus, wobei sich die aus dem Saft abgetrennten Eiweißstoffe von den Rohrwandungen ablösen. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 52. 455.) RÜHLE.

**P. Honig** und **J. F. Bogtstra**, *Die Druckverdampfung in Rohrzuckerfabriken*. Die Vf. geben soweit als möglich einen vollständigen Überblick über das Schrifttum, das über die technolog. Fragen der Druckverdampfung entstanden ist. Anschließend berichten sie über ihre Vers. im Großbetriebe, nach denen Hochdruckverdampfung keine größere Zers. von Saccharose u. von reduzierendem Zucker mit sich bringt als die übliche Verdampfung, auch die Zunahme der Färbung war nicht stärker. Dagegen erfordert die Hochdruckverdampfung einen stärkeren Umlauf des Saftes u. einen genau begrenzten Wert für pH. (Arch. Suikerind. Nederl.-Indië 1928. 377—442.) RÜHLE.

**H. Claassen**, *Regelung des Verkochens und Krystallisierens von Rohrzuckersirupen nach den Sättigungs- und Übersättigungszahlen*. Während die vom Vf. eingeführten Verf. zur Regelung des Verkochens u. Krystallisierens in der Rübenzuckerindustrie vielfach angewandt werden, war dies bisher in der Zuckerrohrindustrie nicht der Fall, weil, wie z. B. auf Java, das nötige Verständnis dafür fehlte. Dies scheint sich jetzt zu ändern, wie man aus Angaben von THIEME über das Verkothen von Zuckerrohr-säften auf Java schließen muß. Vf. bespricht die Schrift THIEMES krit. (Ztrbl. Zuckerind. 35 [1927]. 1204—05.) RÜHLE.

**Bo Höglund**, *Berechnungen über die Verdampferoberfläche*. Mathemat. Ableitungen über mehrfach wirkende Verdampfer in der Rübenzuckerherst. (Sugar 30. 270.) RÜHLE.

**V. Reniger**, *Kraft- und Heizdampf*. Betriebstechn. Erörterung über die wirtschaftlichste Art ihrer Verwendung. (Sugar 30. 271—73.) RÜHLE.

**E. E. Dominguez**, *Analyse des Zuckerrohrsafte*. Zusammenfassende Erörterung der Analyse von Rohr u. Saft. (Sugar 30. 261—63.) RÜHLE.

## XV. Gärungsgewerbe.

—, *Die technische Herstellung von wasserfreiem Alkohol durch Druckdestillation*. (Österr. Chemiker-Ztg. 31. 92—93. — C. 1928. I. 2022.) SIEBERT.

**Felix Wagner**, *Die Acetonerzeugung durch bakterielle Gärung*. Zusammenstellung von Angaben aus dem einschlägigen Schrifttume u. von Patenten. (Brennerei-Ztg. 45. 116.) RÜHLE.

**Fred M. Maynard**, *Pasteurisation*. II. (I. vgl. C. 1928. II. 195.) Fortsetzung der Betrachtung. (Brewers Journ. 64. 296—98.) RÜHLE.

**F. Stockhausen** und **F. Windisch**, *Elektrocolorimeter. Ein neuer Apparat zur photoelektrischen Messung der Malzfarbe*. Der App. wird nach Einrichtung u. Handhabung beschrieben. Die Ausführung einer genauen Farbmessung dauert nur wenige Sekunden. Der App. ist zu beziehen von der Glasbläserei der Vers.- u. Lehranstalt f. Brauerei in Berlin. (Wchschr. Brauerei 45. 231—35.) RÜHLE.

**B. Lampe**, *Wie kann ein mangelhaftes Fuselöl in eine handelsübliche Ware übergeführt werden?* Besitzt ein Fuselöl nicht die erforderliche Menge an Amylalkoholen — wenigstens 75 Raum-% — so muß es ausgesalzen werden. Vf. erörtert die Unters. von Rohfuselöl, insbesondere auf Geh. an Amylalkohol, u. die Anreicherung an Amylalkoholen durch Aussalzen (Entfernung von W. u. niedrigen Homologen). (Brennerei-Ztg. 45. 110.) RÜHLE.

**D. Chouchak**, *Das Vorkommen von Glucuronsäure in Weinen aus gefaulten oder von Eudemis befallenen Lesen*. (Ann. Falsifications 21. 198—200. — C. 1928. I. 2468.) GROSZFELD.

**M. Damodaran**, *Gärung von Palmwein und ein Bericht über die sie erzeugenden Mikroorganismen*. Das Studium der aus Palmwein isolierten Bakterien u. Hefearten zeigte, daß geringe Ortsveränderungen keinen Einfluß auf die Natur der Mikroorganismen ausüben. Dattelpalmwein weist dieselben Mikroorganismen auf wie Kokosnußpalmwein von benachbarten Orten. Verschiedene Proben von Dattel- u. Kokosnußwein ergaben folgende Werte: N 0,008—0,052, Gesamtsäure 0,4—0,73, flüchtige Säure 0,188—0,487, A. 2,98—8,95, reduzierender Zucker 0,034—0,282, Gesamtzucker 0,135—0,566 g pro



100 ccm. Die Anwesenheit der Bakterien ist ohne Einfluß auf den A.-Geh., steht jedoch im Zusammenhang mit der Schaumbldg. u. Trübung, dem unangenehmen Geschmack u. dem hohen Essigsäuregeh. Die verschiedene Wärmeempfindlichkeit von Hefen u. Bakterien ermöglicht es, den unangenehmen Einfluß der letzteren auszuschalten. Beim bloßen Stehen des Palmweines erfolgt nur sehr allmähliche Bldg. von Essigsäure, die erst nach 4 Monaten ihr Maximum erreicht. (Journ. Indian Inst. Science Serie A. 11. 63—74. Bangalore, Indian Inst. of Science, Dep. of Biochem.) GUGGENHEIM.

**Heinrich Kreipe**, *Einiges über den Stand der Gärungsessigsäurefabrikation in den 1830er Jahren*. Kurze Übersicht über die wichtigsten Kapitel des „Lehrbuchs der Essigsäurefabrikation“ von OTTO aus den Jahren 1839—40. (Dtsch. Essigind. 32. 206 bis 211.) RÜHLE.

**Curt Luckow**, *Über die Bildung von pyrophorem Eisen an den Reifen der Essigsäurebldner*. Die Essigsäurebldner zeigen bisweilen pyrophore Eigg. Es wird versucht, hierfür Erklärungen zu geben. Auf alle Fälle muß man sich einer hieraus entstehenden Gefahr bewußt sein. (Dtsch. Essigind. 32. 194.) WILKE.

**V. Bermann und W. Pollak**, *Die Pufferung als allgemeines Kriterium für den Gärverlauf*. Vff. berichten über die Ergebnisse mehrjähriger Verss. hierüber, die von 4 in- u. ausländ. Preßhefefabriken in großem Maßstabe ausgeführt worden sind. Das Hauptergebnis ist, daß die Messung der Pufferung ein wertvolles Mittel darstellt, um Unregelmäßigkeiten während der Gärung festzustellen. (Ztschr. ges. Brauwesen 51. 81—85. 89—91.) RÜHLE.

**L. R. Bishop**, *Zusammensetzung und quantitative Bestimmung der Gerstenproteinen*. Vf. erörtert die Isolierung u. Zus. u. die quantitative Best. der Proteine an Hand des darüber vorliegenden Schrifttums als Skizze der Vorunterss. über N-Verbb. der Gerste u. deren Verh. beim Malzen. (Journ. of Inst. of Brw. 1928. Nr. 3; Ztschr. ges. Brauwesen 51. 74—76. 101—104.) RÜHLE.

**Curt Luckow**, *Welche Fehlergrenze ist bei amtlich geeichten Thermoalkoholometern zugelassen?* (Dtsch. Essigind. 32. 219—21; Brennerei-Ztg. 45. 105. — C. 1928. II. 404.) RÜHLE.

**Curt Luckow**, *Nachprüfung von Alkoholometern*. Jedes Alkoholometer hat einen Fehler, auf Grund dessen entweder ein zu hoher oder zu niedriger Alkoholgeh. angezeigt wird. Um sich vor Schaden zu bewahren, dürfen also nur geprüfte Instrumente verwendet werden. Auf die Nachprüfung u. ihre Notwendigkeit wird näher eingegangen. (Brennerei-Ztg. 45. 122.) RÜHLE.

**C. de Coquet**, *Bestimmung von Glycerin im Wein. (Untersuchung und Bemerkungen über die gebräuchlichen Verfahren.)* Die Best. von Glycerin in Wein ergab nach den verschiedenen gebräuchlichen Methoden die verschiedensten Resultate. Bei der Unters. des Grundes dieser Ergebnisschwankungen fand Vf., daß Schnelligkeit u. Temp. beim Eindampfen keinen Verlust an Glycerin bewirken, daß aber etwa nur auf eine Konz. von 10 ccm eingedampft werden darf. Ferner darf nur soviel Kalk u. Baryt verwendet werden, als nötig ist, um den vorhandenen Zucker in Saccharat überzuführen. Es ist also eine Zuckerbest. vorzunehmen. — Als Lösungsm. eignet sich am besten ein A.-Ä.-Gemisch (2 Teile Ä., 1 Teil A.). — Auch beim Wägen des Glycerins bieten sich Schwierigkeiten, da in kurzen Zwischenräumen gemachte Wägungen verschiedene Resultate geben. Es ist entweder Konz. der Glycerinlsg. im luftleeren Raum zu empfehlen, oder Best. des Glycerins nach anderen Verff. Von allen untersuchten Verff. gaben die von LABORDE u. BORDAS-RACZKOWSKI die besten Resultate; jedoch sind die Verff. nicht für Massenbest. prakt. (Bull. Soc. Pharm., Bordeaux 66. 69—78. Bordeaux.) L. JOS.

**Georges Denigès**, *Mikroschnellbestimmung des Phosphorsäureions in Wein und anderen gegorenen Getränken*. (Bull. Soc. Pharm., Bordeaux 66. 49—56. — C. 1928. I. 3122.) L. JOSEPHY.

**William B. Nihlein**, Milwaukee, V. St. A., *Abtreiben von Alkohol aus alkoholischen Getränken durch rasches Erhitzen im Hochvakuum*. (A. P. 1 541 296 vom 19/1. 1923, ausg. 9/6. 1925.) M. F. MÜLLER.

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

**Walther Herzog**, *Fortschritte auf dem Gebiete der Saccharinnebenprodukteverwertung im Jahre 1927*. Es wird an Hand der Literatur die Verwertung der Saccharinnebenprodd. u. zwar des *p*-Toluolsulfoclorids, *p*-Toluolsulfamids u. der *p*-Sulfamidobenzoc-



säure, sowie einiger aus diesen auf einfachem Wege erhältlichen Verb., wie der *p*-Toluolsulfonsäure u. der *p*-Toluolsulfonsäureester auf den Gebieten der Zwischenprodd., Farbstoffsynthese, Textilveredlung, Medizin u. Desinfektion, Kohlehydrate u. Glucoside, der Harze u. des Kautschuks, der plast. Massen, Fette u. Öle, der Photometrie u. analyt. Chemie besprochen. (Metallbörse 18. 903. 1015—16. 1126—27. 1183—84. 1238—39. Wien.) HERZOG.

**S. Albert**, *Wieviel Essig soll bei Herstellung von Fischmarinaden verwendet werden?* Kurze Angaben für die Herst. einer wohlgeschmeckenden Marinade. (Dtsch. Essigind. 32. 218—19.) RÜHLE.

**Artur Fornet**, *Eine neue Methode zur Schnellveraschung*. Vf. beschreibt eine Methode zur Schnellveraschung besonders von *Getreidemehlen*, bei der keine Chemikalien zur Verkürzung der Veraschungszeit verwandt werden. Die Beschleunigung wird durch eine prinzipielle Änderung des Muffelofens erreicht; dieser ist für vier Normalbestst. auf den denkbar kleinsten Raum beschränkt, da große Schamotte- u. Isoliermassen fortfallen. Die atmosphär. Luft wird nach diesem Vorf. so geleitet, daß in den einzelnen Schalen eine ganz automat., aber vollständige Umspülung der Substanz mit der Luft stattfindet. Die Substanzveraschung ist in längstens einer Stde. beendet. (Chem. Fabrik 1928. 361. Berlin.) SIEBERT.

**Gaston D. Thevenot**, New York, *Gewinnung pflanzlicher Milch* aus geschälten *Sojabohnen* durch Zerkleinern in Ggw. von W. (A. P. 1 541 006 vom 11/6. 1923, ausg. 9/6. 1925.) M. F. MÜLLER.

**Albert Reginald McLeod**, Sydney, *Behandlung von Hüllen für in Kühlkammern aufzubewahrendes Fleisch*. Die zum Einhüllen des Fleisches dienenden Tücher aus Baumwolle o. dgl. werden in Paraffin oder einer ähnlichen wasserdichtmachenden M. gekocht, ausgerungen u. abgekühlt. Nach der Abkühlung kann man die Tücher noch in eine Lsg. eines unschädlichen, keimtötend wirkenden Mittels, z. B. von CaO, tauchen u. hierauf wieder trocknen. (Aust. P. 8285/1927 vom 13/7. 1927, ausg. Jan. 1928.) RÖHMER.

## XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

**A. Eibner**, *Zur Kenntnis des Öltrocknens und der Auerschen Auffassung darüber*. I. *Die Hydrophilie der Ölfilme*. Nach AUERS Hypothese soll das Öltrocknen durch Koagulation unter Einw. adsorbierter Gase ohne chem. Vorgänge erfolgen. Vf. widerlegt diese Annahme u. verweist besonders auf die Feuchtigkeitsaufnahme der Filme beim Trocknen u. deren Einfluß auf die Trockenkurven. Die Farbstoffe des Systems: verfilmte Ölfarbe drücken dessen Hydrophilie herab. II. *Gewichtszunahme von Natur- u. Kunstharzen durch Autooxydation*. An Hand von Verss. u. Gewichtsaufnahmekurven legt Vf. dar, daß die Gaskoagulationshypothese auch hier nicht anwendbar ist. (Farben-Ztg. 33. 2165—69. München.) KÖNIG.

**N. Waljaschko** und **M. Nechamkina**, *Über Ricinusöl aus ukrainischen Ricinuspflanzen*. Vf. untersuchen 6 an verschiedenen Orten gewonnene Proben von Ricinusölsamen auf Ölgehalt u. physikal. u. chem. Konstanten dieses Öls. Es zeigt sich, daß das Öl mit den Anforderungen der russ. Pharmakopöe übereinstimmt u. durchaus geeignet ist, die importierten Ricinusöle zu ersetzen. (Pharmaz. Journ. [russ.] 1928. 240—41. Pharmazent. Technikum, Charkow.) RÖLL.

**James W. Mc Bain**, *Seifen als kolloidale Elektrolyte*. Gegenüber den Vorstellungen von LINDERSTRÖM-LANG (vgl. C. 1926. II. 2398), der die Seifen als zu 100% dissoziierte Salze behandelt, weist Vf. darauf hin, daß eine Reihe von Gründen zur Annahme kolloidaler Struktur zwingen; es sind dies insbesondere die Erscheinungen der Ultrafiltration, der Wanderung, der Viscosität u. in gewisser Weise auch die Leitfähigkeit. — In einem Zusatz wird das Verhältnis der kolloidalen Micellen, z. B. von Seifenlsgg., zum Prinzip der Ionenstärke behandelt. Nach der Annahme, daß eine Micelle eine Reihe von Ladungen, z. B. 10, trägt, ergeben sich Folgerungen aus dieser Theorie, die den Erfahrungen widersprechen. Dieser Gegensatz ist aber ein scheinbarer; denn in einer Micelle sitzen die einzelnen Ladungen an verschiedenen Stellen, während sie sich in einem mehrwertigen Ion dicht beieinander befinden. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1636—40. Stanford, Univ. Cal.) KLEMM.

**B. Tütünnikow**, *Über die Fettbestimmung im Rohfett*. Zur Zerstörung der die Extraktion des Rohfettes aus dem Bindegewebe störenden Emulsion aus Fett, Eiweiß-



stoffen u. W. wird im allgemeinen die von GRÜN (Analyse der Fette u. Wachse 1925. 76) empfohlene Behandlung mit A. angewendet. Vf. versuchte zur Abkürzung der dadurch sehr verlängerten Analysendauer das Rohfett nach der für Ölsamen u. Lein- kuchen angewandten Methode (Einheitliche Unters.-Methoden für die Fettindustrie 1927. I. 1) zu behandeln. Es wurden 10 g Rohfett mit 15 g Gips u. 15 g Sand in einer Porzellanschale verrieben u. danach das Gemisch mit Ä. extrahiert. Nach 6 Stdn. war die Extraktion quantitativ. Die Resultate waren mit denen der ersten Methode ident. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino Shirowoje Djelo] 1928. Nr. 4. 14—15. Charkow.) RÖLL.

**Johannes Scheiber**, *Über die Bestimmung von Holzöl*. Reines Öl charakterisiert sich durch den Geruch, die Eisblumenbildg., die leichte Veränderlichkeit beim Erwärmen u. den hohen Brechungsindex. Für die Reinheitskontrolle kommen die unteren Grenzen des letzteren in Betracht. Die Prüfung kompliziert sich bei Stand- ölen u. Lackprodd. Der Isolierung des Holzöls u. Best. der Eläostearinsäure ist die Überführung des Holzöls in unl. Prodd., besonders unter Einw. von Jod, vorzuziehen. Auch wurde konz. HNO<sub>3</sub> als Holzölreagens vorgeschlagen, der sichere Nachweis wird jedoch bezweifelt. Für die annähernde quantitative Best. hat MARCUSSON die Ver- festigung mit kalt gesätt. J-CHCl<sub>3</sub>-Lsg. angewandt. Für die Lackunters. ist das Ver- halten des Holzöls in einer Reihe von Systemen zu SnCl<sub>4</sub> eingehend untersucht u. tabellar. niedergelegt worden. Es ergab sich, daß mit 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. SnCl<sub>4</sub>-Lsg. bei 18- bis 24-std. Einw. ausreichende Verfestigung erzielt wird; im entgegengesetzten Falle hilft Anreicherung mit bekannten Mengen Holzöl ab. (Farbe u. Lack 1928. 274. 286—87.) KÖNIG.

Isser Davidsohn, Lehrbuch der Seifenfabrikation. Berlin: Gebr. Borntraeger 1928. (XXIV, 731 S.) 4<sup>o</sup>. M. 36.—; geb. M. 39.—.

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

**K. S. Markley** und **W. T. Schreiber**, *Helianthus argophyllus*. *Wirtschaftliche Möglichkeiten, die durch seine Zusammensetzung angezeigt werden*. Diese Sonnenblumen- abart ist wenig untersucht worden. Die Analyse läßt erkennen, daß dieses Material sich nicht mit dem Holz in der Celluloseester-, Kunstseide- oder Papierindustrie ver- gleichen kann. Aber bei größerer Holzknappheit kann es sich mit Materialien wie Bagasse, Baumwollstengel usw., die alle als Quellen für Cellulose vorgeschlagen worden sind, messen. Die lufttrockene Substanz enthält etwa 7,87<sup>0</sup>/<sub>0</sub> W., 4,08<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Asche, 1,74<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Rohfett, 3,38<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Rohprotein, 40,50<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Rohfaser u. 42,43<sup>0</sup>/<sub>0</sub> N<sub>2</sub>-freien Extrakt. Von den nichtstickstoffhaltigen Bestandteilen sind 42,8<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Gesamtcellulose, 30,7<sup>0</sup>/<sub>0</sub> α-Cellulose, 12,33<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Lignin. (Ind. engin. Chem. 20. 636—37. Washington [D. C.], Bureau of Standards.) WILKE.

**Friedr. von Hössle**, *Alte Papiermühlen der hessischen Länder*. Forts. u. Schluß zu C. 1928. II. 117.) (Papierfabrikant 26. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 337—41. 351—58.) SÜVERN.

**L. Rys**, *Über das Bleichen von Sulfitzellstoff*. (Forts. u. Schluß zu C. 1928. I. 3129.) Die Vorteile des beschriebenen Verf. u. die Ausbeuten werden besprochen. Bei der Vor- u. Nachbleiche werden die α-Gehalte u. die Cu-Zahl im Gegenteil zur alkal. Behandlung geändert. Eine richtig durchgeführte Cl<sub>2</sub>-Wasservorbleiche bedingt keinesfalls eine Verschlechterung der Beschaffenheit des Stoffes, wie früher angenommen wurde. (Papierfabrikant 26. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 269—75. 288—89. Sandhübel, C.S.R.) SÜVERN.

**Erik Hägglund**, *Über die Bestimmung des Aufschlußgrades von Sulfitzellstoffen*. X. Mitt. *über die Chemie der Sulfitzellstoffkochung*. Aus Verss., deren Resultate in Tabellen u. Kurven zusammengestellt sind, ergibt sich, daß zwischen den Cl-Verbrauchs- zahlen nicht bleichfähiger Sulfitzellstoffe u. dem Ligningehalt, d. h. dem wahren Auf- schlußgrad derselben prakt. genommen völlige Proportionalität besteht. Zwischen den Permanganatzahlen u. dem Aufschlußgrad ist eine solche nur bei harten Stoffen vor- handen. Bei gleichen Kochungsbedingungen ist es möglich, genaue Beziehungen zwischen dem Aufschlußgrad u. den Festigkeitseigg. der Zellstoffe anzugeben. (Papier- fabrikant 26. Sonder-Nr. 88—92. Abo, Inst. für Holzchemie.) BRAUNS.

**H. Goldman**, *Die Trockenreinigung von Kunstseideweben*. Die verwendeten Lösungs- mm., die mechan. Behandlung u. das Spülen werden besprochen. Für Acetat-



seide wird eine Mischung von Eg. mit der gleichen Menge Glycerin oder besser Monochlorhydrin empfohlen. (Silk, Januar 1928. S. 53. Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 1928. 125—26.)

**Friedrich Stein**, *Das Verhalten der Kunstseide bei der Gewebebildung*. (Forts. von C. 1928. I. 2887.) (Kunstseide 10. 248—50. Krefeld.)

SÜVERN.

BRAUNS.

**Samuel S. Sadtler**, Springfield, Montgomery County und **Elbert C. Lathrop**, Philadelphia, Pennsylvan., *Behandeln von Naturseide durch Erweichen in einem Flüssigkeitsbade unter Zusatz von frischer Fl. zu dem teilweise erschöpften Bade nach Herausnehmen der ersten Portion der Seide, worauf eine solche Menge einer alkal. Lsg. zugesetzt wird, daß der pH-Wert der Lsg. so hoch ansteigt, daß weitere Rohseide darin erweicht werden kann*. (A. P. 1 671 786 vom 1/6. 1925, ausg. 29/5. 1928.) KAU.

**Ernst Sauer**, Schloß Kaibitz, Post Kastl b. Kemnath, Oberpfalz, *Herstellung von Celluloidüberzügen auf Druckzylindern*, 1. dad. gek., daß auf einem Druckzylinder das Celluloid oder eine ähnliche plast. M. in prägbarer Schicht mit glatter Oberfläche aufgebracht ist. — 2. dad. gek., daß man den Zylinder in einer die Überzugsschicht erweichenden M. so lange mittels Gegendruckzylinder oder auf einer glatten Platte walzt, bis er wieder glatt ist. (D. R. P. 461 761 Kl. 151 vom 25/8. 1927, ausg. 27/6. 1928.)

KAUSCH.

Prüfung von Kunstseide vereinbart von den auf Seite 3—4 aufgeführten Verbänden, Behörden usw. Eingetr. unter Nr. 330 B in d. Listo d. Reichsausschusses für Lieferbedingungen <Ral> beim Reichskuratorium für Wirtschaftlichkeit. R. K. W. Berlin: Buth-Verlag 1928. (9 S.) 16°. nn. —, 20 M.

## XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

**F. Schwors**, *Tieftemperaturverkokung*. Besprechung einiger für besondere Fälle geeigneten Verkokungsmethoden. (Chim. et Ind. 19. 583—88.)

BÖRNSTEIN.

**Feodoroff**, *Bilanz des Koksofengases der Bergwerke von Routhenkovo*. Die mit der Kohle von Routhenkovo erzielten Gasausbeuten, der Aufwand zur Heizung der Öfen usw. werden angegeben. Die angewandten Bestimmungsmethoden werden besprochen. (Chim. et Ind. 17 [1927]. 729—36.)

TYPKE.

**R. Lieske** und **E. Hofmann**, *Untersuchungen über die Mikrobiologie der Kohlen und ihrer natürlichen Lagerstätten*. I. Mitt. *Die Mikroflora der Braunkohlengruben*. Die Unters. einiger Braunkohlengruben in der Nähe von Köln ließ an der Braunkohle in ihren natürlichen Lagerstätten eine stark hemmende Wrkg. auf fast alle Pflanzen erkennen; als einzige auf der Braunkohle wachsende höhere Pflanze wurde der gemeine Huflattich (*Tussilago farfara*) beobachtet, daneben Fe-Bakterien (*Leptothrix ochracea*) in W.-Ansammlungen. Die Mikroflora an der Oberfläche liegender Braunkohle enthielt vorwiegend Fluorescenten u. einige sporenlose Pilze, daneben einen Mucor, eine Fusariumform, ein Verticillium u. Rosahefen. Die kompakte Braunkohle im Flözinnern ist nicht steril, es fanden sich fast immer Bakterien der Fluorescensgruppe, in zwei Fällen grampositive Bazillen mit abnormen Wuchsformen, aber keine anderen Bakterien u. keine Pilze. Die aus Braunkohle isolierten Mikroorganismen wuchsen auf reiner Kohle besser, als andere verbreitete Bakterien u. Pilze. (Brennstoff-Chem. 9. 174—78. Mülheim-Ruhr, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.)

BÖRNST.

**F. Foerster** und **A. Landgraf**, *Über die Steinkohlen des Plauenschen Grundes bei Dresden*. Durch Ermittlung u. Berücksichtigung der verschiedenen Formen des in der Kohle enthaltenen S wird die Best. des Reinkohlengehalts in den verschiedenen Flözen des Döhlener Beckens im Plauenschen Grunde korrigiert. Dabei ergibt sich die gleiche Zus. der Reinkohle in den Flözen unter sich u. mit den Zwickauer Kohlen; nämlich ein C-Geh. von 84%, entsprechend dem von BERGIUS gefundenen Grenzwert bei der freiwilligen Inkohlung von Cellulose oder Torf. Auch bei der Tieftemp.-Verkokung verhalten die Döhlener Kohlen sich den Zwickauer, oberschles. u. Saarkohlen analog; nur eine aschon- u. sulfatreiche Kohle zeigte geringere Teer- u. Phenolausbeute neben höheren Ergebnissen für Schwel-W. u. CO<sub>2</sub>, was auf oxydierende Wrkg. der Sulfate zurückgeführt wird. (Brennstoff-Chem. 9. 169—74. Dresden, Anorgan.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule.)

BÖRNSTEIN.

**H. Winter**, *Mikroskopische und chemische Untersuchungen an Streifenkohlen des Ruhrbezirks*. Die Verss. des Vf. ergeben, daß Mattkohle nicht immer mehr Ges.-H



u. disponiblen H enthält, als Glanzkohle u. daß das Verhältnis C: H in der Reinkohle bei allen sichtbaren Bestandteilen mit steigendem Alter der Kohle wächst. Als Vitrit empfiehlt er die gesamte Glanzkohle zu bezeichnen u. leitet die darin vorkommenden Strukturen von Einbettungen von Pflanzenresten in vorher kolloidal gelösten Huminstoffen u. deren Gerinnungsvorgängen ab. Die Entstehung des Fusits kann auch auf Entgasungsvorgängen (Schwelung, Verkohlung) beruhen, bei denen die Zersetzungstemp. durch Selbsterhitzung einzelner Stellen des Steinkohlentorflagers erreicht wurde. (Glückauf 64. 653—58. Bochum, Berggewerkschaftl. Laboratorium u. Bergschule.)

BÖRNSTEIN.

**Franz Fischer und Helmut Pichler**, *Über die Bildung gasförmiger und flüssiger Kohlenwasserstoffe bei der Einwirkung von Wasserdampf und bei der Einwirkung von Alkali auf Halbkoks bei erhöhtem Druck*. Vff. untersuchten die Einw. von W. auf teerfreien Halbkoks verschiedener Herkunft bei erhöhten Temp. u. Drucken, besonders im Hinblick auf den Umfang der W.-Zers. u. auf die Bldg. von H sowie von CH<sub>4</sub> u. seinen Homologen (neben CO<sub>2</sub>). Es wurden je 40 g verschiedener Sorten, durch 15-std. Vorerhitzung auf 520° entteerten, Halbkoks mit 5 ccm W. im druckfesten Autoklaven 3 Stdn. auf ca. 500° erhitzt u. dabei zwischen 0,3 u. 2,8 l eines Gasgemisches mit 16 bis 25% H<sub>2</sub>, 38—46% CH<sub>4</sub> u. Spuren von CH<sub>4</sub>-Homologen erhalten. Veränderung der W.-Menge zeigte in der Nähe des angegebenen Verhältnisse ein Maximum der Einw. Verlängerung der Einwirkungsdauer gab keine proportionale Vermehrung der W.-Umsetzung, aber Abnahme des H u. CH<sub>4</sub>-Zunahme. Die Reaktionsfähigkeit des Halbkokes erlitt eine mit der Einw.-Zeit vorschreitende Abnahme, die aber durch Zusatz von KOH aufgehoben wurde; das dabei mit zugesetzte W. wirkte auf vermehrte Bldg. von H, auf Kosten des CH<sub>4</sub>. Katalysatoren wie Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni etc. beeinflussten die Rk. nicht. Die Einw. der Alkalien ist im allgemeinen der Stärke ihrer Basizität entsprechend, bei Ca(OH)<sub>2</sub> u. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O gering; auch Alkalicarbonate u. -sulfide sind von geringer Wrkg. Bei einem Dauervers. mit der gleichen Halbkoks menge u. von Zeit zu Zeit erneuertem Zusatz von je 20 ccm 5-n. KOH — wegen der Neutralisation durch entstandenes CO<sub>2</sub> — zeigte sich eine unbegrenzt weitergehende Umsetzung des C unter wachsender H- u. abnehmender CH<sub>4</sub>-Bldg. Als im gleichen App. die doppelte Menge Halbkoks (40 g) mit der doppelten Menge von festem KOH (360 statt 180 g) 13 Stdn. auf 480° erhitzt wurde, was einen Druck von 265 at (statt 170 at) ergab, enthielt das Gas (25 l) neben 43,4% H u. 44,5% CH<sub>4</sub> eine Menge von 10,5% Homologe des CH<sub>4</sub> u. daneben waren 3—3,5 g flüssige KW-stoffe entstanden. (Brennstoff-Chem. 9. 200—06. Mülheim-Ruhr, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.) BÖRNSTEIN.

**F. Seidenschnur und E. Groh**, *Untersuchungen über mechanische und elektrische Teerabscheidung*. Vff. prüften unter sonst gleichen Bedingungen die Abscheidung der suspendierten Teerreste aus Braunkohlen-Generatorgas durch den Zentrifugalwäscher Pat. THEISEN mit Tropfenfänger einerseits u. durch ein Elektrofilter mit hochgespanntem Gleichstrom von etwa 47 000 V andererseits. Die Teerausbeuten waren in beiden Fällen prakt. gleich, der Teer beide Male von ausgezeichneter Beschaffenheit. Der Waschwirkungsgrad betrug beim Elektrofilter 99,4%, beim Theisenapp. bei Bespülung mit W. 95,3%. Bei der Wahl der Methode im Einzelfalle wird man demnach die Höhe des örtlichen Strompreises u. des Anschaffungspreises, der unter den herrschenden Verhältnissen bei der elektr. Anlage der wesentlich höhere ist, maßgebend sein lassen. (Brennstoff-Chem. 9. 188—93. Freiberg i. Sa.) BÖRNSTEIN.

**J. Gwosdz**, *Über verschiedene Möglichkeiten einer Steigerung der Vergasungsleistungen im Generator- und Wassergasbetriebe*. Die einzelnen, für die Leistungssteigerung der Gaserzeuger in Betracht kommenden Faktoren werden besprochen u. die Vorgänge in bestimmten neuen Konstruktionen, speziell in dem mit feinkörniger Braunkohle besetzten Hochdruckgenerator der I. G. Farbenindustrie A.-G. erläutert. (Brennstoff-Chem. 9. 184—88.)

BÖRNSTEIN.

**H. Brückner**, *Zur Kenntnis des Braunkohlenlagers von Hirschfelde*. (Braunkohle 27. 528—33. Dresden.)

BÖRNSTEIN.

**P. Rosin**, *Probleme der Braunkohlenschwelung*. Im Jahre 1926 wurden in Deutschland 1,52 Mill. t Rohbraunkohle, d. h. 1,1% der gesamten deutschen Förderung verschwelt u. daraus 181 000 t Teer neben 441 000 t Koks erzeugt; für 1928 ist eine Vermehrung auf 240 000 t Teer u. 700 000 t Koks, d. h. eine Steigerung der Schwelung um 60% zu erwarten, wobei die Produktion einer Anzahl neu erbauter Schwelöfen noch nicht berücksichtigt ist. Diese große Zunahme der Erzeugung läßt große Schwierig-



keiten im Absatze u. der Verwertung der Erzeugnisse voraussehen, die Vf. im einzelnen bespricht. (Brennstoff-Chem. 9. 182—84. Dresden.) BÖRNSTEIN.

**K. Hummel**, *Hessische Ölschieferlagerstätten*. Neben dem bekannten Ölschieferwerk von MESSEL finden sich kleinere Lagerstätten auch im nördlichen Odenwald u. im Vogelsberge. Die geolog. Verhältnisse u. einzelnen Lagerstätten werden beschrieben, sowie teilweise die Zus. u. die Schwelausbeuten der Ölschiefer angegeben. (Petroleum 23 [1927]. 1125—31.) ТУРКЕ.

**K. Luts**, *Die Anwendung der Schwimm- und Sinkmethode zur Isolierung der organischen Bestandteile des estländischen Brennschiefers*. Der sehr fein zerriebene Brennschiefer wird mit einer spezif. schweren Salzlg. ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - oder  $\text{CaCl}_2$ -Lsg.) gemischt u. zentrifugiert. Dann schwimmen die reineren organ. Bestandteile an der Oberfläche der Lsg. u. können abfiltriert werden, der mineral. Anteil sinkt zu Boden. So wird unter Aufwand sehr kurzer Zeit die organ. Substanz des Schiefers in einer Ausbeute von  $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$  des theoret. Wertes u. mit 3—7% Asche gewonnen. (Brennstoff-Chem. 9. 217—18. Koftla, Estland, Laboratorium des staatl. Ölwerkes.) BÖRNSTEIN.

**Leopold Singer**, *Die Crackdestillation in der Erdölindustrie*. Vf. bespricht unter Hinweis auf den steigenden, durch Dest. nicht mehr zu befriedigenden Bedarf an Benzin, in großen Zügen die histor. Entw. der Crackdest. von Erdölen unter spezieller Beschreibung der Verff. von BURTON (CLARK), CROSS, HOLMES-MANLEY u. von DUBBS. (Metallbörse 18. 901—02. 1014—15. 1071—72. Wien.) HERZOG.

**J. C. Morrell und D. J. Bergmann**, *Arbeitsweise einer kontinuierlichen Anlage zur Raffination von Destillaten*. Ein kontinuierliches Arbeitssystem besteht aus einer Zusammenstellung von Mischern, Absetzern u. Wascheinrichtungen, die besondere Anordnung hängt von der Behandlungsmethode ab. Jede Arbeitsstufe bei dem Verf. erfordert ein Misch- u. Absetzelement. Eine einfachere Anlage wird zuerst besprochen. Das Öldestillat wird zusammen mit der Säure durch einen Mischer gepumpt. Das Destillat u. der Säureschlamm fließen dann in den tieferen Teil des Säureabsetztanks. Der Überlauf geht in den unteren Teil des Waschtanks. Dieser Überlauf geht wiederum zum Plumbitmischer u. dann zum Plumbitabsetztank. Aus diesem Tank wird das Öldestillat ohne Waschung in den Vorratsbehälter genommen. Etwas kaust. Substanz scheidet sich am Boden des Vorratsbehälters aus u. wird von Zeit zu Zeit entfernt; sie schützt den Boden vor Säureangriff. Es ist auch festgestellt worden, daß etwas kaust. Substanz im Öl ein besseres Dest.-Prod. liefert. Nach der Dest. wird das Gasolin durch einen mit frischer kaust. Substanz beschickten Mischer geschickt u. gelangt in den Absetzwaschtank. Der Überlauf geht in den Gasolinvorratsbehälter. Dann folgt die Beschreibung einer Anlage mit einer Kapazität von 125 bbl. je Stde., wobei die Methode 2 der Behandlung von Crackdestillaten angewandt wird, u. für 100 barrels je Stde. nach Arbeitsmethode 3. Wegen der näheren Einzelheiten muß auf die Arbeit verwiesen werden. (Chem. metallurg. Engin. 35. 350—54. Riverside [Ill.], Universal Oil Products Co.) WILKE.

**Latimer D. Myers und Gebhard Stegeman**, *Bildung einer festen Lösung in Mischungen von Paraffinen*. Die Dest. von Paraffinwachsen zeigt, daß die Paraffine der verschiedenen Quellen alle sehr ähnliche Zus. haben u. daß die Unterschiede in den FF. von Handelsparaffinen auf den Unterschieden in ihrem Ölgeh. beruhen. Die Paraffinwaxe bilden feste Lsgg. Der F. der festen Lsgg. liegt zwischen den FF. der Komponenten. Wegen der festen Lsgg. besitzt Paraffin keinen scharfen F. Die Löslichkeit des Paraffins im Öl wächst bei Temp. um 10° unter dem F. des Wachses stark an. Die niedrigschmelzenden Mischungen sind in Öl leichter l. als die höherschmelzenden. Die Mischungen von hoch- u. niedrigschmelzenden Wachsen haben Löslichkeiten, die zwischen denen der Komponenten liegen. Das Anwachsen der Löslichkeit der Mischungen in Öl rund 10° unterhalb des F. ist ebenso charakterist., wie bei reinen Wachsen. Paraffin hält Öl in fester Lsg. zurück u. zwar bei Raumtemp. etwa 2%, dieser Betrag vermindert sich mit der Temp. u. ist bei der Temp. des Ausschwitzens sehr klein. Die Ggw. dieses kleinen Ölbeitrages in fester Lsg. gibt eine Erklärung für die Schwierigkeiten, denen man bei der Ölabtrennung aus den Paraffinen begegnet. (Ind. engin. Chem. 20. 638—41. Pittsburgh [Pa.], Univ.) WILKE.

**Rudolf Schnabel**, *Flammenlose Oberflächenverbrennung. Ihre Bedeutung für die Warmwirtschaft der chemischen Industrie*. Überblick über die physikal. u. techn. Grundlagen des Verf. der flammenlosen Oberflächenverbrennung, sowie ihre prakt. Anwendung. (Chem. Fabrik 1928. 320—21.) SIEBERT.



**N. T. Branche**, *Fundamentale Grundsätze beim Entwurf einer Gasbrennereinrichtung*. Einige Beispiele werden besprochen. (Chem. metallurg. Engin. 35. 357—60. Toledo [Ohio], Surface Combustion Co.)

**J. v. Meerscheidt-Hüllessem**, *Apparat zur Herstellung von Durchschnittsproben streubarer Materialien*. Der Hauptteil des App. ist eine viersseitige Pyramide mit quadrat. Basis aus glattem Blech, die auf allen vier Seiten mit Winkeln zur Regulierung der Richtung des herabströmenden Materials versehen ist. Die Aufgabe des Materials erfolgt auf einen Blechtrichter; dieser ruht auf einem auf vier Türmen stehenden Zylinder aus Eisenblech, in dem die Pyramide mittels eines Kreuzstückes aus Bandeisen angebracht ist. Mittels einer Einstellvorr. werden Trichterachse u. Pyramidenachse in Übereinstimmung gebracht. Zum Zentrieren des Trichters dient ein glatter Holzstab vom Durchmesser der unteren Trichteröffnung, der am unteren Ende eine kegelförmige Vertiefung besitzt, in die die Spitze der Pyramide einpaßt. Zur Herst. von Durchschnittsproben füllt man den Trichter mit dem streubaren Material (*Kohle* o. a.); darauf entfernt man den Holzstift, u. das Material rieselt gleichmäßig in vier Strömen an den Seiten der Pyramide herab in vier Behälter. Der Inhalt zweier gegenüberliegender Behälter wird verworfen u. der der beiden anderen von neuem auf den Trichter gegeben usw., bis eine zur Analyse ausreichende Menge erhalten wird. (Chem. Fabrik 1928. 357—58. Riga.)

SIEBERT.

**Maurizio Couture**, *Modifikation der Thomsonschen Mischung zur Bestimmung des Heizwertes fossiler Kohlen*. Durch Anwendung einer Mischung von 18 g  $\text{KClO}_3$ - $\text{KNO}_3$ -Gemisch, 1 g Kohle u. 1 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  wird eine regelmäßige Verbrennung u. eine optimale Geschwindigkeit (30—35 Sek.) erzielt. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo 1926. 1374—75. Florenz, R. Istituto Tecnico.) KRÜ.

**Walter Fuchs**, *Zur analytischen Charakteristik der Kohlen*. Vf. kommt zu einer weiteren analyt. Unterscheidungsreak. zwischen Braun- u. Steinkohlen, der Hydroxylzahl, indem er in wss. oder noch besser in alkoh. Lsg. mit KOH kurz kocht u. dann zurücktitriert. Aus den so mit den früher (C. 1928. I. 773) benutzten Kohlenproben angestellten Verss. schließt er, da die Resultate beim Arbeiten in der Wärme u. in der Kälte fast die gleichen sind, daß Huminsäure-Anhydride, falls überhaupt vorhanden, hier keine merkliche Rolle spielen, u. daß die Hydroxylzahl daher rührt, daß die Kohlen neben den in den jüngsten Arten vorhandenen  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppen noch weitere OH-Gruppen enthalten, die weniger sauer sind, aber unter bestimmten Bedingungen titriert werden können. Die Hydroxylzahl zeigt beim Übergang von jüngeren zu älteren Kohlen einen allmählichen Abfall. (Brennstoff-Chem. 9. 198—200. Mülheim-Ruhr, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.)

BÖRNSTEIN.

**F. W. Lane und John M. Devine**, *Neue qualitative Methode für den Nachweis von Schwefel in Erdöl und Erdöldestillaten*. Das Bur. of Mines schlägt folgende qualitative Prüfung auf S in Erdöl, Erdöldestillaten, auch anderen organ. Substanzen vor: In einem senkrecht festgeklammerten Reagenzrohr (Pyrexglas; 100-mal 11) wird ein frischer Na-Würfel (ca. 6 cmm) geschmolzen, bis etwa 15 mm Na-Dampf über der Schmelze liegen. Nach Entfernen des Brenners werden sofort 5, bei voraussichtlich  $< 0,1\%$  S 10 Tropfen der Analysesubstanz in den Dampf fallen gelassen. Der untere Teil des Probierrohres wird allmählich bis zur Rotglut erhitzt u. nach dem Erkalten in einem Mörser zerstoßen. Nach vorsichtiger, bis zum Aufhören der Rk. tropfenweiser Zugabe von 10 ccm W., Filtrieren u. Nachwaschen des Rückstandes sollen 10 ccm Filtrat erhalten werden. Davon wird die Hälfte in ein Reagenzrohr ohne Benetzung des oberen Randes übergeführt, mit HCl (1,19) gerade angesäuert u. gelinde gekocht, während ein gut mit Pb-Acetatlg. getränktes, doppelt gefaltetes Filtrierpapier auf dem zu einer Rille ausgebörselten Rande liegt. Die Rille verhütet ein Hinunterlaufen der Pb-Acetatlg., da ein dann entstehender PbS-Nd. bei geringem S-Geh. leicht übersehen wird. Ein brauner bis schwarzer Fleck auf dem Filtrierpapier zeigt S an. — Die Methode läßt bis zu  $0,02\%$  S erkennen, während die Nitroprussidnatriumprobe unterhalb  $0,6\%$  S in Erdöl unzuverlässig ist. (National Petrol. News 19 [1927.] 53. 55—57. Cleveland, Ohio; Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 35. 149—50.) RIETZ.

**S. Gasiorowski und S. Pilat**, *Untersuchungen über die sogenannte Teerzahl der Schmieröle*. Die Best. der Teerzahl beruht auf dem Ausschütteln des Öles mit Schwefelsäure u. Ablesen der absorbierten Säuremenge durch die gebildete Teerschicht asphaltartiger Körper. Diese Bestimmungsart ergibt ungenaue Werte. Trotzdem wurden die Unterss. durchgeführt, um aus ihrer Größe auf die prakt. Verwendbarkeit der Öle schließen zu können. Doch gibt es keine Beziehung zwischen der Teerzahl u. der



Qualität der Zylinderöle. Auch gibt sie keinen Fingerzeig dafür, welche Zylinderöle das Rohöl liefern kann. (Przemysl Chemiczny 12. 235—39. Lemberg, Techn. Hochschule.) WEINREB.

**Aktiengesellschaft für Brennstoffvergasung**, Berlin (Erfinder: **Otto Hubmann**, Frankfurt a. M.), *Schwelverfahren*. Verf. zum Betrieb des Schwelverf. nach D. R. P. 460 012, 1. dad. gek., daß die Regelung u. Einstellung des Betriebes erfolgt: a) durch Änderung des Trocknungsgrades der zur Schwelvorr. gelangenden Kohle oder /u. b) durch Änderung der Menge, Zus. u. Temp. des in den Schwelprozeß neu eingeführten brennbaren Gases oder /u. c) durch Zurückführung veränderlicher Mengen von Gasen aus der Schwelung oder von Abgasen oder Dämpfen aus der Trocknung in den Schwelprozeß. 3 weitere Ansprüche betreffen Ausführungsformen des Verf. (D. R. P. 460 695 Kl. 10 a vom 20/1. 1924, ausg. 2/6. 1928. Zus. zu D. R. P. 460 012; C. 1928. II. 120.) KAUSCH.

**Chemisch-Technische Gesellschaft m. b. H.**, Duisburg, *Schwelofen*, 1. Vorr. nach D. R. P. 460 085, dad. gek., daß das behandelte Gut dem Rundzellenofen von innen zugeführt u. aus demselben von innen ausgetragen wird. — 2. Verf. zum Trocknen oder Verschwelen bzw. zum Trocknen u. Verschwelen unter Benutzung der Vorr. nach D. R. P. 460 085 u. nach 1., dad. gek., daß das Material in Schichten von verschiedenen Stärken in den Rundzellen behandelt wird. — 2 weitere Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen des Verf. (D. R. P. 460 862 Kl. 10 a vom 16/6. 1925, ausg. 6/6. 1928. Zus. zu D. R. P. 460 085; C. 1928. II. 120.) KAUSCH.

**Chemisch-Technische Gesellschaft m. b. H.**, Duisburg, *Schwelofen* nach D. R. P. 460 085, 1. dad. gek., daß die übereinanderliegenden ringförmigen Schwelzellen aus Segmenten von feuerbeständigem Material zusammengesetzt sind. Drei weitere Ansprüche betreffen Ausführungsformen des Schwelofens. (D. R. P. 460 863 Kl. 10 a vom 1/7. 1925, ausg. 6/6. 1928. Zus. zu D. R. P. 460 085; C. 1928. II. 120.) KAUSCH.

**Charles W. Andrews**, Duluth, Minnesota, *Carburisiertes Wassergas*. Man erzeugt ein Gemisch von carburiertem Wasser- u. Kohlendgas, indem man Koks aus Kohle, Teer u. NH<sub>3</sub> herstellt u. den Koks verwendet, zur Herst. von Wassergas, das gegebenenfalls noch carburiert wird. (A. P. 1 672 109 vom 3/4. 1922, ausg. 5/6. 1928.) KAUSCH.

**George Hamilton-Grapes**, Murrumbena, Victoria, Austral., *Carburierung von Kohlenwasserstoffen*. Man zieht die feuchten Brennstoffteilchen aus einem carburierten Gemisch von KW-stoffbrennstoff oder -gemischen durch einen Trennapparat heraus. (Aust. P. 8170/1927 vom 7/7. 1927, ausg. 20/12. 1927.) KAUSCH.

**Henry D. Ryan**, Denver, Colorado, *Behandlung von bituminösem Schiefer zwecks Gewinnung von zu vercrackenden Schwerölen*. Die Schiefer werden gemahlen u. gleichzeitig digeriert mit einem KW-stofföl bei einer Temp., die hinreicht, das Bitumen zu verflüssigen, worauf die Feststoffe von der Fl. getrennt werden. (A. P. 1 672 231 vom 2/2. 1920, ausg. 5/6. 1928.) KAUSCH.

**Paul Vérola**, Frankreich, *Ausziehen von Petroleum und Bitumen aus Gesteinen oder Sand mit Hilfe einer Fl.*, deren D. zwischen der der Gesteine oder Sande u. der des Petroleums oder des Bitumens liegt (CaCl<sub>2</sub>-Lsg.), bei einer Temp., die höher ist als die, bei der die zu extrahierenden Stoffe fl. sind. (F. P. 637 619 vom 13/11. 1926, ausg. 4/5. 1928.) KAUSCH.

**Hermanus Johannes Jansen**, Schiedam, Holl., *Destillation und Cracken von Kohlenwasserstoffölen*. Man läßt die KW-stoffe in einem breiten u. wagerechten Strom durch eine geschmolzene M. strömen, die aus Pb u. oben aus ZnCl<sub>2</sub> besteht, u. auf Cracktemp. erhitzt ist. (A. P. 1 672 459 vom 13/7. 1925, ausg. 5/6. 1928. E. Prior. 18/7. 1924.) KAUSCH.

**Earl R. Hamilton**, Pekin, Indiana, *Apparat zur Behandlung von Kohlenwasserstoffen durch Hitze*. Der App. besteht aus einem äußeren Behälter, in dem ein innerer Behälter durch einen Zwischenraum getrennt davon angeordnet ist. Der Boden der Innengefäße besitzt ein Teilglied, das mit dem Boden des Außengefäßes durch einen Flüssigkeitsverschluß dicht verbunden ist. Letzterer enthält eine schmelzbare Substanz von höherer D., die nicht mit der in dem App. zu behandelnden mischbar ist (A. P. 1 671 423 vom 17/11. 1924, ausg. 29/5. 1928.) KAUSCH.

**Texas Co.**, New York, übert. von: **Joseph R. Neller**, Pullman, Wash. un **George M. Vance**, Tulsa, Oklahoma, *Raffinieren von Öl mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Entfernen des Schlammes von dem Öl, Behandeln des letzteren mit Alkali, Abscheiden der Reaktions-*



prodd. u. Behandeln mit einer verhältnismäßig geringen Menge von alkoh. Alkali. (A. P. 1 672 621 vom 30/4. 1923, ausg. 5/6. 1928.) KAUSCH.

## XXI. Leder; Gerbstoffe.

**Arthur W. Thomas und Margaret W. Kelly**, *Aluminiumfixierung durch die Hautsubstanz*. Wird die Hautsubstanz mit Lsg. von Al-Sulfat oder -Chlorid behandelt u. dann mit W. gewaschen, so wird prakt. das gesamte anhaftende Al-Salz damit wieder entfernt. Erhöht man aber den  $p_H$ -Wert der Lsgg., so findet eine nicht reversible Fixierung des Al statt, die mit dem  $p_H$ -Wert steigt. Während größere Al-Fixierung in den Chloridlsgg. bis zu  $p_H = 3,65$  stattfindet, übertrifft das Sulfat jenseits dieses Punktes die Wrkg. als Gerbmittel, da es bas. gemacht werden kann, ohne Ausfällung von wasserhaltigem Aluminiumoxyd. Der maximale Betrag der Al-Fixierung lag bei 3,5 g (als  $Al_2O_3$ ) auf 100 g Hautsubstanz. Bei 0,2-n. ist eine optimale Al-Salzkonz., ober- oder unterhalb der sich die Fixierung vermindert. Die Zeit, die zur vollständigen Gerbung notwendig ist, beträgt nur ein paar Stdn. NaCl u.  $Na_2SO_4$  vermindern den aufgenommenen Betrag an Al-Salzen durch die Hautsubstanz, wobei die Wrkg. des ersteren Salzes geringer, die des letzteren stärker ist. (Ind. engin. Chem. 20. 628—32. New York [N. Y.], Columbia Univ.) WILKE.

**Arthur W. Thomas und Margaret W. Kelly**, *Eisenfixierung durch die Hautsubstanz*. Fe wird in Lsgg. von n. Ferrisulfat nicht reversibel fixiert. Eine Erhöhung der Basizität bewirkt jedoch eine erhöhte Fe-Fixierung. Die Gerbwrg. ist sehr schnell. NaCl vermindert den fixierten Fe-Betrag, während  $Na_2SO_4$  hingegen eine weniger hemmende Wrkg. zeigt u. in Lsgg. von n. Ferrisalzen wird sogar die Fixierung bei Ggw. kleiner Mengen dieses Salzes erhöht. So ruft also  $Na_2SO_4$  beim Fe-Gerben andere Wrgg. hervor wie beim Cr- u. Al-Gerben. (Ind. engin. Chem. 20. 632—34. New York [N. Y.], Columbia Univ.) WILKE.

**D. Burton und H. Charlton**, *Chromgerbung*. XVIII. *Analytische Daten für Leder, speziell Chromleder*. (XVII. vgl. C. 1923. IV. 862.) Bei der Analyse von Chromleder sollte die Summe von Feuchtigkeit, Fett, Hautsubstanz, Wasserlöslichem u. Asche etwas weniger als 100 betragen. Wie Vff. an 13 Analysen verschiedener schwerer Chromleder nachweisen, schwankt der Wert stark, bei den untersuchten Ledern von 87,1 bis 102,4. Diese Unregelmäßigkeit muß auf die Ungenauigkeit der Bestimmungsmethoden zurückgeführt werden. — Bei der Fettbest. mit PAe. wird nach MC LAUGHLIN u. THEIS (C. 1926. I. 286) das tier. Hautfett nicht quantitativ bestimmt, was zu maximalen Differenzen von 1,5% führen kann. Nach STIASNY u. RIESS (C. 1926. I. 1066) sollen die sulfurierten Anteile eines sulfurierten Öls mit PAe. nicht mitbestimmt werden. Vff. zeigen jedoch experimentell, daß die sulfurierten Anteile eines Öls in PAe. zwar schwer l., jedoch bei Soxhletextraktion von der Analyse erfaßt werden. Neutrale Alkaliseifen u. Wollfettseifen sind nicht vollständig in PAe. l. (AUERBACH, C. 1925. II. 699). Die geringeren Werte, die bei der Fettbest. im Leder nach dem Trocknen gefunden werden, glauben Vff. nach ihren Befunden eher einem Wasserverlust als einer Oxydation des Fettes zuschreiben zu müssen. Vff. stellen fest, daß Harz nur zu 83% durch PAe. aus dem Leder extrahiert wird. Außerdem wird die Fettbest. manchmal durch Mitbest. eines Teils des S im Chromleder beeinflusst. — Bei der Best. des Wasserlöslichen werden nach HUDSON nicht alle Neutralsalze erhalten. — Bei der Best. der Hautsubstanz beeinflusst die Chromierung der Haut die Kjeldahlbest. nach den Befunden der Vff. nicht. Dagegen scheint das im Chromleder vorhandene Fett die Kjeldahlbest. zu beeinflussen. — Vff. beschreiben zum Schluß eine Methode zur Best. des spezif. Gewichts von Chromleder. (Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists 12. 210 bis 216. Bolton, Labor. Walker a. Sons Ltd. Rose Hill Tannery.) STATHER.

**Finì G. A. Enna**, *Einige Beobachtungen über die Beziehungen zwischen Analyse und Eigenschaften sulfurierter Öle*. Vf. bespricht einleitend die Entw. der Verwendung sulfurierter Öle u. behandelt dann die unterschiedliche Zus. verschiedener Öle u. Trane unter Hinweis auf den geringen Wert der Jodzahl bei der Beurteilung von Tranen. Weiter erläutert er die fettenden u. gerbenden Eigg. der Fette u. Öle sowie ihre teilweise Neigung zur Bldg. von Ausschlügen auf Leder. Es folgt eine Besprechung des Einflusses der Sulfurierung auf die fettenden u. gerbenden Eigg. der Öle u. Trane. Zur Beurteilung dieser Eigg. genügt die Best. der Gesamtfettsubstanz, der Asche, des Unverseifbaren u. des W. als Differenz der Summe dieser von 100. Zum Schluß gibt Vf. hauptsächlich auf den Unterss. von STIASNY u. RIESS (C. 1926. I. 1066) basierende



Arbeitsvorschriften zur Best. der Gesamtfettsubstanz, des Unverseifbaren, der Ascho, der Acidität, der Gesamt-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der anorgan. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. der organ. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists 12. 204—10.) STATHER.

**Wilhelm Schindler**, *Einige Probleme des Fettlickerns*. Vf. behandelt als Grundprobleme des Fettlickerns die physikal. Eig. der Lickeremulsionen, die Eig. u. Beurteilung der Emulgatoren bzw. Emulsionsöle u. die Einw. der Lickeremulsionen auf Leder. — Für die Beständigkeit einer Emulsion ist die elektr. Ladung der Tröpfchen, die Potentialdifferenz an der Grenzfläche zwischen disperser Phase u. Dispersionsmittel u. die elektrolyt. Leitfähigkeit des Dispersionsmittels von besonderer Bedeutung. Durch Elektrolytzusätze wird die Beständigkeit beeinflußt. Ebenso spielt die Zähigkeit des Dispersionsmittels u. des Grenzflächenhäutchens eine Rolle. Vf. konnte an einigen Lsgg. ledertech. Emulgatoren (Türkischrotöl, sulfurierter Tran) Strukturviscosität feststellen u. zwar hauptsächlich im pH-Bereich 7,5—9,5. — Die in der Lederindustrie meist als Emulgatoren benutzten sulfurierten Öle besitzen trotz analyt. gleicher Zus. eine besondere Individualität. Diese ist zweifellos auf einen verschiedenartigen Reaktionsverlauf bei der Einw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf die Öle zurückzuführen. Vf. erörtert zuerst die theoret. Möglichkeiten der Art der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Einw. auf Öle u. beschreibt weiter Vers., sulfurierte Öle in einzelne Bestandteile zu fraktionieren. Es konnten einmal Substanzgemische erhalten werden, die wegen ihres neutralen Charakters als Emulgatoren nicht in Betracht kommen, dagegen infolge ihrer hohen Viscosität eine gute „schmierende“ Wrkg. besitzen. Eine andere Fraktion bestand vorwiegend aus freien Fettsäuren u. Oxyfettsäuren, die als Emulgatoren erst bei einem pH über 8 in Betracht kommen u. infolge ihrer Dünnfl. u. leichten Erstarrung kaum eine größere Schmierwrkg. besitzen dürften. Eine dritte Fraktion enthielt den Emulgator neben Oxyfettsäurederiv. u. oxydierten Fetten. Aus der Größe dieser Fraktion u. ihrem Geh. an SO<sub>2</sub> kann man auf die Emulgatoreigg. der sulfurierten Öle schließen. Das Mengenverhältnis zwischen Neutralfett, freien Fettsäuren u. Emulgatorfraktion ist bei verschiedenen Handelsprodd. sulfurierter Öle stark verschieden. — Verd. Lsgg. sulfurierter Öle zeigen sehr verschiedene pH-Werte. Um sie auf den gleichen pH-Wert zu bringen (für die Beständigkeit der Emulsionen bestehen optimale pH-Werte) sind verschiedene Alkalimengen nötig. — Zur Best. der Fettaufnahme aus Emulsionen durch Chromleder wurden Lederstücke von 20 g mit den verschiedenen Lickern behandelt u. im gebrauchten Licker die zurückgebliebene Fettmenge durch Ausschütteln mit Trichloräthylbenz. nach HCl-Zusatz bestimmt. 1. Marseillerseife: die Aufnahme der Seife ist von der Temp. u. der Verdünnung weitgehend abhängig. Die Aufnahmegeschwindigkeit ist bei den verschiedenen Temp. u. Verdünnungen anfänglich immer größer als nach etwa 10 Min. Ein Gleichgewicht wird anscheinend nicht erreicht. 2. Emulsionen von Mineralöl in Seifenlsg.: in der entsprechenden Zeit wird mehr Fett aufgenommen als aus reiner Seifenlsg., doch handelt es sich nicht um eine vorwiegende Aufnahme von Mineralöl, denn wie aus den Säurezahlen zu ersehen, ist das Verhältnis Fettsäure zu Mineralöl im Lickerrückstand nur wenig gegenüber dem ursprünglichen Licker verändert. Der Einfluß der Verdünnung ist geringer als bei reiner Seifenlsg. 3. Türkischrotöllsg.: das Fett wird unter sämtlichen Bedingungen rascher u. vollkommener aufgenommen als aus Seifenlsgg. u. Mineralöl-Seifenemulsionen. Es scheint ein Gleichgewichtszustand nahe der vollständigen Erschöpfung des Lickers erreicht zu werden. Der Temp.-Einfluß ist weniger ausgeprägt. 4. Sulfurierter Tran: die Fettaufnahme erfolgt etwas langsamer u. unvollkommener als aus Türkischrotöllsgg. pH-Erhöhung bedingt Verminderung der Fettaufnahme. 5. Emulsionen von sulfuriertem Tran-Mineralöl: es ist eine Steigerung der Aufnahmegeschwindigkeit zu konstatieren. pH-Erhöhung verzögert die Fettaufnahme. Temp. u. Verdünnung beeinflussen die Fettaufnahme. — Vf. zieht aus seiner Arbeit folgende Schlüsse: Die Tropfengröße ist für die Beständigkeit von Emulsionen u. für die Fettaufnahme aus diesen von Bedeutung. Die Beständigkeit der Emulsionen sinkt bei Tropfenvergrößerung, während die Aufnahmegeschwindigkeit steigt. Erhöhung der Temp. erhöht die Fettaufnahme, vermindert aber meist die Beständigkeit. Das Optimum der Fettaufnahme wird bei hohen Konz. erreicht, während die Beständigkeit in verdünnten Lsgg. größer ist. (Collegium 1928. 241—74. Rannersdorf, Labor. der Wiener Lederindustrie A.-G.) STATHER.